

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE SAÏDA - D<sup>r</sup> MOULAY TAHAR**



**FACULTE DES SCIENCES  
Département de Chimie**

## **MEMOIRE**

Présenté par :

**Randa ATIG**

*En vue de l'obtention du*  
**Diplôme de Master en Chimie**

**Spécialité : Chimie Inorganique**

### *Thème*

**Etude de la performance des biomatériaux dans l'élimination  
des polluants organiques en milieux aqueux**

Soutenu le 16/09/2021, devant le jury composé de :

<b>Présidente</b>	D <sup>r</sup> Fatiha ZAOUI	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
<b>Encadrant</b>	D <sup>r</sup> Fatima Zohra CHOUMANE	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
<b>Examinatrice</b>	P <sup>r</sup> Amina RAMDANI	<i>Professeur</i>	<i>Université de Saida</i>

**Année universitaire 2020 / 2021**

## ***Remerciements***

Avant tout, je dois remercier **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie minérale du Département de chimie de l'université *Dr. Tahar Moulay SAIDA*

Tous d'abord je tiens à remercier mon directeur de thèse **Dr Fatima Zohra CHOUMANE**, enseignante chercheur à l'université de SAIDA, et je lui exprime toute ma reconnaissance pour son soutien et pour m'avoir offert le meilleur encadrement souhaité.

Je tiens à remercier aussi l'ensemble **des membres de jury Dr Zaoui F et Pr Ramdani A** pour l'honneur et le plaisir qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie le chef de département de chimie et de Génie des procédés et toute l'équipe du laboratoire de l'université .

J'aimerais réserver les derniers mots de remerciements à ma famille et tous mes proches pour leurs soutiens permanents et tous ce qu'ils ont fait pour moi.

***Randa ATIG***



# Dédicace

À MON PÈRE

À MA MÈRE

À MA SŒUR ET MES FRÈRES

À MON MEILLEUR AMI MOGHRAM

À TOUS MES AMIS (ES)

À TOUS MES PROFESSEURS

<i>SOMMAIRE</i>	
<b>Liste des abréviations</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre 1 Les Colorants</b>	
<b>I. Les colorants</b>	2
I.1. Origine des colorants	2
I.2. Définition	2
I.3. Classification des colorants	2
I.3.1. Classification technique	2
a. Les colorants naturels	3
b. Les colorants synthétiques	3
I.3.2. La classification technologique	3
I.3.3. Selon la structure chimique	3
a. Les Colorant azoïque	4
b. Les colorants anthraquinoniques	4
c. Les colorants indigoides	4
d. Les colorants xanthènes	4
e. Les colorants phtalocynines	5
f. Les colorants nitrés et nitrosés	5
I.3.4. Classification tinctoriale	5
a. Les colorants à mordant	5
b. Les colorants acides ou anioniques	6
c. Les colorants basiques ou cationiques	6
d. Les pigments	6
e. Les colorants de cuve	6
f. Les colorants dispersés	6
I.4. Application des colorants	6
I.5. Aspect toxicologique et impact environnemental	6
I.5.1. Toxicité sur la santé humaine	7
I.5.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels	7
I.5.3. Impacts Environnementaux	8
I.6. Normes et réglementation	8
I.7. Traitement des colorants	9
I.7.1. Méthodes physiques	9
a. L'adsorption	9
b. Les techniques membranaires	10
I.7.2. Méthodes chimiques	10
a. Les techniques d'oxydation chimiques	10
b. Coagulation/floculation	10
I.7.3. Méthodes biologiques	11
a. Traitement aérobie	11

b. Traitement anaérobie	11
<b>Chapitre II Adsorption</b>	
<b>II. Adsorption</b>	12
II.1. Historique	12
II.2. Définition	12
II.3. Paramètres affectant l'adsorption	13
a. L'adsorbant	13
b. L'adsorbat	13
c. Facteurs liés aux conditions opératoires	13
II.4. Les conditions opératoires	14
II.5. Type d'adsorption	14
II.5.1 Adsorption physique (physisorption)	14
II.5.2. Adsorption chimique (chimisorption)	15
II.6. La différence entre les deux types d'adsorption	15
II.7. Mécanisme d'adsorption	16
II.8. Les différents adsorbants	17
II.8.1. Adsorbants minéraux	17
a. Le charbon actif	17
a.1. La carbonisation	17
a.2. L'activation	18
a.3. La structure des charbons actifs	19
b. L'argile	20
c. La zéolithe	20
d. L'alumine activée	20
e. Le gel de silice	20
II.8.2. Les Bio adsorbants	21
II.9. Les modèles d'adsorption	21
II.9.1. Modèle de Langmuir	21
II.9.2. Modèle de Freundlich	22
II.10. Les isothermes d'adsorption	23
II.11. Les différents types d'isothermes	24
II.12. La cinétique d'adsorption	25
II.12.1. Cinétique du pseudo premier ordre	25
II.12.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre	26
II.13. Application de l'adsorption	26
II.14. Les noyaux des dattes	27
II.15. Définition du noyau des dattes	27
II.16. Caractérisation physico-chimique et biochimique des noyaux	28
II.17. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) des ND	28
<b>Chapitre III Application à l'élimination du colorant par les NDB et NDC</b>	
<b>III. Application à l'élimination du colorant par les NDB et NDC</b>	30
III.1. Introduction	30
III.2. Préparation de l'adsorbant choisis « noyaux des dattes »	30
III.3. Le colorant vert de malachite	30

III.3.1. Définition	30
III.3.2. Propriétés physiques et chimiques du colorant	31
III.4. Protocole de dosage	31
III.4.1. Détermination de la longueur d'onde maximale	31
III.4.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	32
III.5. L'effet de différents paramètres sur l'adsorption du colorant vm	33
III.5.1. Cinétique d'adsorption	33
III.5.2. Validation des modèles cinétiques	35
a. Le modèle du <i>pseudo premier</i>	35
b. Le modèle du <i>pseudo second ordre</i>	36
III.5.3. Influence des conditions opératoires sur les cinétiques d'adsorption	38
a. Effet de la masse	38
b. Effet du pH initial	39
c. Effet de la température	41
c.1. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption des colorants sur les matériaux NDB et NDC	42
d. Effet de la concentration	44
d.1. Isothermes d'adsorption	46
d.2. Détermination des isothermes d'adsorption	46
d.3. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	47
e. Etude du rapport solide-solution	50
III.6. Conclusion	51
Conclusion générale	52
Références bibliographiques	54

# La liste des abréviations

---

<b>NDB</b>	Noyaux des dattes bruts
<b>NDC</b>	Noyaux des dattes calcinés
<b>ND</b>	Noyaux des Dattes
<b>VM</b>	Vert de Malachite
<b>pH</b>	potentiel d'hydrogène
<b>T</b>	Température
<b>m</b>	Masse
<b>C</b>	Concentration
<b>R(%)</b>	Rendement
<b>IRTF</b>	InfraRouge à Transformée de Fourier
<b>MEB</b>	Microscope Electronique à Balayage
<b>MET</b>	Microscope Electronique à transmission

---

## LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
<b>Figure 1</b>	Formule chimique d'azoïque	4
<b>Figure 2</b>	Formule chimique de l'antraquinone.	4
<b>Figure 3</b>	Formule chimique d'indigoïde	4
<b>Figure 4</b>	Formule chimique de xanthene	5
<b>Figure 5</b>	formule chimique de phtalocynines	5
<b>Figure 6</b>	formule chimique des colorants nitrés	5
<b>Figure 7</b>	Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	13
<b>Figure 8</b>	Présentation schématique de l'adsorption physique	14
<b>Figure 9</b>	Présentation schématique de l'adsorption chimique	15
<b>Figure 10</b>	Schéma expliquant le phénomène d'adsorption	16
<b>Figure 11</b>	Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif	19
<b>Figure 12</b>	Une feuille de graphène	19
<b>Figure 13</b>	Représentation schématique des microstructures du charbon actif	20
<b>Figure 14</b>	Classification de Giles et all	24
<b>Figure 15</b>	Coupe longitudinale d'un noyau de datte.	28
<b>Figure 16</b>	Spectre infrarouge des noyaux de dattes de Feggous (ND)	29
<b>Figure 17</b>	Structure du vert de malachite	30
<b>Figure 18</b>	propriétés acido-basiques de vert de malachite	31
<b>Figure 19</b>	Spectre visible d'une solution de colorant	32
<b>Figure 20</b>	La courbe d'étalonnage du colorant vert de malachite	33

<b>Figure 21</b>	Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant vert de malachite par les matériaux NDB-NDC	34
<b>Figure22</b>	Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption du vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC	36
<b>Figure23</b>	Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de Vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC	37
<b>Figure24</b>	Influence de la masse sur l'adsorption du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC	38
<b>Figure25</b>	Influence de la masse sur le rendement d'élimination du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC	39
<b>Figure26</b>	Influence du pH sur l'adsorption du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC	40
<b>Figure27</b>	Influence du pH sur le rendement d'élimination du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC	40
<b>Figure 28</b>	Influence de la température sur l'adsorption du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC	41
<b>Figure29</b>	Influence de la température sur le rendement d'élimination du colorant Vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC	41
<b>Figure30</b>	Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du Vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC	43
<b>Figure31</b>	Influence de la concentration sur l'adsorption du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC	45
<b>Figure32</b>	Influence de la concentration sur le rendement d'élimination du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC	45
<b>Figure33</b>	Isotherme d'adsorption du colorant VM par les NDB	46
<b>Figure 34</b>	Isotherme d'adsorption du colorant VM par les NDC	47
<b>Figure35</b>	Application du modèle de Freundlich dans l'élimination du colorant VM par les NDB	47

<b>Figure36</b>	Application du modèle de Langmuir dans l'élimination du colorant VM par les NDB	48
<b>Figure37</b>	Application du modèle de Freundlich dans l'élimination du colorant VM par les NDC	48
<b>Figure38</b>	Application du modèle de Langmuir dans l'élimination du colorant VM par les NDC	49
<b>Figure 39</b>	variation du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC	51

## LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
Tableau 1	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles	9
Tableau 2	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	16
Tableau 3	Inventaire variétal (cultivar) dans les trois régions phoenicicoles d'Algérie	27
Tableau 4	Composition chimique des noyaux des dattes de Feggous.	28
Tableau 5	Bandes caractéristiques du spectre infrarouge de ND	29
<u>Tableau 6</u>	Les rendements (%) et les valeurs des quantités fixées ( $q_t$ ) du colorant vert de malachite à l'équilibre par les matériaux (NDB et NDC) en (mg/g),	35
<u>Tableau 7</u>	Les valeurs du temps de contact d'adsorption du colorant vert de malachite à l'équilibre par les matériaux (NDB et NDC) en (mg/g),	35
Tableau 8	Constantes des vitesses du pseudo premier ordre,	37
Tableau 9	Constantes des vitesses du pseudo second ordre,	37
Tableau.10	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant vert de malachite sur les NDB et NDC	44
Tableau 11	Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption du colorant vert de malachite sur les NDB et NDC	44
Tableau 12	Constantes des deux isothermes d'adsorption du colorant VM par les NDB et NDC	49
Tableau 13	Influence du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant VM par les NDB	50
Tableau 14	Influence du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant VM par les NDC	50

# **Introduction générale**

---

## *Introduction générale*

Avec l'essor et le développement du secteur industriel, le problème de la pollution reste le sujet d'intérêt de nombreux scientifiques puisque il touche plusieurs secteurs vitaux. La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielles (métaux lourds, colorants, phénols, etc.), ou agricole (pesticides, engrais) touche les eaux de surfaces (océans, rivières, lacs) et les eaux souterraines, ce qui entraîne une dégradation de la qualité de l'eau[1].

Divers traitements physico-chimiques sont couramment utilisés pour réduire la pollution par ces colorants (coagulation/floculation, précipitation, adsorption, etc.).

L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve des applications dans plusieurs domaines (épuration, dépollution, etc.). Ces dernières années, les biosorbants sont de nouveaux adsorbants développés dans la protection de l'environnement. Ils sont abondants, moins coûteux et permettent une très bonne élimination des polluants organiques[2].

Plusieurs travaux de recherches ont été consacrés à la valorisation des noyaux de dattes sous forme : charbon actif, supplément en alimentation de bétail, préparation de l'acide citrique, etc[1].

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude consiste à la valorisation des noyaux des dattes à l'état brut et calciné en l'utilisant comme adsorbant pour éliminer le colorant vert de malachite en solution aqueuse.

Ce mémoire est agencé entre deux grandes parties, une partie théorique et une autre pratique, comportant au total trois chapitres.

Le premier chapitre porte sur quelques généralités sur les colorants, alors que le second est dédié à l'adsorption, où on y trouve les différents types d'isothermes d'adsorption, les modèles appliquées, l'aspect thermodynamique de l'adsorption, ainsi que sur les noyaux des dattes utilisé comme biosorbant.

Le dernier chapitre est consacré à la partie expérimentale, ce chapitre rassemble les résultats expérimentaux de l'application des noyaux des dattes dans l'élimination du colorant vert de malachite. En final une conclusion générale résumant l'essentiel du travail.

# **Chapitre I**

## **Les colorants**

### **I.1. Origine des colorants**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements,...etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle, végétale comme l'indigo (colorant bleu), l'alizarine (colorant rouge) et le lutéoline (colorant jaune) ou animale comme le pourpre des phéniciens extrait du mollusque *Murex Brandaris*, le rouge de cochenille et de kermès obtenus à partir [3].

Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. Le progrès dans la chimie des colorants a permis la fabrication d'un nombre diversifié de colorants dans la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle d'où la naissance des colorants [3].

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait suivie par [3].

De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [3].

### **I.2. Définition**

Un colorant est une substance utilisée pour apporter une couleur à un objet à teinter. En chimie, un groupement d'atomes dont l'absorption lumineuse cause la couleur s'appelle un chromophore. Un colorant soluble se désigne comme teinture, sinon c'est un pigment [3].

### **I.3 Classification des colorants**

#### **I.3.1. Classification technique**

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro-solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [5]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Les colorants naturels.
- Les colorants synthétiques.

##### **a. Les colorants naturels**

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple: garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise plus dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes [6].

##### **b. Les colorants synthétiques**

Ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [7].

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [8].

#### **I.3.2. La classification technologique**

Cette classification comprend trois éléments:

- Le nom générique de la classe d'application.
- La couleur.
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colore index".

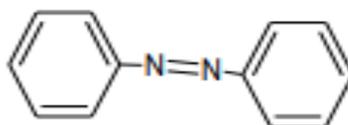
L'index des couleurs (en anglais color index noté C.I) est un système qui répertorie l'essentiel des colorants mis sur le marché. L'index sert comme base de données pour les références de manufacturées et des produits associés. Chaque colorant dans l'index de couleur porte un numéro de référence. Exemple, le bleu de méthylène est représenté par le CI 52015.

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...etc). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée[9].

### I.3.3. Selon la structure chimique

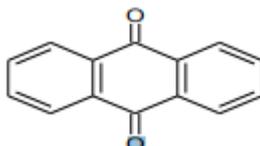
La classification chimique est la fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore

- a. **Colorant azoïque** : sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques (figure 1) ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) [10].



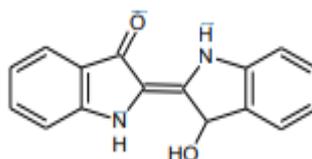
**Figure1:** Formule chimique d'azoïque[10].

- b. **Les colorants anthraquinoniques** : Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'antraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub> (figure 2) [10].



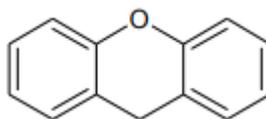
**Figure 2:** Formule chimique de l'antraquinone[10].

- c. **Les colorants indigoïdes** : leur principe actif est l'indole (composé bi cyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo. Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo, provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (figure 3) [11].



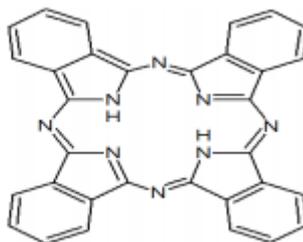
**Figure 3:** Formule chimique d'indigoïde[11].

- d. **Les colorants xanthènes** : ces colorants sont la base d'une famille de colorants comme la fluorescéine. Ces colorants ont une propriété à fluorescer. Moins utilisés en tant que teinture, ils sont utilisés comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines (figure4) [12].



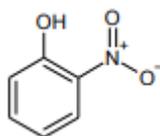
**Figure 4** : formule chimique de xanthene[12].

- e. **Les colorants phtalocynines** : ces colorants ont une structure basée sur l'atome centrale de cuivre ou d'un autre métal de transition (figure 5). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction de dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc....) [12].



**Figure5** : formule chimique de phtalocynines[12].

- f. **Les colorants nitrés et nitrosés** : ces composés constituent une classe de colorants très limité en nombre et relativement ancienne, ils sont actuellement utilisés grâce à leur cout modéré (figure 6). Leur structure moléculaire, caractérise par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [13].



**Figure6** : formule chimique des colorants nitrés[13].

### I.3.4 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses

fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [14].

a. **Les colorants à mordant**

ces colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel susceptible de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel, ou de fer, pour former différents complexes colorés avec le textile [13].

b. **Les colorants acides ou anioniques**

solubles dans l'eau, ces colorants permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) au bain légèrement acide [14].

c. **Les colorants basiques ou cationiques**

les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont principalement utilisés pour colorer la laine, la soie ainsi que quelque nylon et polyester. Les colorants basiques sont des dérivés mono-ou diazoïques ainsi que les dérivés azino [15].

d. **Les pigments**

les pigments sont des molécules insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite d'ajouter des liants pour assurer la cohésion avec le support [16].

e. **Les colorants de cuve**

les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, ils sont largement utilisés sur le coton, le lin et autres fibres cellulosiques [17].

f. **Les colorants dispersés**

les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture [18].

#### **I.4. Application des colorants**

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents secteurs tels que:

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...etc) ;
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie du bâtiment: peintures (pigments), matériaux de construction céramiques,..etc;
- Dans l'imprimerie (encres, papier) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique ;
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires) ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...etc)[19].

### **I.5. Aspect toxicologique et impact environnemental**

Les colorants sont des composés toxiques ou nocifs, difficilement biodégradables par les microorganismes, ils peuvent entraîner des dangers sur l'environnement, l'être humain et les animaux. L'impact de la pollution des eaux par rejet sont différents selon le niveau de développement des pays. L'effet des polluants organiques est assez particulier à cause de leur bioaccumulation, leur toxicité et leur persistance dans l'environnement. [20]

#### **I.5.1 Toxicité sur la santé humaine**

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [18]. En effet, des chercheurs [19] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [18].

Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélilite de rouge) [19].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [19].

En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie: ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [20].

D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de l'hépatomes chez l'homme [21].

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [22].

L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs: digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [19].

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années[19].

### **I.5.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels**

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques. [23]

♣ La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues. [23]

♣ Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que: l'augmentation de la DBO5 et la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [24].

### **I.5.3 .Impacts Environnementaux**

Les colorants rejetés par les industries textiles, les laboratoires, les officines de nettoyage des vêtements, ...etc, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration [25].

Dans l'écosystème, ces eaux résiduaires constituent une source dramatique de pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques, d'eutrophisation des eaux donc une asphyxie des microorganismes et de perturbation de la vie aquatique [26].

Les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière à l'eau. Cette interférence inhibe la photosynthèse des végétaux aquatiques. Par ailleurs, l'élimination des colorants résiduels des eaux usées constitue actuellement une préoccupation écologique majeure. Cette préoccupation se traduit par le danger potentiel de bioaccumulation des sous-produits dans la chaîne alimentaire pouvant affecter l'homme[27].

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [28].

### **I.6. Normes et réglementation**

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau I-1 précise les limites réglementaires de ces rejets [29]

Certaines substances à risques ont été réglementées par le législateur européen, et parfois par les législateurs nationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur [30].

Ainsi, il existe des réglementations sur les colorants azoïques (directive 200/61), le pentachlorophénol (Directive 199/51), le nickel (Directive 1994/27), le cadmium (Directive 1991/338), le mercure (Directive 89/677), les phtalates (Décision 99/815).[30]

Le règlement 552/2009 du 22/06/2009 est venu intégrer l'ensemble de ces textes (repris initialement dans la directive européenne 76/769/CEE) à l'annexe XVII du règlement 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH)[29].

Cette annexe reprend donc l'ensemble des réglementations en termes de toxicité, parmi lesquelles on retrouve celles applicables au secteur textile-habillement[29].

Toutefois, certaines substances ne font pas l'objet d'un texte précis mais peuvent avoir des effets néfastes sur la santé du consommateur ou sur l'environnement comme les colorants allergènes et cancérigènes, exemple le formaldéhyde [29].

**Tableau 1** : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [29]

Paramètre	Valeur limite
T (°C)	30
PH	6,5-8,5
DBO5 (mg/l)	150
DCO (mg/l)	250
Matières décantables (mg/l)	0.4
Matières non dissoutes(mg/l)	30
Oxydabilité (mg/l)	100
Permanganate (mg/l)	20

## I.7. Traitement des colorants

Le traitement des eaux contaminées, se fait en deux étapes successives : La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage.) et/ou par une séparation solide - liquide par des traitements physico-chimiques. La deuxième étape se divise en trois types : méthodes physique, chimique et biologique [30, 31, 32, 33].

### I.7.1. Méthodes physiques

**a . L'adsorption**

C'est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant[34-35].

Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation)[36-37].

**b. Les techniques membranaires :**

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc....

Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse[36,37].

**I.7.2 . Méthodes chimiques**

**a. Les techniques d'oxydation chimiques** sont généralement appliquées pour :

- le traitement des déchets organiques dangereux présents en faibles concentrations ;
- en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante ;
- le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation ;
- en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec les oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

Il y a d'autres techniques que l'oxydation chimiques telle que l'échange ionique[41].

**b. Coagulation/floculation :**

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever d'avantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur [42].

Des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformées par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [39,40].

### I.7.3. Méthodes biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [42,43].

On trouve deux types de traitement :

- a. **Traitement aérobie** : en présence d'air ou d'oxygène dissout dans les eaux usées, les bactéries dégradent les polluants organiques. La technique est efficace pour le déplacement Demande chimique en oxygène (DCO), demande biochimique en oxygène (DBO) et les produits organiques volatils, nitrates, phosphates, etc... [44] ;
- b. **Traitement anaérobie** : À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau, de l'azote, du soufre[45].

# **Chapitre II**

## **Adsorption**

### II.1. Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux [45].

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface d'un solide, et une adsorption de gaz processus dans lequel les molécules de gaz s'adsorbent à la surface du solide. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc. Bain qui désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [45].

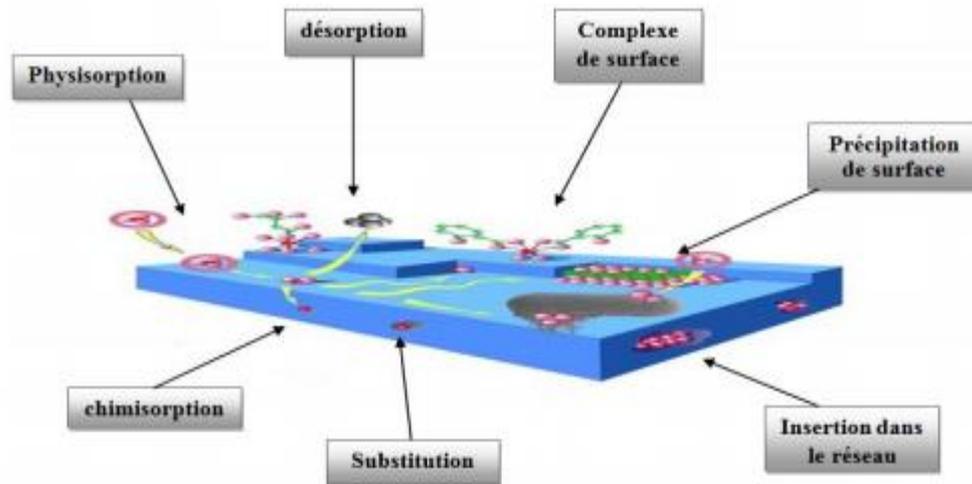
### II.2. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air[46].

L'adsorption est un phénomène mettant en jeu l'affinité des surfaces d'un absorbant solide sur lequel vient se fixer, selon divers processus, un adsorbat, soit des ions, des molécules de gaz, des polymères, des micro-organismes, etc. présents dans un liquide [47].

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbat / adsorbant) [48].
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase[49].
- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques[50].
- ❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [49].



**Figure 7 :** Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide. [53]

### II.3. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [50, 51]. Il s'agit des paramètres suivants :

#### a. L'adsorbant :

- la nature des groupements fonctionnels.
- la surface spécifique.
- la distribution des diamètres des pores.
- la masse de l'adsorbant.
- La nature des groupements fonctionnels de surface[53].

#### b. L'adsorbat :

- la solubilité de l'adsorbat
- la polarité. -la masse molaire.
- la taille des particules[54].

#### c. Facteurs liés aux conditions opératoires

- le pH.
- La température du milieu.
- la vitesse d'agitation du milieu réactionnel.
- le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant[53].

#### II.4. Les conditions opératoires :

- le pH de la solution, la concentration en adsorbât et en adsorbant, les forces ioniques, la température de la solution, le temps de contact adsorbât-adsorbant et la vitesse d'agitation [52].

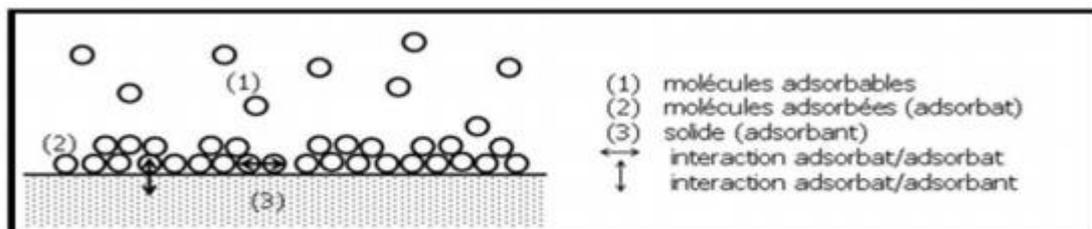
#### II.5. Type d'adsorption

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbât, Les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption: l'adsorption physique "physisorption" et l'adsorption chimique "chimisorption"[54].

##### II.5.1. Adsorption physique (physisorption)

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase fluide (gazeuse ou liquide) se trouvant au contact du solide [55].

Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) [56,57]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [58,59].



**Figure 8 :** Présentation schématique de l'adsorption physique[53]

Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le gaz sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules)[55].

Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule[55].

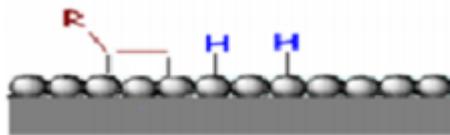
La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique [55].

### II.5.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique entre l'adsorbât et l'adsorbant[53].

L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche [55].

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée [59].



**Figure 9:** Présentation schématique de l'adsorption chimique [52]

### II.6. La différence entre les deux types d'adsorption

La variation de la quantité de chaleur lors de l'adsorption constitue un paramètre du premier ordre dans la caractérisation du phénomène[61].

Dans le cas de chimisorption l'énergie du processus est beaucoup plus importante, par contre la physisorption n'exige pas l'énergie d'activation et de ce fait elle s'établit rapidement [61].

Les principales différences entre ces deux types d'adsorption sont regroupées dans le tableau 2 ci-après:

Tableau 2 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [55]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 cal/mole
Température de processus	Inferieur à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche

### II.7. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption au cour du quelle s'effectue un transfert de matière entre l'adsorbat et l'absorbant se déroule suivant les étapes suivantes :

1. Diffusion des molécules d'adsorbat vert l'interface;
2. Transfert externe à travers la couche limite (diffusion externe);
3. Transfère des molécules d'adsorbats à l'intérieur du volume poreux (diffusion interne);
4. Adsorption en surface;
5. Possibilité de diffusion des molécules d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant;
6. Dégagement de la chaleur due à l'exothermicité du processus;
7. Transfère d'énergie à traverse le film et le liquide[63].

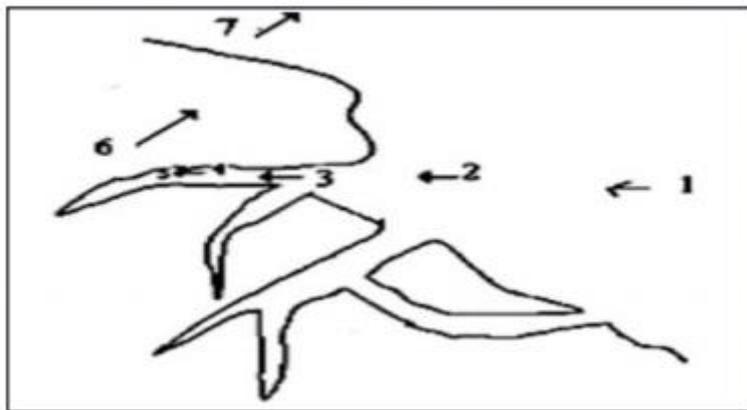


Figure 10 : Schéma expliquant le phénomène d'adsorption[53]

## II.8. Les différents adsorbants

Tous les solides sont considérés comme adsorbants, mais ceux utilisés pour l'adsorption industrielle doivent avoir une surface spécifique importante ( $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ), reflétant une grande porosité[64].

La surface spécifique d'un adsorbant est la surface active totale par unité de masse ou de volume[64].

Les matériaux adsorbants sont des solides microporeux (ayant des pores de tailles  $< 2 \text{ nm}$ ) ou mésoporeux (ayant des pores de tailles allant de  $2 \text{ à } 50 \text{ nm}$ ). Ils peuvent être naturels ou synthétique et sous forme de granulé, poudre, d'extrudés ou tissu [64].

Le choix d'un adsorbant dépend principalement de son but d'application. D'une façon générale, un adsorbant industriel doit avoir les caractéristiques suivantes:

- Une capacité d'adsorption importante ;
- Une régénération facile ;
- Une bonne sélectivité ;
- Une cinétique rapide ;
- Une bonne résistance mécanique, chimique et thermique ;
- Un faible coût [65,66].

### II.8.1. Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

#### a. Le charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement. Il est caractérisé par une très forte porosité qui lui permet de développer une grande surface de contact avec le milieu extérieur [67].

Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes La carbonisation et l'activation[68] :

##### a.1. La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à  $700^\circ\text{C}$  et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [69].

Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus

elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [70].

### **a.2. L'activation**

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [68].

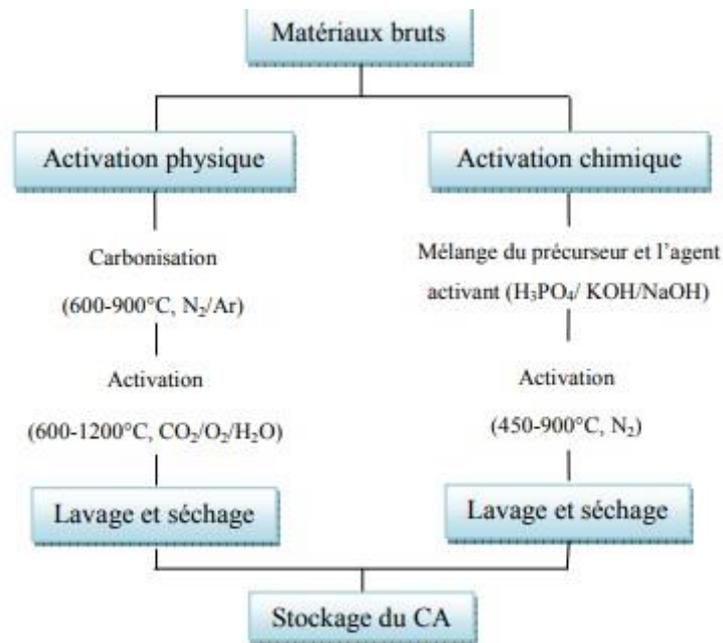
Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau [68].

La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse du matériau par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [71], et la formation des groupements fonctionnels de surface généralement oxydés qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées [71].

En générale l'activation physique a été opérée à une température élevée et à un temps d'activation très long [72]. Par ailleurs, lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. L'utilisation d'agents oxydants (tels que l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), le chlorure de Zinc ( $ZnCl_2$ ) ou l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ )) influence sur la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant [68].

Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc...), conduisant ainsi à un meilleur rendement [73].

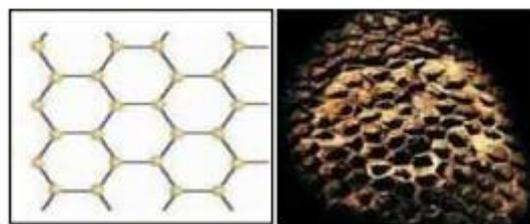
Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées à des températures plus basses. La Figure 11 représente le processus de la production du charbon actif. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (Types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption[72].



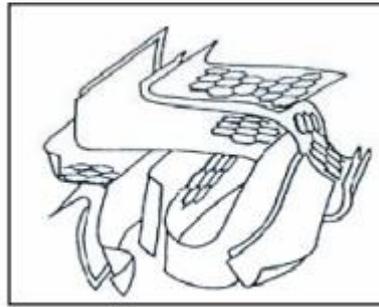
**Figure 11** : diagramme schématique de processus de la production du charbon actif [72].

### a.3. La structure des charbons actifs

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (Figure 12). Le nuage d'électrons  $\pi$  délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (Figure 13) [71].



**Figure 12** : Une feuille de graphène [71].



**Figure 13:** Représentation schématique des microstructures du charbon actif [71].

#### **b. L'argile**

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes, leur faible coût de conditionnement, leur abondance sur tous les continents, leur propriété d'échange d'ions et leur surface spécifique élevée [74].

#### **c. La zéolithe**

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , de formule globale  $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$  où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de "n" et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  mais, ils présentent une bonne sélectivité [75].

#### **d. L'alumine activée**

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui conduit à un produit de composition approximative  $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ , possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements  $\text{Al-OH}$ , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  [76].

#### **e. Le gel de silice**

Les gels de silice sont préparés à partir de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements  $\text{SiOH}$  conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice: les

microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m<sup>2</sup> /g [77].

### II.8.2. Les Bio adsorbants

Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables. Le terme biosorbant désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale (morts ou vivants) ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable [66].

### II.9. Les modèles d'adsorption

Les modèles les plus couramment cités sont ceux de Langmuir, Freundlich.

#### II.9.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple et largement utilisé. Il décrit la plupart des réactions d'adsorption. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le nombre de site d'adsorption sur la surface est limité;
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule;
- La surface est recouverte au maximum par une couche;
- La réaction d'adsorption est réversible;
- La surface est énergiquement homogène;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées [78].

Dans le cas de l'adsorption en solution, la relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par [78]:

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

Avec :

q<sub>e</sub> : quantité adsorbée du soluté par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g).

C<sub>e</sub> : concentration résiduelle de soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).

q<sub>m</sub>: capacité maximum d'adsorption du solide ou capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g).

K<sub>L</sub>: constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (l/mg).

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \dots\dots\dots 2$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/(q_m \times K_L)$ , ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre  $q_m$  et  $K_L$ . La possibilité d'un processus d'adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel, noté  $R_L$ , donné par la relation :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad \dots\dots\dots 3$$

Où

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

Si  $R_L > 1$  : les conditions du processus d'adsorption sont défavorables.

Si  $R_L < 1$  : les conditions du processus d'adsorption sont favorables.

Si  $R_L = 0$  : l'adsorption est irréversible [78].

### II.9.2. Modèle de Freundlich

Freundlich représente une adsorption non-idéale sur des surfaces hétérogènes ainsi qu'une adsorption multicouche. Modèle semi empirique traduisant une fixation de faibles quantités de soluté par l'adsorbant. La relation de Freundlich est souvent utilisée pour ajuster graphiquement des points expérimentaux lorsque la relation de Langmuir ne permet pas cet ajustement. Elle est formulée par la relation suivante [79]:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} = \frac{x}{m} \quad \dots\dots\dots 4$$

La quantité d'impuretés adsorbée est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$x = (c_0 - c_e) \times v \quad \dots\dots\dots 5$$

Avec :

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

$C_e$ : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l).

$x$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg).

$m$  : masse d'adsorbant (g).

$K_F$  et  $n$  : Constantes de Freundlich dépendant de la température,  $K_F$  représente la quantité adsorbée (mg/g) pour une concentration unitaire en solution dans la solution à l'équilibre.

Cette formule est exploitée sous sa forme linéaire :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n} \times \text{Ln}C_e \quad \dots\dots\dots 6$$

Le tracé du courbe  $\log q_e = f(\log C_e)$  permet de déterminer les valeurs des constantes  $K_F$  et  $n$  de Freundlich. [79]

### II.10. Les isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption a débuté historiquement par celle des gaz sur des solides que ce soit par Bohart et Adams (1920), Langmuir(1915), ou Freundlich (1906). La modélisation conçue par ces auteurs était également prévue pour des gaz et elle a été transposée par la suite à l'état liquide en remplaçant tout simplement les termes en pression par des termes de concentration puisque c'est la définition même de l'activité chimique d'un soluté en solution dans un milieu dilué [80]. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Il s'agit de courbes qui représentent la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant « $q_e$ » ou « $x/m$ » et la concentration du soluté à l'équilibre du processus « $C_e$ ». La quantité de soluté adsorbée est calculée au moyen de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} = \frac{x}{m} \quad \dots\dots\dots 7$$

Où

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mol/g) .

$C_0$ : concentration initiale du soluté (mg/l ou mol/l) .

$C_e$ : concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l ou mol/l) .

$V$  : volume de la solution (l) .

$m$  : masse de l'adsorbant (g) .

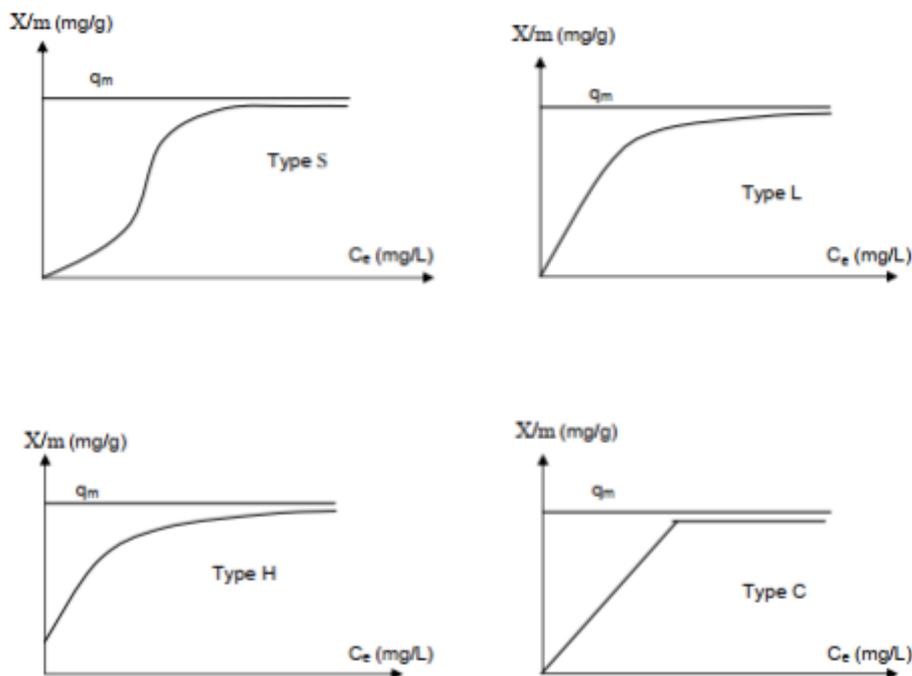
$x$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg).

Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbant - adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. Les isothermes les plus employées pour la représentation des données expérimentales dans le cas d'une adsorption solide liquide, sont celles de Langmuir et Freundlich [81].

### II.11. Les différents types d'isothermes

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour décrire la relation mathématique entre la concentration d'adsorbât présente dans la phase liquide et celle présente dans la phase solide, à l'équilibre et à une température constante. Il existe différents profils d'isothermes.

L'allure de la courbe d'isotherme d'adsorption varie selon le couple adsorbât-adsorbant. D'après Giles, Brunauer et al, et selon la pente de la partie initiale de la courbe, les isothermes d'adsorption expérimentales peuvent être subdivisées en quatre classes nommées par convention : S, L, H et C (Figure 11) [82,83].



**Figure 14 :** Classification de Giles et al [81,82]

- Les courbes de type S Les isothermes de types S sont obtenues lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée augmente. L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci conduit à une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement [82,83].
- Les courbes de type L Les isothermes de type L, aussi appelées isothermes de Langmuir sont les plus fréquentes. La présence d'un palier indique que l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le degré du recouvrement augmente et est caractéristique de l'adsorption

à plat de molécules bi-fonctionnelles [84]. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [85, 86].

- Les courbes de type H Les isothermes de type H, a très faibles concentrations ces isothermes ne débutent pas à zéro sur l'axe des quantités adsorbées à l'équilibre mais à une valeur positive, ce qui signifie qu'il y a une grande affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant. Elles sont obtenues lorsqu'il y a chimisorption du soluté et lorsque les micelles adsorbées sur la surface de l'adsorbant sont en opposition de signe avec celle qui se trouve en solution [86,87].
- Les courbes de type C On rencontre ce type d'isotherme lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites d'adsorption, avec toujours le même coefficient de partage. Dans ce cas, les molécules flexibles de soluté peuvent pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant. Elles sont caractéristiques de l'adsorption de solutés ayant une grande affinité pour le solide [86,90].

## II.12. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption peut fournir plusieurs informations concernant le mécanisme de l'adsorption et le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Les modèles cinétiques d'adsorption dépendent de la nature et de la complexité du matériau adsorbant [88].

### II.12-1. Cinétique du pseudo premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898, ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif. L'équation de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption du 1er ordre est la suivante :[88].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \dots\dots\dots 8$$

L'intégration de cette équation pour t allant de 0 à t et qt de 0 à qt conduit à :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \dots\dots\dots 9$$

Où

qe : quantité de soluté adsorbée (mg/g) à l'équilibre.

t : temps de contact en mn.

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

$K_1$  : la constante de vitesse ( $\text{mn}^{-1}$ ), dont la valeur est déterminée en traçant :

$$\ln(q_e - q_t) = f(t) \dots\dots\dots 10$$

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

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \dots\dots\dots 11$$

$C_t$  : 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).

Une autre forme linéaire est très couramment utilisée:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{K_1}{q_e} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \dots\dots\dots 12$$

[87]

### II.12-2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

La vitesse d'adsorption de pseudo second, établi par Blanchard [91], dépend de la quantité adsorbée à l'équilibre[92].

L'équation de la cinétique du pseudo second ordre est donnée par l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots 13$$

L'intégration de cette équation pour  $t$  allant de 0 à  $t$  et  $q_t$  de 0 à  $q_t$  conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \dots\dots\dots 14$$

$k_2$  : la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{mn})$ ), dont la valeur est déterminée en traçant

$$\frac{t}{q_t} = f(t). \dots\dots\dots 15$$

### II.13. Application de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;

- La catalyse ; - La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes sur un adsorbant donné)[89].

#### II.14. Les noyaux des dattes

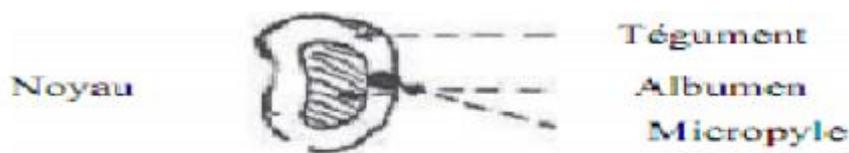
Les oasis en Algérie sont connus par la richesse de leurs biodiversités. La localisation de quelques principales variétés Algériennes sont données dans le tableau 3[46].

**Tableau 3 : Inventaire variétal (cultivar) dans les trois régions phoenicolesd'Algérie [46].**

Régions		Nombre de cultivars	Cultivars les plus courants
<b>Ouest</b>	Atlas	70	Ghares, Asyan, Feggus.
	Saoura	80	Feggus, Hartan, Cherka, Hmira, Deglet Talmine
	Gourara	230	Hmira, Tinnaser, Taqerbuch
	Touat	90	Tgazza, Aghamu, Taqerbuch
	Tidikilt	60	Tgazza, Taqerbuch, Cheddakh, Aggaz
<b>Centre</b>	El-Ménia	70	Timjuhart, Ghars, Timedwel
	M'Zab	140	Azerza, Ghars, Deglet Nour, Taddela
<b>Est</b>	Ouargla	70	Ghars, Deglet Nour, Degla Beida
	Oued Righ	130	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida
	Souf	70	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida, Mich Degla
	Zibans	220	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida, Mich Degla
	Aures	180	Buzrur, 'Alig, Buhles, Mich Degla
	Tassili	70	Ghars, Deglet Nour, Degla Beida

#### II.15. Définition du noyau des dattes

Le noyau de datte (ou graine) est de forme allongée et de grosseur variable. Son poids moyen est environ d'un gramme, il représente 7 à 30 % du poids de la datte. Le noyau de datte, enveloppé dans l'endocarpe membraneux, est constitué d'un albumen corné d'une consistance dure protégé par une enveloppe cellulosique (Figure 12) [90].



**Figure 15 :** Coupe longitudinale d'un noyau de datte.

### II.16. Caractérisation physico-chimique et biochimique des noyaux

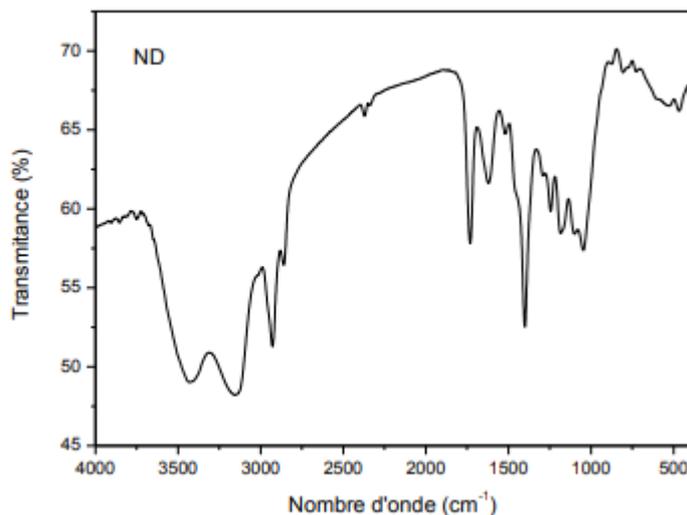
La caractérisation physico-chimique et biochimique des noyaux est faite par Laoufi qui a travaillé sur différentes sortes de noyaux de dattes (Laoufi K., 2014) [91]. Elle est résumée dans le tableau 4.

**Tableau 4.** Composition chimique des noyaux des dattes de Feggous. [92].

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

### II.17. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) des ND

Le spectre infrarouge des noyaux de dattes de Feggous est représenté à la figure 13. Ce spectre montre un nombre de bandes suggérant les propriétés complexes de ce biosorbant. Les principales caractéristiques sont illustrées sur le tableau 4 [91].



**Figure 16.** Spectre infrarouge des noyaux de dattes de Feggous (ND) [91].

**Tableau 5** Bandes caractéristiques du spectre infrarouge de ND [91].

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

La suite de notre travail est consacrée à l'application des noyaux des dattes dans des essais d'adsorption d'un colorant vert de malachite.

**Chapitre III**

**Application**

**à l'élimination du**

**colorant par les**

**NDB et NDC**

# Chapitre III Application à l'élimination du colorant par les NDB et NDC

## III.1. Introduction

Diverses techniques telles que la précipitation, la filtration, la coagulation, électrochimique, échange d'ions, l'oxydation chimique, adsorption etc., sont utilisés pour l'élimination des colorants, Dans ce travail, nous avons choisi l'adsorption, L'objectif de notre travail est d'étudier les performances des matériaux naturels les noyaux des dattes pour éliminer le colorant vert de malachite en solution aqueuse.

## III.2. Préparation de l'adsorbant choisis « noyaux des dattes » :

Les noyaux utilisés dans cette étude ont été collectés à partir des dattes dénoyautées manuellement, ces noyaux ont été lavées avec de l'eau de robinet jusqu'à l'élimination de toutes impuretés, ensuite séchées à l'air libre, une partie de ces noyaux des dattes sont calcinés à une température de 300°C, ces deux types de matériaux des noyaux des dattes bruts et calcinés sont broyées et tamisées afin d'avoir des particules de même taille.

## III.3. Le colorant vert de malachite

### III.3.1. Définition

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert [92].

Le nom de « Vert de Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la malachite[92].

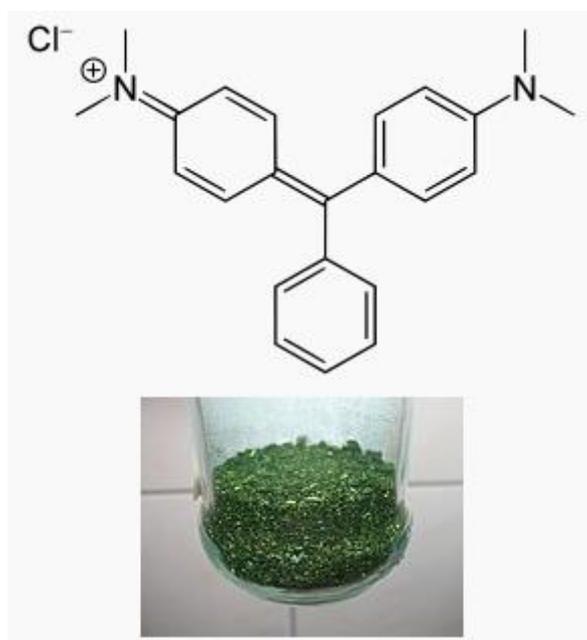


Figure 17 : Structure du vert de malachite [92]

## III.3.2. Propriétés physiques et chimiques du colorant

La solution aqueuse du vert Malachite a un goût légèrement amer.

Une caractéristique intéressante du vert Malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie (Il possède deux zones de virages, une en milieu très acide et une en milieu très basique) [92].

Ce produit (toxique), quand il a été utilisé comme désinfectant buccal, teintait les dents, Une solution d'éthanol permettait d'enlever cette teinture,

Le vert de Malachite est utilisé comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimie, Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution [92].

Couleurs du vert de Malachite	<i>forme acide</i> <b>jaune</b>	<i>zone de virage 1</i> pH 0.2 à pH 1,8	<i>forme classique</i> <b>bleu-vert</b>	<i>zone de virage 2</i> pH 11.5 à pH 13.2	<i>forme basique</i> <b>incolore</b>
-------------------------------	------------------------------------	--	--	--	---

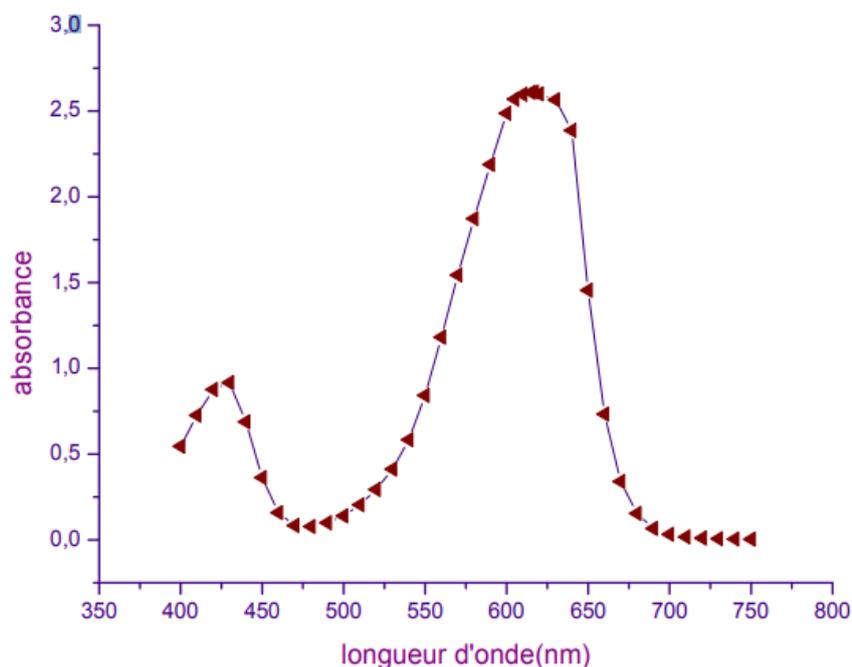
**Figure 18 :** propriétés acido-basiques de vert de malachite [92]

## III .4. Protocole de dosage

### III.4.1. Détermination de la longueur d'onde maximale

Dans cette étude, les mesures spectrophotométriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre, une concentration de 50mg/L en colorant à été choisi pour ce fait.

L'adsorption du colorant vert de malachite a été suivie à une longueur d'onde maximale, le spectre d'absorption est représenté ci-dessous.



**Figure 19 :** Spectre visible d'une solution de colorant

La figure montre que l'absorption maximale correspond à une longueur d'onde maximale  $\lambda_{max} = 617$  nm.

#### III.4.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour vérifier la loi de BEER –LAMBERT, une courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance des colorants étudiés en fonction des différentes concentrations a été tracée (figure 20).

L'obtention d'une droite avec une équation de type ( $A=b,C$ ) et d'origine (0,0) nous a confirmé que la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée pour ces concentrations des colorants étudiés.

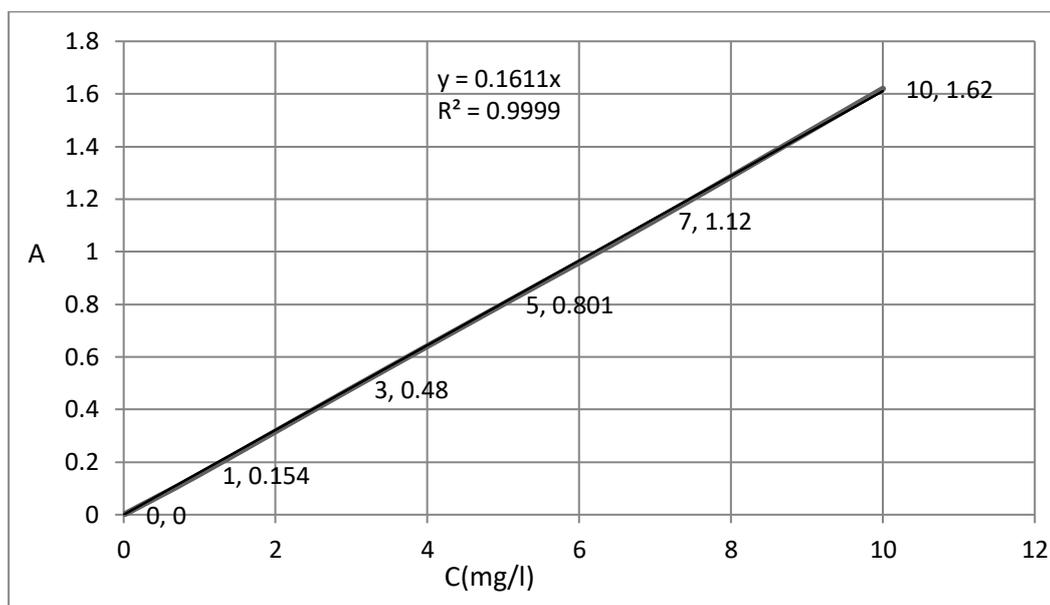


Figure 20. La courbe d'étalonnage du colorant vert de malachite

### III.5. L'effet de différents paramètres sur l'adsorption du colorant vert de malachite

L'étude consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse de matériau et un volume déterminé d'adsorbat en solution de concentration connue, Afin de déterminer les paramètres optimums.

#### III.5.1. Cinétique d'adsorption

Afin de déterminer le temps du contact entre le colorant et le matériau à l'équilibre, l'étude cinétique de l'adsorption du colorant sur les adsorbants nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention, Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps bien définis.

Les concentrations choisies sont 50mg/l et 5mg/l en présence des NDB et NDC respectivement.

Dans un erlenmeyer de 250ml, un volume de 100ml de solution contenant le colorant de concentration choisie est mis en contact avec une quantité de 1g d'adsorbant en suspension à pH naturel du colorant, le mélange est mis sous agitation constante, Ensuite l'échantillon est centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse, puis le surnageant est dosé par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max}$ ) déjà déterminée.

Le taux d'élimination R (%) et la capacité d'adsorption du colorant à l'équilibre  $q_e$  ( $mg\ g^{-1}$ ) sont calculés à partir des équations suivantes:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots 16$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad \dots\dots\dots 17$$

D'où

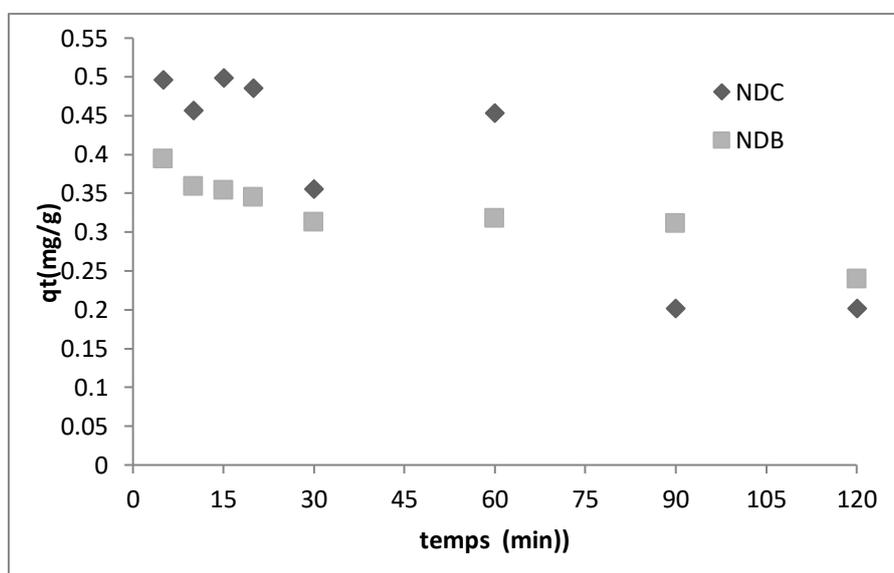
$C_0$  (mg l<sup>-1</sup>) est la concentration initiale du colorant .

$C_t$ (mg l<sup>-1</sup>) est la concentration du colorant à l'instant t .

V (l) est le volume de la solution.

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

Les résultats de cette étude sont tracés dans la figure 21.



**Figure 21 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant vert de malachite par les matériaux NDB-NDC

La cinétique d'adsorption du colorant vert de malachite est rapide dès les premières minutes de réaction, cette rapidité d'adsorption est probablement due aux sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, Le temps d'équilibre pour les cinétiques réalisées varie entre 5min et 15 minutes.

D'après les résultats, la poudre des noyaux des dattes calcinées présente une capacité d'adsorption élevée par rapport à la poudre des noyaux des dattes non calcinées (brute), ceci est confirmé par la quantité du colorant adsorbée par ces deux matériaux testés, Les résultats trouvés sont regroupés dans les tableaux 6 et 7.

## Chapitre III      Application à l'élimination du colorant par les NDB et NDC

---

**Tableau 6 :** Les rendements (%) et les valeurs des quantités fixées ( $q_t$ ) du colorant vert de malachite à l'équilibre par les matériaux (NDB et NDC) en (mg/g).

	Poudre des noyaux des dattes bruts (NDB)	Poudre des noyaux des dattes calcinés (NDC)
<b>Vert de malachite (VM)</b>	0,394	0,499
	78,89 %	99,88%

**Tableau 7:** Les valeurs du temps de contact d'adsorption du colorant vert de malachite à l'équilibre par les matériaux (NDB et NDC) en (mg/g).

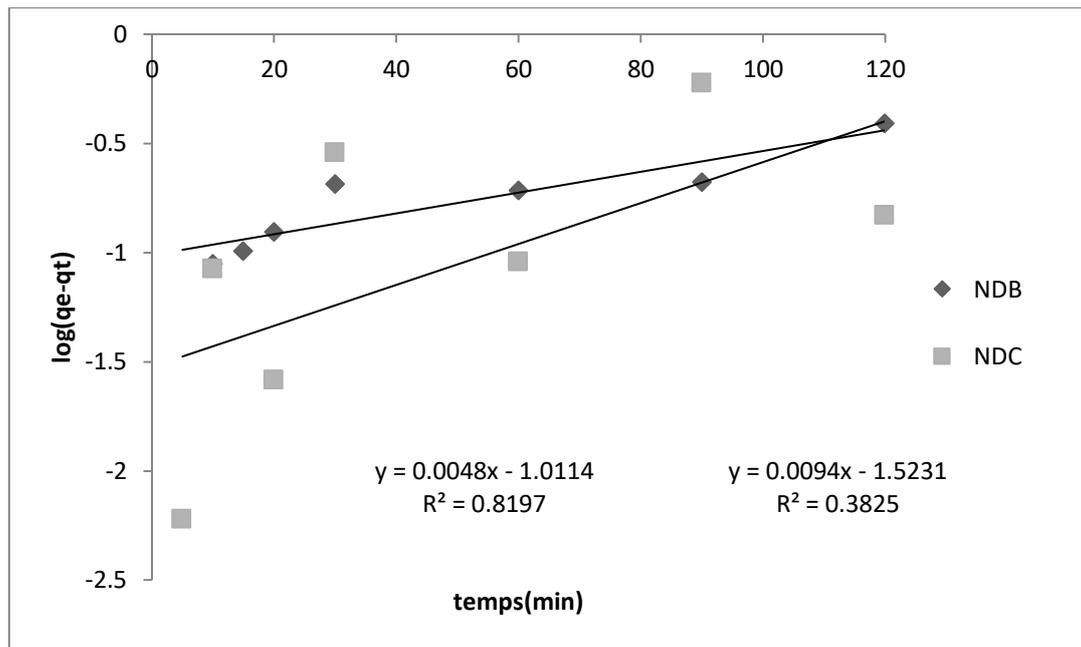
	Poudre des noyaux des dattes bruts (NDB)	Poudre des noyaux des dattes calcinés (NDC)
<b>Vert de malachite (VM)</b>	5 min	15 min

### III.5.2. Validation des modèles cinétiques

Pour déterminer les constantes de vitesse d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant des modèles cinétiques, le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation  $R^2$ .

- a. **Le modèle du pseudo premier ordre** proposé par Lagergren: la constante de vitesse d'adsorption  $k_v$  et  $R^2$  ont été déterminés après représentation de  $\log (q_e - q_t)$  en fonction du temps (min), selon la relation:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,3} t \quad \dots\dots\dots 18$$



**Figure22** : Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption du vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC

**b. Le modèle du pseudo second ordre**

La représentation de  $t/q_t$  en fonction du temps  $t$  a permis de déterminer  $R^2$  selon la relation suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \dots\dots\dots 19$$

Avec :

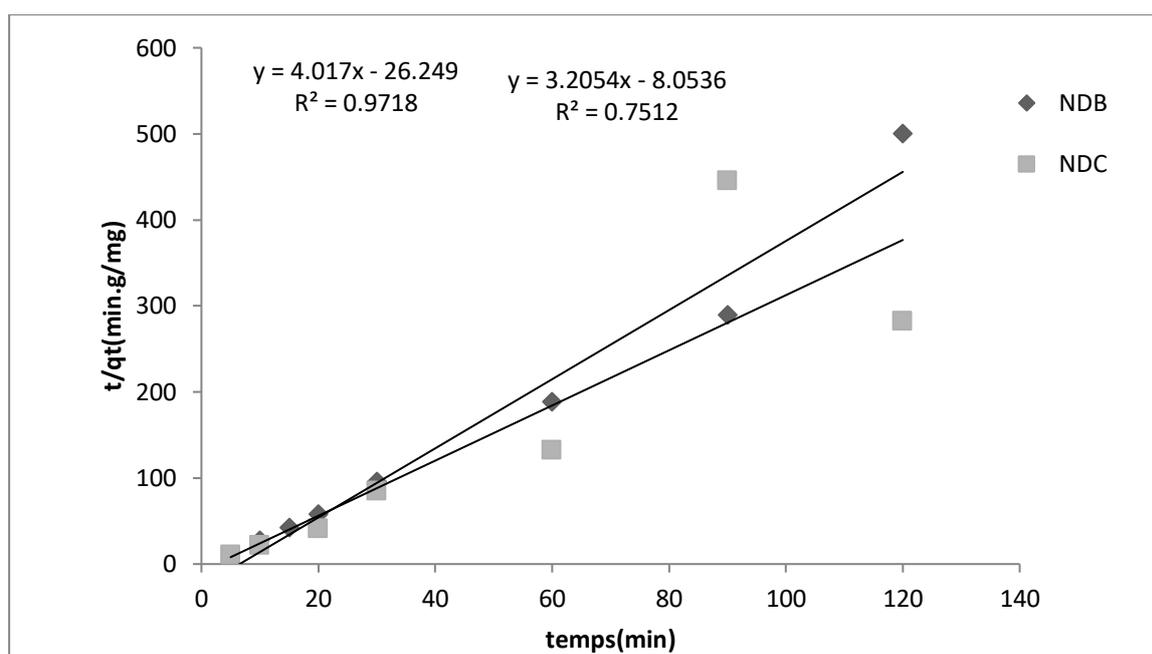
$q_e$  : Quantité d'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

$q_t$  : Quantité d'adsorbant par gramme d'adsorbant au temps  $t$  (mg/g).

$t$  : Temps de contact (min).

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

$K'$  : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g,min/mg).



**Figure 23:** Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de Vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC.

Les figures (22) et (23) montrent que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre, et les valeurs pour la constante  $k$ ,  $R^2$  pour le vert de malachite en présence des matériaux NDB et NDC sont montrées dans les tableaux 8 et 9.

**Tableau 8 :** Constantes des vitesses du pseudo premier ordre

Adsorbats	Adsorbants	$K_1(\text{min}^{-1})$	$R^2$
<i>Vert de malachite</i>	NDB	0,011	0,8197
	NDC	0,021	0,3825

**Tableau 9 :** Constantes des vitesses du pseudo second ordre

Adsorbats	Adsorbants	$K_2(\text{min}^{-1},\text{g/mg})$	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
<i>Vert de malachite</i>	NDB	0,394	0,245	0,9718
	NDC	0,499	0,498	0,7512

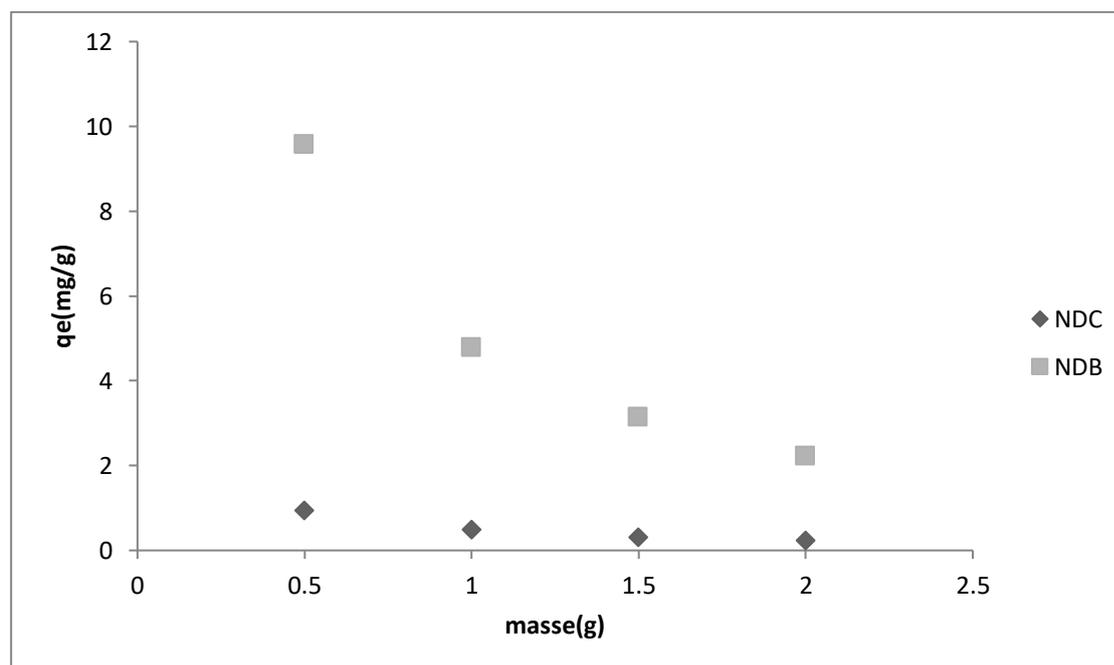
D'après les tableaux précédents, les valeurs de facteurs de corrélation du pseudo second ordre sont plus élevés que celle du modèle pseudo premier ordre, et à partir de la régression linéaire des tests précédents, on remarque que les résultats se rapprochent des données du modèle cinétique du pseudo second ordre mieux que celles du modèle cinétique du pseudo premier ordre.

### III.5.3. Influence des conditions opératoires sur les cinétiques d'adsorption

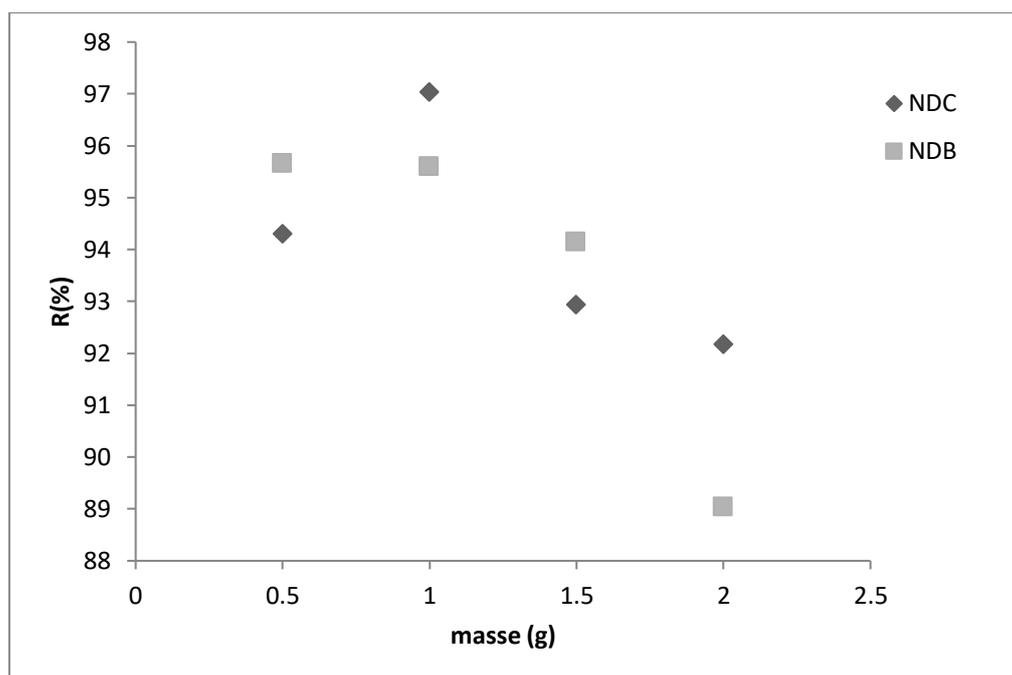
Quelques paramètres expérimentaux peuvent avoir un impact sur le déroulement de l'adsorption du colorant vert de malachite par les matériaux NDB et NDC, Dans cette étude, nous avons choisi les paramètres les plus influents comme: la masse, le pH, la température et la concentration.

#### a. Effet de la masse

L'influence de la masse de l'adsorbant NDB et NDC a été étudiée dans l'intervalle 0,5 - 2g pour des concentrations du colorant 50 et 5mg/l, sous une agitation constante pendant 5 et 15 min, à pH naturel de la solution (Figures 24 et 25).



**Figure24:** Influence de la masse sur l'adsorption du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC



**Figure 25:** Influence de la masse sur le rendement d'élimination du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC

D'après les résultats, l'efficacité d'adsorption du colorant VM par les NDB diminue en augmentant la masse, 95,66% ont été éliminés avec une masse de 0,5g.

Alors qu'en présence des NDC, le rendement maximal d'élimination est de 97,04%, correspond à une masse de 1g de matériau NDC.

### b. Effet du pH initial

Afin d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption du colorant vert de malachite par les deux matériaux NDB et NDC, nous avons mené une série d'expériences à différents pH compris entre 2 et 8 en ajoutant HCl 0,1N ou NaOH 0,1N.

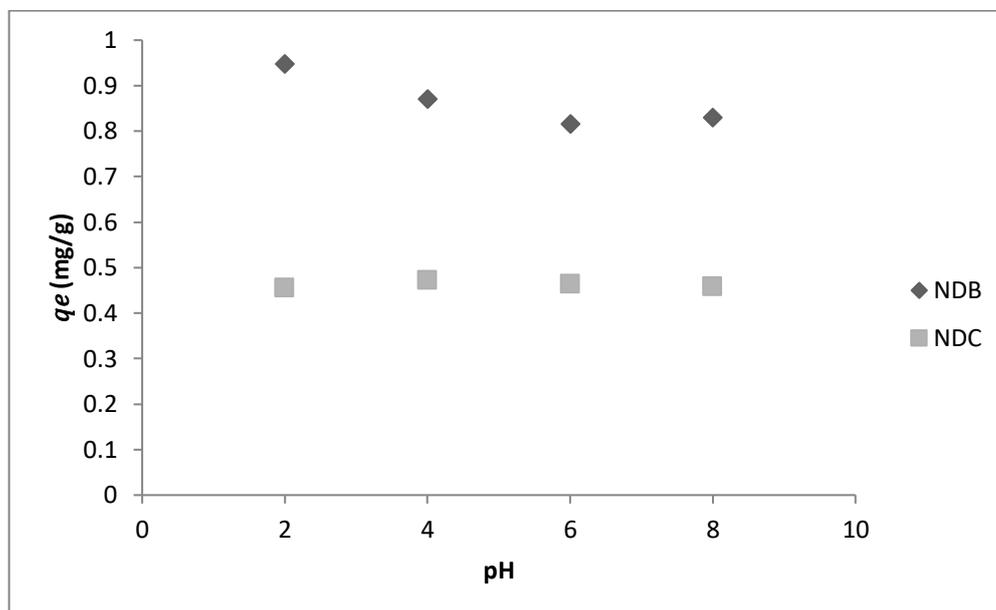
Cette étude permet de déterminer le pH dans lequel les adsorbants sont les plus efficaces, les résultats obtenus présentent la quantité fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) en fonction du pH (figures 26 et 27).

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du colorant vert de malachite par les deux matériaux NDB et NDC dépend du pH.

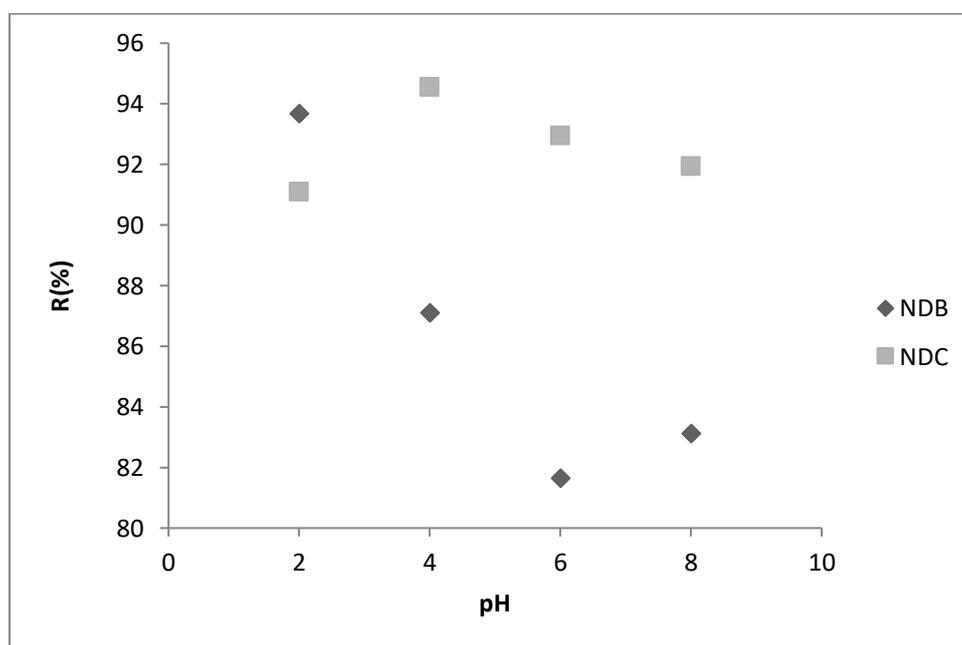
L'examen des figures montre que l'adsorption du colorant VM en présence des NDB est efficace à pH initial égale à 2, avec un rendement d'élimination de 93,68%. Cependant, la

## Chapitre III Application à l'élimination du colorant par les NDB et NDC

valeur optimale du pH initial de l'élimination du colorant VM par les NDC est égale à 4, le rendement d'élimination est de l'ordre de 94,54%.



**Figure 26:** Influence du pH sur l'adsorption du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC

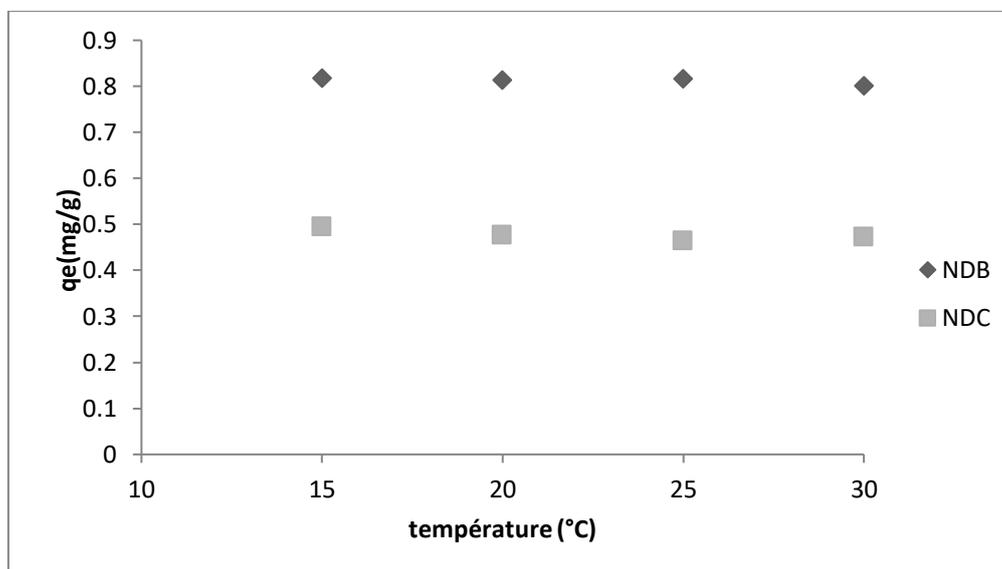


**Figure 27:** Influence du pH sur le rendement d'élimination du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC

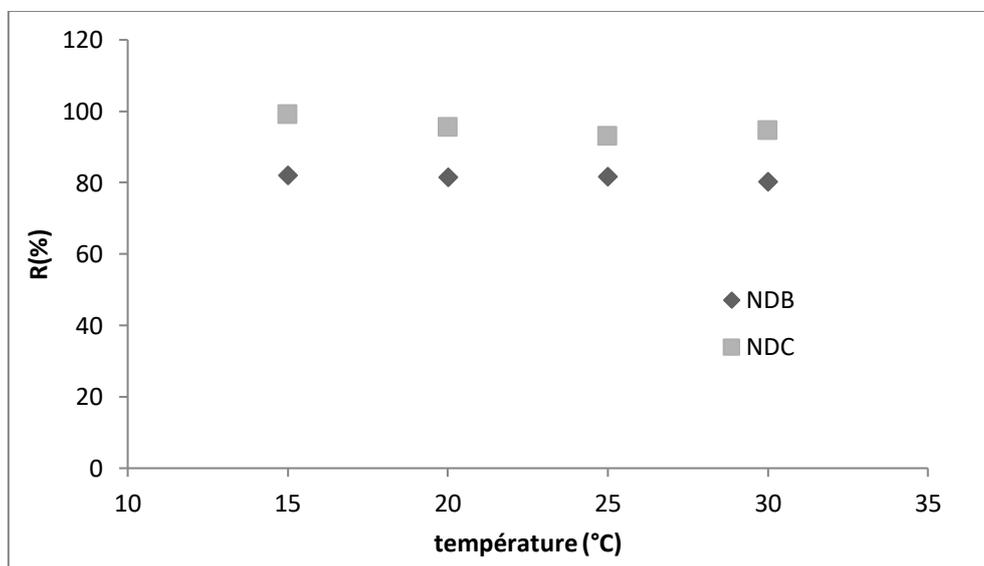
Cette étude a montré que lorsque le pH est acide, la quantité fixée de ce colorant est importante, par contre pour des pH basiques, la quantité de colorant fixée diminue.

### c. Effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC est réalisée dans un intervalle de température allant de 15°C à 30°C.



**Figure 28:** Influence de la température sur l'adsorption du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC



**Figure 29:** Influence de la température sur le rendement d'élimination du colorant Vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC

## Chapitre III Application à l'élimination du colorant par les NDB et NDC

Lorsque la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique, alors que lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité adsorbée diminue avec l'élévation de la température. D'après les figures, les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination du colorant vert de malachite diminue légèrement avec l'augmentation de la température et ceci en présence des NDB et NDC, ce qui suggère qu'on est en présence d'un processus exothermique, à une température optimale de 15°C le rendement d'élimination du colorant VM, par les NDB et NDC est égale à 81,88% et 98,9% respectivement.

D'après ces résultats, on constate que la température du milieu est un paramètre important. L'augmentation de la température influe sur le phénomène d'adsorption.

### c.1. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption des colorants sur les matériaux NDB et NDC

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules, L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption, Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par [93] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots\dots 20$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface, L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat -adsorbant envisagé.

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention.

A partir de la constante d'équilibre  $K_c$ , qui peut être calculé par la relation suivante:

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad \dots\dots\dots 21$$

$$\Delta G = -R T \ln K_c \quad \dots\dots\dots 22$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \dots\dots\dots 23$$

## Chapitre III Application à l'élimination du colorant par les NDB et NDC

Avec:

$K_c$  : Constante d'équilibre.

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

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

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

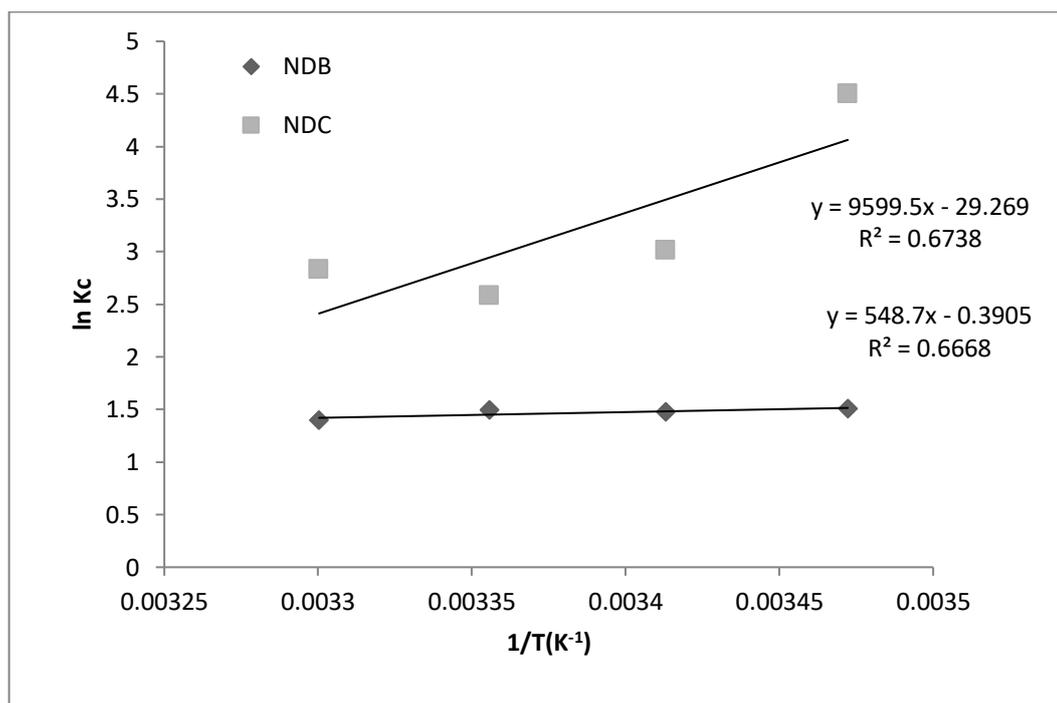
T : Température absolue (K).

$C_o$  : Concentration initiale de l'adsorbat.

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

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

Les chaleurs d'adsorption  $\Delta H$  et les entropies  $\Delta S$  du colorant vert de malachite sur les matériaux naturels NDB et NDC sont déterminées graphiquement en portant  $\ln K_c$  en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin.



**Figure 30:** Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du Vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC

D'après les figures, nous avons obtenu des droites avec des coefficients de corrélations de l'ordre de 0.66 et 0.67, ce qui nous permet de calculer  $\Delta H$  et  $\Delta S$  d'adsorption

## Chapitre III      Application à l'élimination du colorant par les NDB et NDC

du colorant par les deux matériaux testés NDB et NDC. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 10.

**Tableau.10.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant vert de malachite sur les NDB et NDC

colorant	matériaux	$\Delta H$ (KJ/mole)	$\Delta S$ (J/mole,K)	$R^2$
MV	NDB	-4,56189	3,2466	0,6668
	NDC	-79,810	243,34	0,6738

Les résultats enregistrés sur le tableau montrent que des valeurs négatives de  $\Delta H$ , ce qui confirme que l'adsorption du colorant vert de malachite sur les matériaux testés NDB et NDC bentonites est un processus exothermique. Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption du colorant sur les NDB et NDC est accompagnée par un désordre du milieu.

D'autre part, les valeurs négatives de l'enthalpie libre  $\Delta G$  montrent que le processus d'adsorption du colorant sur les différents matériaux est un processus spontané et que la nature d'adsorption **est physique**.

**Tableau11.** Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption du colorant vert de malachite sur les NDB et NDC

colorants	matériaux	$\Delta G$ (K,J/mole)	$\Delta G$ (KJ/mole)	$\Delta G$ (KJ/mole)	$\Delta G$ (KJ/mole)
		à 288°K	à 293°K	à 298°K	à 303°K
Vert de malachite	NDB	-5,496	-5,513	-5,529	-5,545
	NDC	-149,891	-151,108	-152,325	-153,542

### d. Effet de la concentration

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du colorant vert de malachite a été étudié à différentes concentrations allant de 5 jusqu'à 100mg/l, avec une masse constante de NDB et NDC de 0,5g et 1g respectivement pendant un temps de contact déjà déterminé (Figures31).

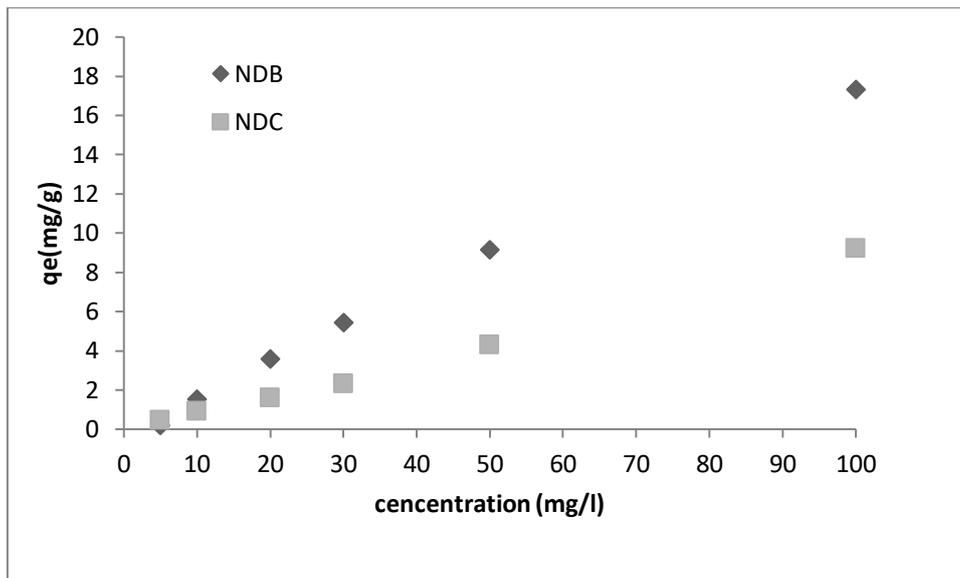


Figure 31: Influence de la concentration sur l'adsorption du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC

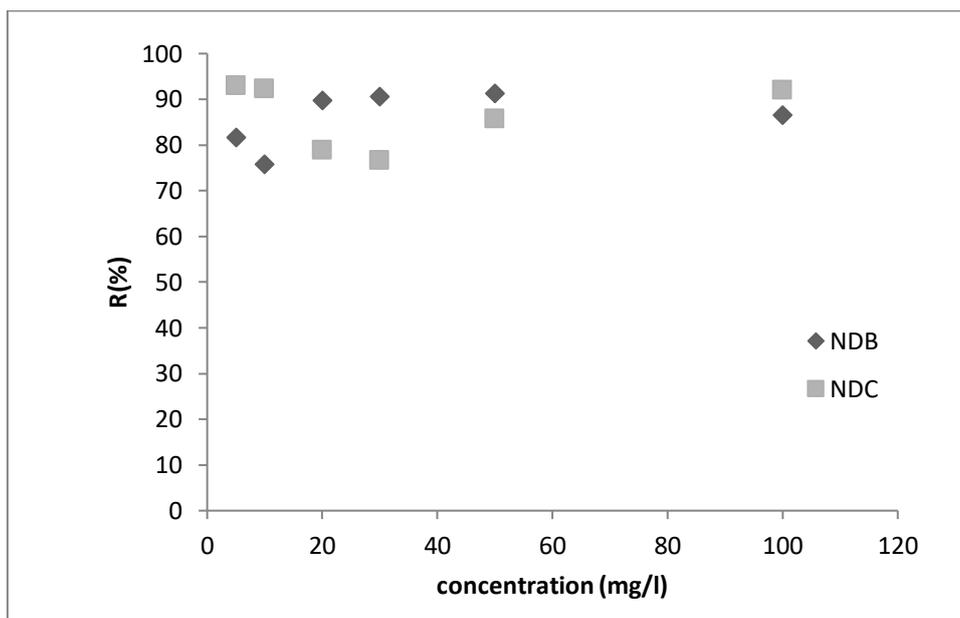


Figure 32: Influence de la concentration sur le rendement d'élimination du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC

**d.1. Isothermes d'adsorption**

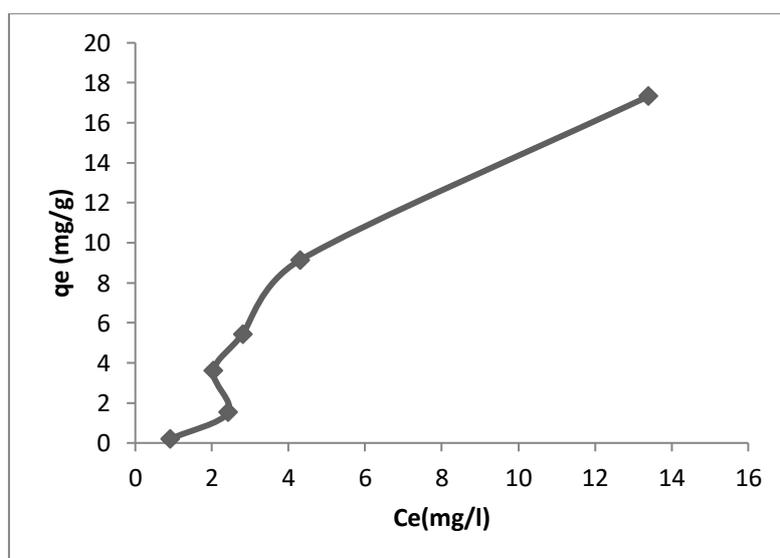
Pour étudier les isothermes d'adsorption du colorant vert de malachite par les différents adsorbants noyaux des dattes bruts et calcinés, des volumes de 100ml de concentrations différentes de colorant allant de (5 à 100 mg/l) sont mis en contact avec une masse de 0,1 g de l'adsorbant, Les conditions expérimentales sont analogues à celles des cinétiques d'adsorption, La quantité du colorant adsorbée à l'équilibre par l'adsorbant est déterminée comme suit :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \dots\dots\dots 24$$

Où :  $C_e$  est la concentration du colorant à l'équilibre (mg/l).

**d.2. Détermination des isothermes d'adsorption**

Les figures suivantes présentent les isothermes d'adsorption du colorant VM par les matériaux NDB et NDC dans le domaine de concentration étudiée.



**Figure 33:** Isotherme d'adsorption du colorant VM par les NDB

D'après les figures, nous observons que les isothermes d'adsorption du colorant VM, sur les matériaux testés NDB et NDC ont des allures différentes : la quantité du colorant augmente avec les concentrations en solution, L'isotherme obtenu avec les NDC est de type III, alors que l'isotherme obtenu avec les NDB est de type II d'après la classification de Brunauer et coll, les isothermes de ce type correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes.

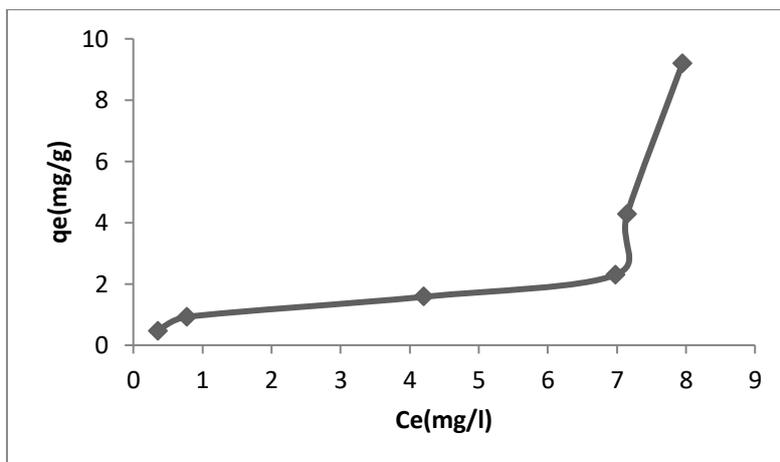


Figure 34: Isotherme d'adsorption du colorant VM par les NDC

### d.3. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Nous avons également appliqué les deux modèles d'adsorption, Freundlich et Langmuir, pour les deux matériaux NDB et NDC.

#### 1) Isothermes d'adsorption du colorant vert de malachite par les NDB

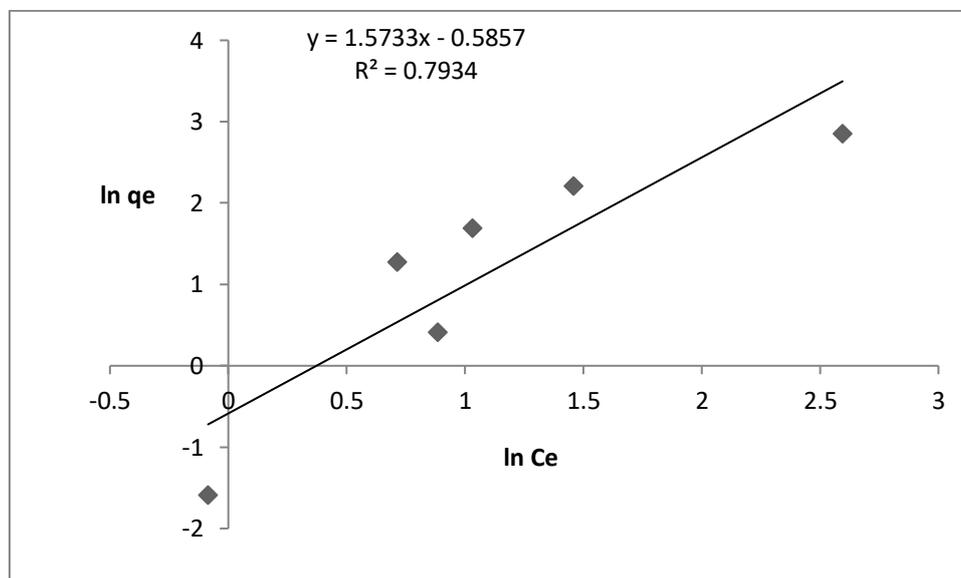
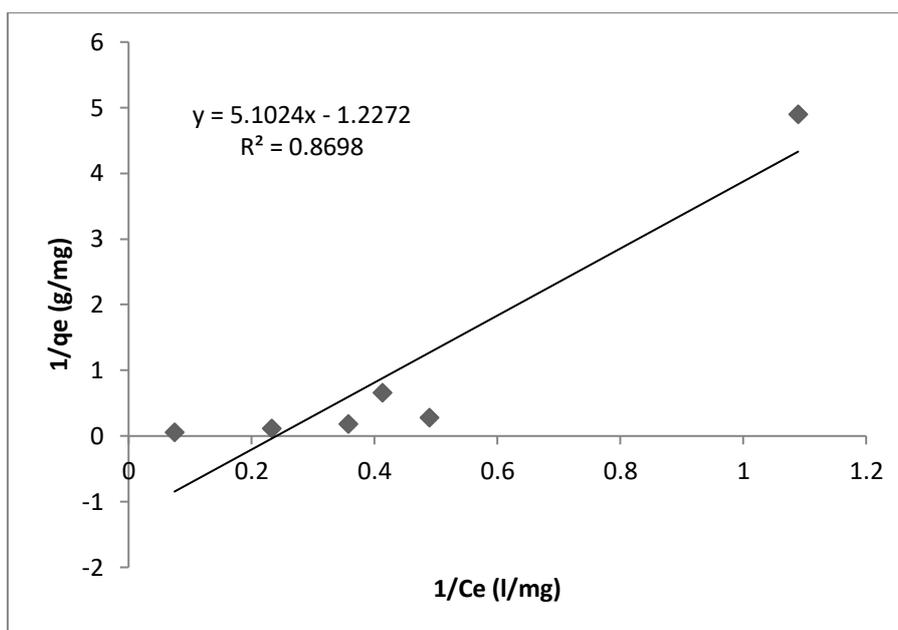
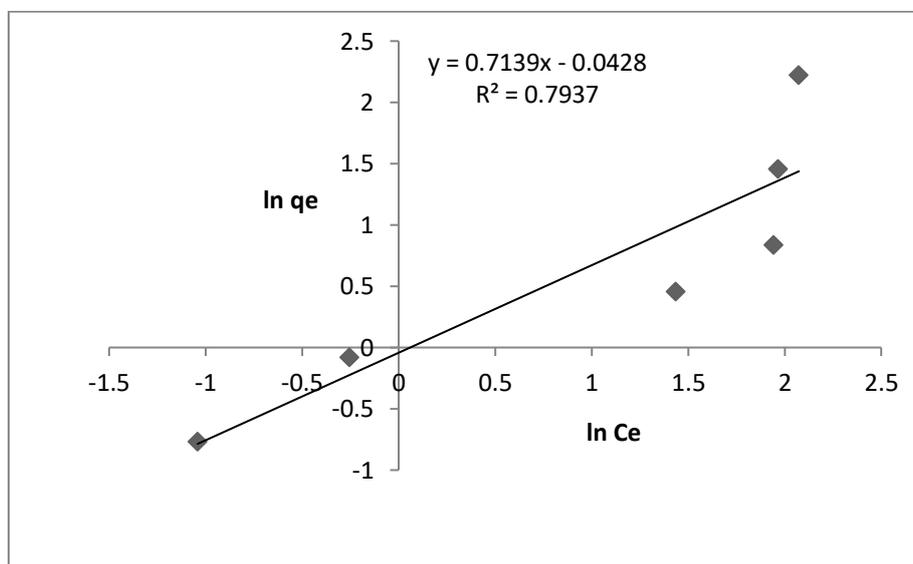


Figure 35: Application du modèle de Freundlich dans l'élimination du colorant VM par les NDB

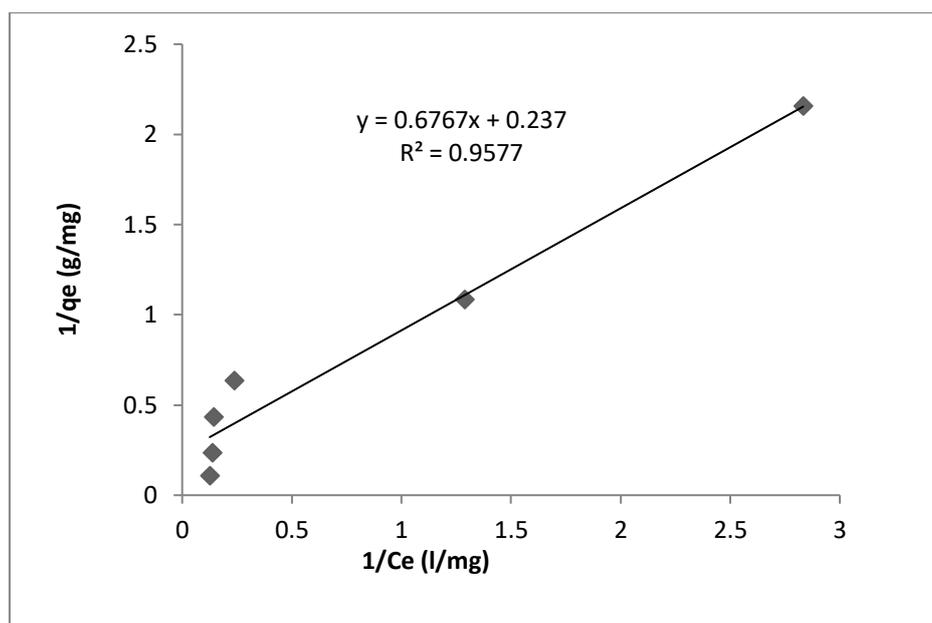


**Figure 36:** Application du modèle de Langmuir dans l'élimination du colorant VM par les NDB

2) Isothermes d'adsorption du colorant vert de malachite par les NDC



**Figure 37 :** Application du modèle de Freundlich dans l'élimination du colorant VM par les NDC



**Figure 38:** Application du modèle de Langmuir dans l'élimination du colorant VM par les NDC

L'application des deux modèles d'adsorption de Freundlich et de Langmuir nous a permis de déterminer leurs constantes en traçant les modèles linéaires. Les résultats de cette application sont regroupés dans le tableau 12.

**Tableau 12:** Constantes des deux isothermes d'adsorption du colorant VM par les NDB et NDC

Matériaux / modèle d'isothermes	Freundlich $\ln q_e = \ln K + 1/n \ln C_e$			Langmuir $1/q_e = 1/q_m + 1/b q_m * 1/C_e$		
	n	K (l/g)	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg/g)	b (l/g)	R <sup>2</sup>
NDB	0,635	1,796	<b>0,7934</b>	0,814	0,240	<b>0,8698</b>
NDC	1,400	1,043	<b>0,7937</b>	4,219	0,350	<b>0,9577</b>

A partir de ces résultats, nous constatons que les coefficients de corrélations obtenus avec le modèle de Langmuir sont de l'ordre de 0.8698 et 0.9577 et sont nettement supérieurs à ceux obtenus avec le modèle de Freundlich.

Parallèlement, la poudre des noyaux des dattes calcinées élimine mieux que la poudre des noyaux des dattes brutes non calcinées,

## Chapitre III      Application à l'élimination du colorant par les NDB et NDC

---

### e. Etude du rapport solide-solution

Cette étude nous a permis de déterminer la masse de solide optimale exprimée en gramme par litre de la suspension à traiter.

Dans une série d'erenmeyers, on met des suspensions de matériau testé, 0,5g pour les NDB et 1g pour les NDC séparément dans des volumes différents du colorant, avec la concentration initiale du colorant est constante, le mélange est agité pendant le temps du contact déjà déterminé, puis séparés par centrifugation, et analysés à la longueur d'onde .

**Tableau13 : Influence du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant VM par les NDB**

Rapport solide/solution (g/l)	2	2,5	5	10
Abs	0,139	0,216	0,275	0,356
Ce (mg/l)	0,862	1,34	1,707	2,209
qe(mg/g)	2,069	1,464	0,658	0,279
R%	82,76	73,2	65,86	55,82
pHi	8	7	6	4

**Tableau 14: Influence du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant VM par les NDC**

Rapport solide/solution (g/l)	4	5	10	20
Abs	0,087	0,094	0,119	0,137
Ce (mg/l)	0,54	0,583	0,738	0,850
qe(mg/g)	1,115	0,883	0,426	0,207
R%	89,2	88,34	85,24	83
pHi	8	7	6	4

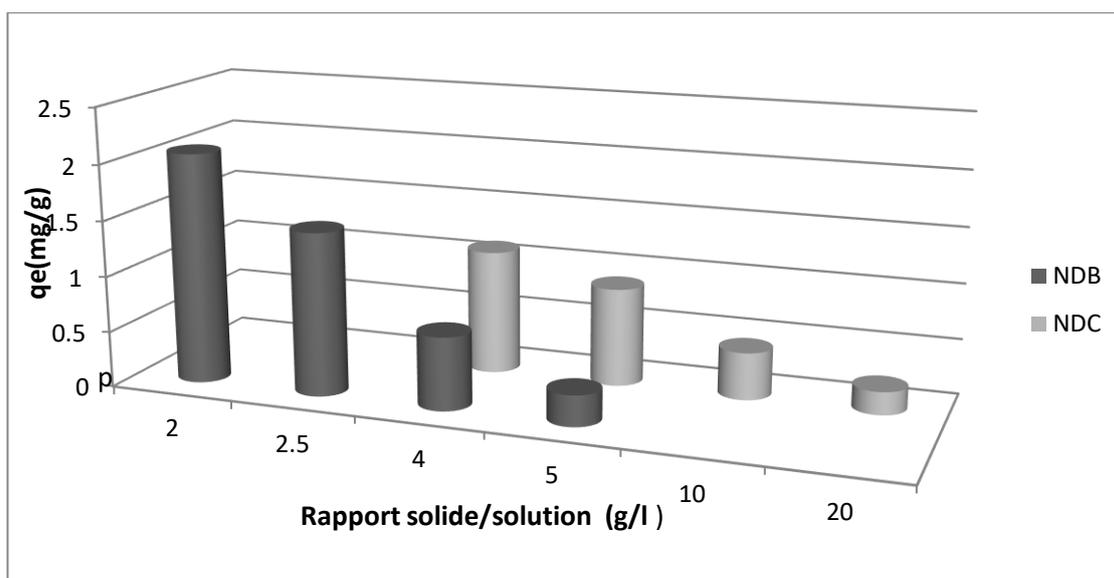


Figure 39 : variation du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant vert de malachite sur les matériaux NDB et NDC

L'examen des histogrammes montre que le rapport solide sur solution optimum est de 2g/l en présence des noyaux des dattes bruts et 4g/l en présence des noyaux des dattes calcinés. Ainsi, le volume optimum d'une suspension contenant 0,5g de NDB et 1g de NDC est de 250ml du colorant.

### III.6. Conclusion :

Dans cette étude, nous avons étudié séparément l'adsorption du colorant vert de malachite en solution par des matériaux naturels les noyaux des dattes bruts et calcinés. L'étude de l'élimination du colorant vert de malachite en solution aqueuse est influencée par divers paramètres. Les résultats obtenus montrent que le rendement d'adsorption du colorant sur les noyaux des dattes calcinés est mieux que le rendement d'adsorption du colorant sur les noyaux des dattes bruts.

# **Conclusion générale**

---

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons fixé un objectif d'étudier la possibilité d'éliminer un colorant vert de malachite par des matériaux naturels abondants les noyaux des dattes en poudre à l'état brut calciné.

Nous avons fait une recherche bibliographique qui nous a permis de comprendre les colorants, leurs classifications, leur impact sur l'environnement, ainsi le procédé du traitement par adsorption.

Les essais d'élimination du colorant vert de malachite par les deux adsorbants révèlent que les NDC éliminent mieux que les NDB, ceci est confirmé par le rendement d'adsorption obtenu

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

Dans les conditions expérimentales étudiées, la capacité maximale d'adsorption du biosorbant NDC est atteinte après un temps de contact de 15 min, alors que le temps au quel les NDB fixent le maximum du colorant est de 5min.

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

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

L'examen de l'effet du pH montre que le comportement d'adsorption des matériaux NDB et NDC dépend du pH de la solution. L'adsorption du colorant VM en présence des NDB est efficace à pH initial égale à 2, avec un rendement d'élimination de 93,68%. Cependant, la valeur optimale du pH initial de l'élimination du colorant VM par les NDC est égale à 4, le rendement d'élimination est de l'ordre de 94,54%.

L'efficacité d'adsorption du colorant VM par les NDB diminue en augmentant la masse, 95,66% ont été éliminé avec une masse de 0,5g. Alors qu'en présence des NDC, le rendement maximal d'élimination est de 97,04%, correspond à une masse de 1g de matériau NDC.

L'étude de l'effet de la température montre que l'augmentation de la température influe sur le phénomène d'adsorption, le taux d'élimination du colorant vert de malachite

## Conclusion générale

---

diminue légèrement avec l'augmentation de la température et ceci en présence des NDB et NDC, ce qui suggère qu'on est en présence d'un processus exothermique.

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

L'isotherme d'adsorption du colorant vert de malachite sur la poudre des noyaux des dattes bruts et calcinés est décrite par le modèle de Langmuir.

L'étude du rapport solide sur solution montre que le rapport optimum est de 2g/l en présence des noyaux des dattes bruts et 4g/l en présence des noyaux des dattes calcinés. Pour un volume optimum de 250ml.

Comme perspectives, nous incitons à mettre en pratique ces résultats pour traiter des effluents réels par les mêmes matériaux utilisés, il est nécessaire de caractériser ces deux matériaux par différentes méthodes d'analyses tel que la spectroscopie IRTF, MEB, MET.

Il reste à modifier les matériaux à fin d'améliorer la capacité de rétention de chaque matériau.

# **Références bibliographiques**

---

## *Références Bibliographiques*

---

- [1] Adrar Idi, Utilisation Des Noyaux De Dattes Pour L'élimination Des Ions  $Fe^{2+}$  En Solution Aqueuse, Mémoire De Magister En Chimie, Université De MOULOUZ MAMMERI DE TIZI-OUZOU, 2016.
- [2] Bertrand Sancey , Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental, Ecologie, Environnement, Université de Franche-Comté, 2011.
- [3] Welham Arthur, The Theory Of Dyeing (And The Secret Of Life), Journal Of The Society Of Dyers And Colourists, 2000.
- [4] R. M. Christie, Colour Chemistry, Royal Society Of Chemistry , Wikipedia, 2021.
- [5] Belaref Naima Zaroud Imane ,Adsorption De Rouge Congo Sur La Silice Activee, Mémoire De Master, Université De Akâli Mohan OULHADJ – BOUIRA, 2017.
- [6] Bousnoubra Ibtissem Et Djebbar Kamel, Contribution A L'élimination De Colorants (Vert De Méthyle Et Bromocrésol Pourpre) Par Procédés Photochimiques En Phase Homogène (Séparés Et Mélangés) En Phase Hétérogène En Milieu Aqueux Et Par Adsorption (Vert De Méthyle) Sur  $ZnO$  , Thèse De Doctorat, Université Des Frères Mentouri Constantine 1, 2017.
- [7] Chebli, Derradji , Traitement Des Eaux Usées Industrielles: Dégradation Des Colorants Azoïques Par Un Procédé Intégré Couplant Un Procédé D'oxydation Avancée Et Un Traitement Biologique, Thèse De Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif , 2012.
- [8] Benamroui, Faouzia. Élimination Des Colorants Cationiques Par Des Charbons Actifs Synthétisés A Partir Des Résidus De L'agriculture, Mémoire De Magister, Université Ferhat Abbas –Sétif Algérie, 2014.
- [9] Robert Didier, Parra Sandra, Pulgarin César, Chemisorption Of Phenols And Acids On  $TiO_2$  Surface, Applied Surface Science, 2000.
- [10] Guillard, Chantal, Lachheb Hinda, Houas Ammar, Influence Of Chemical Structure Of Dyes Of pH And Of Inorganic Salts On Their Photocatalytic Degradation By  $TiO_2$  Comparison Of The Efficiency Of Powder And Supported  $TiO_2$  Journal Of Photochemistry And Photobiology , A: Chemistry, 2003.
- [11] Fatima Zahra Saidi, Elimination Du Bleu De Méthylène Par Des Procédés d'Oxydation Avancée, Mémoire De Magister, Université Abou Bakr Belkaid -Tlemcen, 2013.
- [12] Zawlotzki Guivarch E, Traitement Des Polluants Organiques En Milieu Aqueux Par Procédé Electrochimique D'oxydation Avancée, Electro-Fenton, Application A La

## *Références Bibliographiques*

---

Minéralisation Des Colorants Synthétiques, Thèse De Doctorat, Université De Marne- La-Vallée, 2004.

[13] Oualid Baghriche, Contribution De Méthodes Destructives (Photolyse Et P.O.A's) Et Non Destructives A L'élimination De Deux Colorants (Bleu De Méthylène Et Rouge Congo) En Solution Aqueuse, Mémoire De Magistère, Université Mentouri Constantine, 2005.

[14] Galindoc, Jacques p , Kalta ,journal of photochemistry and photobiology ,A: Chemistry, 2001.

[15] Solozhenko EG, Soboleva NM , Goncharuk V,Decolorization Of Azodye Solutions By Fenton's oxidation,Water Research, 1995.

[16] Chawki Djelloul, Experimentation, Modelisation Et Optimisation De L'adsorption Des Effluents Textiles, Thèse De Doctorat , Université Mohamed Khiderde Biskra, 2014.

[17] Venkataraman K,The Analytical Chemistry Of Synthetic Dyes, National Chemistrylaboratory, Poona, India, 1901.

[18] Abouzaid, Amina,Etude De Différents Traitements Des Effluents De L'industrie Textile: Coagulation-Floculation-Adsorption-Nanofiltration, Thèse De Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.

[19] Desoille Henri, Scherrer Jean, Truhaut Rene, Précis De Médecine Du Travail. 5<sup>Eme</sup> Edition Masson, 1987.

[20] Bliefert Claus , Perraud Robert, Chimie De L'environnement: Air, Eau, Sols, Déchets. De Boeck 2<sup>ème</sup> Edition, Bruxelles, 2008.

[21] L Hansser,Tartrazine On Trial , Food Chemistry Toxicol Research , 1984.

[22] Norseth Tor,The Carcinogenicity Of Chromium, Environmental Health Perspectives, 1981.

[23] Bringmann G Et Kühn, R. Vergleichende Wassertoxikologische Untersuchungen An Bakterien, Algen Und Kleinkrebsen,Gesundheits-Ingenieur, 1959.

[24] Poots, V. J. P., Mckay, G, Et Healy, J. J. Removal Of Basic Dye From Effluent Using Wood As An Adsorbent, Journal (Water Pollution Control Federation), 1978.

[25] Husain, Qayyum, Potential Applications Of The Oxidoreductive Enzymes In The Decolorization And Detoxification Of Textile And Other Synthetic Dyes From Polluted Water: A Review, Critical Reviews In Biotechnology, 2006.

[26] Yuan, Rusheng, GUAN, Rongbo, SHEN, Wenzhong, Et Al.Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue By A Combination Of TiO<sub>2</sub> And Activated Carbon Fibers, Journal Of Colloid And Interface Science, 2005.

## *Références Bibliographiques*

---

- [27] Fghire R, Elbouhali H, Esshaimi M, Khouhaddou A, Caractérisation D'un Colorant Naturel, Mémoire De Magister, Université Cadi Ayyad Marrakech, 2006.
- [28] Kornbrust Douglas Et Barfknecht Thomas, Testing Of 24 Food, Drug, Cosmetic, And Fabric Dyes In The In Vitro And The In Vivo/In Vitro Rat Hepatocyte Primary Culture DNA Repair Assays, Environmental Mutagenesis, 1985.
- [29] Siedlecka, Ewa M, Więckowska Anna, Et Stepnowski Piotr, Influence Of Inorganic Ions On Mtbe Degradation By Fenton's Reagent, Journal Of Hazardous Materials, 2007.
- [30] Zawlotzki Guivarch E, Traitement Des Polluants Organiques En Milieu Aqueux Par Procédé Electrochimique D'oxydation Avancée, Electro-Fenton, Application A La Minéralisation Des Colorants Synthétiques, Thèse De Doctorat, Université De Marne- La Vallée, 2004.
- [31] Ganeshrfate Of , Azodye Insludges, Th :Chim.: Virginia Polytechnic Institute And State University, P, 1992.
- [32] Swamyj, The Biodecoloration Of Textile Dyes By The White Rot Fungustrametesversi Color", These Doctorat , University Kingston, Ontario, Canada, 1998.
- [33] Bizani E, Fytianos K, Poullos I, Tsiridis V, Photocatalytic Decolorization And Degradation Of Dye Solutions And Wastewaters In The Presence Of Titanium Dioxide", J.Hazardous Materials 136, 2006.
- [34] Desjardins R, Le Traitement Des Eaux 2èmeédition Revue, Édition De L'école Polytechnique De Montréalj, 1990.
- [35] Ariasm, Barral M. T, Mejuto J. C, J,Chemosphere, 48, P, 2002.
- [36] Cheremisinoff N.P, Handbook Of Water And Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [37] Avlonitis S.A, Poullos I, Sotiriou D, Pappas M, Moutesidis K, Simulatedcottondye Effluents Treatment And Reuse By Nanofiltration, Desalination 221, 2008.
- [38] Papic S, Koprivanac N, Bozic A. L. C, Removal Of Reactive Dyes From Wastewater Using Fe(III) Coagulant, Color. Technol, 2000.
- [39] Barclay S, Buckley C. Waste Minimization Guide For The Textile Industry, A Step To Wards Cleaner Production, The Pollution Research Group, University Of Natal Durban, South Africa, For The South African, Water Research Commission, 2000.
- [40] Vendevivere P.C, Bianchi R, Verstraete W, J. Chem. Technol Biotechnol, 1998.
- [41] Eckenfelder W, Chemical Oxidation, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Techno mic publish inf company Inc, 1992.

## *Références Bibliographiques*

---

- [42] Adosinda M, Martins M, Nelson L, Silvestre A. J.D, Queiroz M. J, Comparative Studies Of Fungaldegradation Of Single Or Mixed Bioaccessible Reactive Azodyes, Chemosphere, 2003.
- [43] López C., Valade A. G, Combourieu B, Mielgo I, Bouchon B, Lema J. M .Mechanism Of Enzymatic Degradation Of The Azodye Orange II Determined By Ex Situ <sup>1</sup> H Nuclearmagneticresonance And Electrosprayionization-Ion Trap Mass Spectrometry, Anal. Biochem, 2004.
- [44] Gupta V.K, Ali I, Saleh T.A, Nayakaa, Agarwal S, Chemical Treatment Technologies For Waste-Water Recycling, RSC Advances, 2012.
- [45] Daoud T, Bio Sorption Simultanée Du Plomb Et Du Fer Sur Une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole Nationale Polytechnique -ENP- Alger, 2007.
- [46] Chitourc , En Physico-Chimie Des Surfaces : L'adsorption Gaz-Solide Et Liquide Solide,Tome 2, O.P.U, Alger, 2004.
- [47] El Azzouzi , Préparation Des Composites Bentonite-Dérives De P4vp : Application A La Rétenion Des Colorants Textile, Mémoire de Master , Université abou bekr belkaid - Tlemcen , 1999.
- [48] Crini, G, Badot, P.-M, Et Morin-Crini, N,Traitement Des Eaux Par Du Chitosane Intérêts, Méthodes Et Perspectives, Technologies De L'Eau, 2009.
- [49] Chikhi K, Adsorption Du Zinc Sur La Bentonite De Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah –Ouargla, 2013.
- [50] Khalfaoui A ,Etude Expérimentale De L'élimination De Polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Matériaux Naturels: Application Aux Peaux D'orange Et De Banane, Thèse De Doctorat, Université Mentouri –Constantine, 2012.
- [51] Hachemi Fatiha M Elle Mortad Wahiba, Elimination Des Deux Colorants Par Adsorption Sur Un Matériau Issu De La Coquille D'escargot , Mémoire de Master, Université De Abou-bekr belkaid – Tlemcen, 2019.
- [52] Perrat C,Devenir Des Pesticides Dans Les Sols : Validation Des Méthodes D'analyse Et Isothermes D'adsorption, Mémoire De DEA, Université De Paris, 2001.
- [53] Mekaoui M, Etude De L'adsorption, De La Persistance Et De La Photodégradation De L'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) Dans Le Sol Et L'eau, Thèse D'état, Université De Mentouri de constantine, 2001.

## *Références Bibliographiques*

---

- [54] Mehennaoui Houssem Tafat Azzeddine , Etude D'élimination De Violet De Gentiane Par Les Noyaux De Datte A L'état Brut Et Traités Par Une Solution Alcaline , Mémoire Master, Université De A. m. oulhadj - bouira, 2018.
- [55] Bahlouli N , Etude De L'adsorption Du Colorant Anionique Rouge 2 Sur Charbons Actifs Et Argiles Modifiées. Mémoire De Master, Université Des Sciences Et De La Technologie d'Oran, 2014.
- [56] Kenneth N, E Gounaris, Vassilios, Et Hou, Wain-Sun, Adsorption Technology For Air And Water Pollution Control. Lewis, Chelsea, Mi, 1992.
- [57] Montgomery, James M, Engineers, Consulting, Et Al. Inc: Water Treatment Principles And Design, New York: Wiley, 1985.
- [58] Calvet, R, Terce, M, Arvieu, J. C, Et Al, Bibliographical Review, Adsorption Of Pesticides By Soils And Their Constituents, Description Of The Phenomenon Of Adsorption, In: Annales Agronomiques, 1980.
- [59] Khan, S. U. Fundamental Aspects Of Pollution Control And Environmental Science 5: Pesticides In The Soil Environment, Elsevier, New York,1980.
- [60] Senesi N. Et Chen Y, Interactions Of Toxic Organic Chemicals With Humic substances, In: Toxic Organic Chemicals In Porous Media, Springer, Berlin, Heidelberg, 1989.
- [61] ARRIS, S. Chebira, Etude Expérimentale De L'élimination Des Polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-Produits De Céréales, Thèse De Doctorat, Université De Mentouri Constantine, 2008.
- [62] Kenneth N, E Gounaris, Vassilios, Et Hou Wain-Sun, Adsorption Technology For Air And Water Pollution Control. Lewis, Chelsea, Mi, 1992.
- [63] Montgomery, James M, Engineers, Consulting, Et Al. Inc: Water Treatment Principles And Design. New York: Wiley, 1985.
- [64] Koller, Emilian, Traitement Des Pollutions Industrielles: Eau, Air, Déchets, Sols, Boues, Paris: Dunod, L'usine Nouvelle, 2004.
- [65] Ortega, Deyaniraricaurte, Étude Du Traitement Des Siloxanes Par Adsorption Sur Matériaux Poreux: Application Au Traitement Des Biogaz, Thèse De Doctorat, Université De Nantes, 2009.
- [66] Sun Lian-Ming, Meunier Francis, Et Baron, Gino, Adsorption: Procédés Et Applications, Techniques De L'ingénieur, Génie Des Procédés, 2005.

## *Références Bibliographiques*

---

- [67] Rocher Vincent, Synthèse Et Caractérisation De Billes D'alginate Magnétiques Pour L'élimination De Polluants Organiques Dans Les Effluents Par Séparation Magnétique. Thèse De Doctorat, Université Pierre Et Marie Curie-Paris Vi, 2008.
- [68] O Joseph, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués , École doctorale Chimie de Lyon , (2009).
- [69] MP Tavlieva, SD Genieva, VG Georgieva, LT Vlaev, Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash, *Journal of Colloid and Interface Science* 409 , 2013.
- [70] R Kumar, MA Barakat, Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel, *Chemical Engineering Journal* 226, (2013).
- [71] ZY Zhang, IM O'Hara, GA Kent, WOS Doherty, Comparative study on adsorption of tow cationic dyes by milled sugarcane bagasse, *Ind, Crops Prod* , (2013).
- [72] MJ Ahmed, SK Dhedan, Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, *Fluid Phase Equilibria* 317, (2012).
- [73] J Ma, F.Yu, LZhou, L Jin, MX Yang, JS Luan, YH Tang, HB Fan, ZW Yuan, JH Chen, Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes, *Appl Mater Interfaces* 4, (2012).
- [74] Abdellahi E. L.Y, Synthèse Et Propriétés De Biosorbants A Base D'argiles Encapsulées Dans Des Alginates: Application Au Traitement Des Eaux, Thèse Doctorat, Université De Limoges, 2010.
- [75] Fiani Emmanuel, Adsorption De Polluants Gazeux Sur Des Filtres De Charbon Actif. Modélisation Des Echanges Couples De Matière Et De Chaleur, Thèse De Doctorat, Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne, 2000.
- [76] Barrer Richard Maling, Zeolites And Clay Minerals As Sorbents And Molecular Sieves, Academic Press 1978.
- [77] Misra Chanakya, Industrial Alumina Chemicals, American Chemical Society Monograph 184. Washington, Dc, 1986.
- [78] Zhu, Shenmin, Yang Na, Et Zhang Di, Poly (N, N-Dimethylaminoethyl Methacrylate) Modification Of Activated Carbon For Copper Ions Removal Materials chemistry And Physics, 2009.

## *Références Bibliographiques*

---

- [79] Pavan, Paulo C, Crepaldi, Eduardo L, Gomes, Gilmarde A , Adsorption Of Sodium Dodecylsulfate On A Hydrotalcite-Like Compound, Effect Of Temperature,pH And Ionic Strength. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 1999.
- [80] Sahel, M, Et Ferrandon-Dusart O, Adsorption Dynamique En Phase Liquide Sur Charbon Actif: Comparaison Et Simplification De Différents Modèles, *Revue Des Sciences De L'eau/Journal Of Water Science*, 1993.
- [81] Sadia Fall, Dé Fluoruration De L'eau Par Les Os Calcinés : Détermination Des Isothermes D'adsorption Et Calcul Des Coefficients De Transfert Volumiques, *Mémoire D'ingénieur De Conception L'esp*, Dakar, 2006.
- [82] Hamaidi N, Modélisation Et optimisation Du Procédé D'adsorption Du Phénol Dans Un Réacteur Batch Par Les Plans D'expériences, *Thèse Doctorat, Université A, Mira-Bejaia* 2012.
- [83] Meski Samira, Comparaison Des Performances De Charbons Actifs Pour L'adsorption De Polluants Organiques, *Thèse De Doctorat, Université Abderrahmane Mira De Béjaia*, 2007.
- [84] Nigro Sabrina Et Sihali Louiza, Elimination Des Ions  $Pb^{2+}$  Par Adsorption Sur Des Charbons Actifs Préparés Et Encapsulés Dans Un Réacteur Agité Fermé, *Mémoire De Magister En Génie Chimique, Université A. Mira-Bejaia*, 2007.
- [85] Mandjiny S, Zouboulis A et Matis K, Removal Of Cadmium From Dilute Solutions By Hydroxyapatite, *Sorption Studies, Separation Science And Technology*, 1995.
- [86] Giles Charles H, Smith David, Et Huitson, Alan, General Treatment And Classification Of The Solute Adsorption Isotherm, Theoretical, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 1974.
- [87] Ourari H, Karim S, Modélisation Du Procède D'adsorption Du Phénol Sur Le Charbon Actif Valorisation D'un Déchet Solide Pour La Dépollution Des Eaux Phénolique, *Mémoire D'ingénieure D'état En Génie Chimique, Université A. Mira-Bejaia* , 2003.
- [88] Chouchane Toufik, Chouchane Saliha, Boukarai Atman, Elimination Du Plomb En Solution Par La Sciure De Bois, *Revue Des Energies Renouvelables*, 2011.
- [89] Koller E, *Aide-Mémoire Génie Chimique, 2ème Edition Dunod, Paris*, 2005.
- [90] Hazourli S, Caractecterization Of Activated Carbom Prepared From Ligmocellulosic Natural Residue Exemple Of Date Stone, *Physics Procedia*, 2009.

## *Références Bibliographiques*

---

[91] Bahia Meroufel , « Adsorption Des Polluants Organiques Et Inorganiques Sur Des Substances Naturelles : Kaolin, Racines De Calotropisprocera Et Noyaux De Dattes », Thèse De Doctorat, Université De –Lorraine, 2015.

[92] Wikipédia, Vert Malachite, 15 Mai 2020.

[93] Abou-Mesalam, Adsorption Kinetics Of Copper, Zinc, Cadmium And Nickel Ions On Synthesized Silico-Antimonate Ion Exchanger, Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects, (2003).

## Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de la performance de deux matériaux naturels la poudre des noyaux des dattes à l'état brut et calciné; dans l'élimination du colorant vert de malachite en solutions aqueuses. L'efficacité de ces matériaux sont testés en utilisant le colorant vert de malachite en fonction des différents paramètres temps de contact (le meilleur résultat en ndc à 15min de rendement 99.88% ), masse de l'adsorbant (le meilleur résultat en ndc à 1g de rendement 97.04%), la température (le meilleur résultat en ndc à 15c° de rendement 98.9%), le ph (le meilleur résultat en ndc à ph 4 de rendement 94.54%), la concentration initiale de la solution (le meilleur résultat en ndc à 5mg/l de rendement 92.94%) et le rapport solide sur solution (le meilleur résultat en ndc à rapport 4 de rendement 89,2%).

La modélisation de la cinétique du colorant a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour les deux types de matériaux étudiés. L'étude thermodynamique a montré que le processus de rétention du colorant est spontané et exothermique. L'étude de l'adsorption du colorant par les deux adsorbants a montré que le colorant a plus d'affinité pour la poudre des noyaux des dattes calcinés. En revanche, les capacités d'adsorption du colorant sont élevées que celles obtenus avec la poudre des noyaux des dattes bruts, les résultats des tests nous ont permis de choisir la poudre des noyaux des dattes calcinés comme le matériau qui présente une capacité élevée pour l'adsorption.

Mots-clés : colorant, biosorbant, adsorption, cinétique, modélisation, isotherme.

## المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة أداء مادتين طبيعيتين مسحوق نوى التمر في الحالة الخام والمكلس. في إزالة صبغة الملكيت الخضراء في المحاليل المائية. تم اختبار فعالية هذه المواد باستخدام صبغة الملكيت الخضراء كدالة لمعايير مختلفة زمن التلامس (أفضل نتيجة في الحالة الخام عند 15 دقيقة عائد 99.88٪)، كتلة المادة الماصة (أفضل نتيجة في الحالة الخام عند 1 جرام عائد 97.04٪)، درجة الحرارة (أفضل نتيجة في الحالة الخام عند 15 درجة مئوية عائد 98.9٪)، الرقم الهيدروجيني (أفضل نتيجة في الحالة الخام عند درجة الحموضة 4 بعائد 94.54٪)، التركيز الأولي للمحلول (أفضل نتيجة في الحالة الخام عند 5 ملجم / لتر بعائد 92.94٪) ونسبة المواد الصلبة إلى المحلول (أفضل نتيجة في الحالة الخام بنسبة عائد 89.2٪). المطابقة للنموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة لكلتا نوعي المواد المدروسة. أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الاحتفاظ بالصبغة هي عملية تلقائية وطاردة للحرارة. أظهرت دراسة امتصاص الصبغة بواسطة الماصتين أن الصبغة أكثر تقارباً لمسحوق أحجار التمور المكلسة. من ناحية أخرى، فإن قدرات امتصاص الصبغة أعلى من تلك التي تم الحصول عليها بمسحوق أحجار التمور الخام، وقد سمحت لنا نتائج الاختبارات باختيار مسحوق أحجار التمور المكلسة كمادة تحتوي على قدرة عالية على الامتصاص.

## Abstract

The objective of this work is the study of the performance of two natural materials the powder of date stones in the raw and calcined state; in the removal of malachite green dye in aqueous solutions. The effectiveness of these materials are tested using the malachite green dye as a function of different parameters contact time (the best result in ndc at 15min yield 99.88%), mass of the adsorbent (the best result in ndc at 1g yield 97.04%), the temperature (the best result in ndc at 15c° yield 98.9%), the ph (the best result in ndc at ph 4 with a yield of 94.54%), the initial concentration of the solution (the best result in ndc at 5mg/l with a yield of 92.94%) and the solids to solution ratio (the best result in ndc at 89.2% yield ratio).

Modeling of the kinetics of the dye revealed its compliance with the pseudo-second order kinetic model for the two types of materials studied. The thermodynamic study has shown that the dye retention process is spontaneous and exothermic. The study of the adsorption of the dye by the two adsorbents showed that the dye has more affinity for the powder of the stones of calcined dates. On the other hand, the adsorption capacities of the dye are high than those obtained with the powder of the stones of the raw dates, the results of the tests allowed us to choose the powder of the stones of the calcined dates as the material which has a high capacity for the 'adsorption.