



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية

Université de Ghardaïa

كلية العلوم والتكنولوجيا

N°d'enregistrement

/...../...../...../...../.....

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de Génie des Procédés

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique.

Thème

*Elimination d'un colorant cationique par biosorption  
en milieu aqueux en utilisant une biomasse végétale*

Réaliser par :

Mlle. BEN HOUT Ouanissa

Mlle. KHENBLOUCHI Djemaa

Le jury composé de:

Mr. MANSSOURI khaled	MCB	Univ. Ghardaïa	Président
Mr. BENARIMA ZinElabidine	MCB	Univ. Ghardaïa	Examineur
Mr. DAOUD Mounir	MCB	ENS. Laghouat	Encadrant
Mme. KHANE Yasmina	MCB	Univ. Ghardaïa	Co-Encadrante

Année universitaire 2020/2021

## Remercîment

Tous d'abord Nous remercions notre grand Dieu pour nous avoir donné la santé, le courage et la volonté pour achever notre travail.

Nous remercions **Mr. Mounir DAOUD** Maître de Conférences B au département de Physique, à l'Ecole Normale Supérieure Taleb Abderrahmane de Laghouat, et **Mme .Yasmina KHANE** Maître de conférences B au département de génie des procédés de l'Université de Ghardaïa pour avoir accepté de nous encadrer ;  
Merci pour le temps que vous nous avez consacré .Ils s'étaient toujours à l'écoute et très disponible au long de la réalisation de ce mémoire ; merci pour votre patience, vos explications éclairées, et vos encouragements.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à **Mr. Zineelabidine BENARIMA**, Maître de conférences B au département de génie des procédés de l'Université de Ghardaïa, qui nous fait l'honneur de présider le jury de ce Mémoire. Ainsi que : **Mr. Khaled MANSOURI**, Maître de conférences B au département de génie des procédés de l'Université de Ghardaïa, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos vifs remerciements vont aussi à **Mr. Mourad BENHOUIT** pour son aide afin d'accomplir notre humble mémoire.

J'en profite pour remercier **Mr. Djaber AOUF**, le responsable du laboratoire génie des procédés 1 pour son aide précieuse durant le déroulement des travaux de projet de fin d'étude.



## DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

A Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné le courage, la santé, et m'a accordé son soutien durant les périodes les plus difficiles.

A mes parents

Ma chère mère **Oum elkhair**, pour l'affection et l'amour qui m'ont donné le courage et la force dans les moments les plus difficiles.

Mon cher père **Sadek**, pour son soutien moral et ses conseils les plus précieux qui m'ont servi dans ma vie et son encouragement sans limite.

À ma chère Sœur **Khadîdja** et son époux **Djamel** et ses enfants  
**Ziad- Taha – Mohammed - Aicha habiba - Slimane.**

À ma chère Sœur **Djamila** et son époux **Djaloul** et leur fille **Fatima zohra.**

À mon cher frère **Omar** et sa femme **Fatima** et ses enfants **Mohammed** et **Fadila.**

À ma chère sœur **Fouzia** et ma cher frère **Saleh.**

À l'âme de mon cher frère **Slimane** qui a tant espéré voir ce jour, mon exemple éternel, mon soutien moral, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis. Vous resterez à jamais dans mon cœur, à toi mon frère

À mon binôme **Djemaa**, avec lequel j'ai le plaisir de partager ce travail

À toutes mes copines **Maroua – Alia - Zineb- Dalal - Nassima - Halla - Keltoum - Khira.**

À tout ma famille, et mes collègues.



**OUANISSA**

## DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

A ma chère mère,

A mon cher père,

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs. Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments et la reconnaissance que je vous porte.

À mes chères sœurs : **Fairouz, Yakout, Basma, Chikha , Manale.**

A mon frère: **Zakaria.**

À ma chère binôme **Ouanissa** pour le parcours que nous a fait ensemble

Ainsi qu'à toute sa famille

À mes chère copines : **Keltoum, Hayat, Manale, Kholoud, Hanane, Djehida, Sabah, Nesrine, Saliha, Hadjer, Zaineb**

A mes amis: **Hamza, Madani , Kamal**

À tous mes amis et toute ma famille qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès. Je souhaite une bonne santé.

À tous ceux que j'aime.

À tous ceux qui sont dans mes pensées et que je n'ai pas cités.



**DJEMAA**

- A : absorbance
- b : constante de Langmuir (L/mg)
- $C_0$  : concentration initiale en colorant (mg/L)
- $C_e$  : concentration à l'équilibre en colorant (mg/L)
- $k_1$  : constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-premier ordre
- $k_2$  : constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-second ordre
- $K_L$  : Constante de Langmuir
- $K_c$  : constante de distribution de sorption à l'équilibre
- $K_F$  : capacité d'adsorption de l'équation de Freundlich (L/mg)
- $K_i$  : constante de vitesse d'adsorption du modèle diffusion intraparticulaire
- m : masse de l'échantillon (g)
- n : constante de Freundlich
- $Q_e$  : quantité d'adsorption à l'équilibre (mg de soluté /g d'adsorbant)
- $Q_{max}$  : quantité maximale d'adsorption (mg/g)
- $Q_t$  : quantité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
- $Q_{ecal}$  : quantité d'adsorption calculée
- R : constante des gaz parfaits ( $J/mol \cdot K^{-1}$ )
- $R^2$  : coefficient de détermination
- R% : rendement d'adsorption (%)
- T : température a ( $^{\circ}C$  ; K)
- t : temps de contact (min)
- V : volume de la solution (mL)
- $\lambda$  : longueur d'onde (nm)
- $\Delta G^{\circ}$  : variation d'enthalpie libre standard (kJ/mol)
- $\Delta H^{\circ}$  : variation d'enthalpie standard (kJ/mol)
- $\Delta S^{\circ}$  : variation d'entropie standard (J/mol.K)
- UV : Ultra-violet
- pH<sub>pzc</sub> : pH de point de charge nulle
- VM : vert de malachite
- PDA : pédicelles des dattes activées
- PDB : pédicelles des dattes brutes
- CS : chitosane

**CHAPITRE I : ADSORPTION**

Tableau 1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....4  
 Tableau 2: Exemple de répartition des pores d'un adsorbant .....13

**CHAPITRE II: COLORANTS**

Tableau 3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classé par intensité croissante  
 .....15

**CHAPITRE III: MATERIAUX ADSORBANTS**

Tableau 4: Propriétés du chitosane .....25

**CHAPITRE IV: METHODES ET TECHNIQUE**

Tableau 5 : Matériels et appareillages et Produits utilisées. ....26  
 Tableau 6: les étapes de préparation de biosorbant à partir les pédicelles des dattes. ....28  
 Tableau 7 : Propriétés de bleu de méthylène et vert de malachite. ....31  
 Tableau 8: Conversion la concentration de mol/L à mg/L. ....33

**CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Tableau 9: Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du BM par PDB. ....47  
 Tableau 10: Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du BM par PDA. ....47  
 Tableau 11: Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du VM par PDB. ....47  
 Tableau 12: Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du VM par PDA .....47  
 Tableau 13: Paramètres de Diffusion intra-particulaire de PDB bleu de méthylène. ....50  
 Tableau 14: Paramètres de Diffusion intra-particulaire de PDA bleu de méthylène. ....50  
 Tableau 15: Paramètres de Diffusion intra-particulaire de PDB, vert de malachite. ....51  
 Tableau 16: Paramètres de Diffusion intra-particulaire de PDA, vert de malachite. ....51  
 Tableau 17: Les constantes des isothermes d'adsorption du BM sur les PDB et PDA. ....55  
 Tableau 18: Les constantes des isothermes d'adsorption du VM sur les PDB et PDA. ....56  
 Tableau 19: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM. ....60  
 Tableau 20: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM .....61  
 Tableau 21: Etude comparative pédicelles des dattes vs d'autres biosorbants avec BM .....65  
 Tableau 22 : Etude comparative pédicelles des dattes vs d'autres biosorbant avec VM. ....65

**CHAPITRE I : ADSORPTION**

Figure 1: Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique .....4  
 Figure 2 :Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un de l'adsorbant .....5  
 Figure 3: Les isothermes d'adsorption en phase liquide.....10  
 Figure 4: Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich .....11  
 Figure 5: Modèle d'adsorption en monocouche selon Langmuir .....12

**CHAPITRE II: COLORANTS**

Figure 6 : Représentation schématique de la structure des pores de l'adsorbant .....13

**CHAPITRE III: MATERIAUX ADSORBANTS**

Figure 7: Différence de structure chimique entre le chitine et le chitosane .....23  
 Figure 8: Procédé d'obtention du chitosane à partir de carapace de crustacées .....24

**CHAPITRE IV: METHODES ET TECHNIQUE**

Figure 9 : La méthode de préparation des pédicelles des dattes .....27  
 Figure 10: (a)-Pédicelles des dattes ; (b)- Avant l'activation ; (c)- Après l'activation .....28  
 Figure 11: les membranes : (a)- avant le séchage (b)- après le séchage. ....29  
 Figure 12: UV marque a (SECOMAM (Uvline 9400)). .....30  
 Figure 13 : (a)-bleu de méthylène ; (b)-vert de malachite. ....32  
 Figure 14: Préparation de la courbe d'étalonnage. ....32

**CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Figure 15: pH de point de charge nulle des biosorbants : (a)-PDB ; (b)- PDA.....36  
 Figure 16: Détermination de  $\lambda$  max des colorants a- BM ; b- VM. ....37  
 Figure 17: les courbes d'étalonnage :(a)- BM à 664 nm ; (b)- VM à 617nm. ....38  
 Figure 18: Evolution de la quantité de BM adsorbée en fonction de temps de contact par :(a)- PDB ;(b)-PDA.....39  
 Figure 19: Evolution de taux d'élimination R% de VM en fonction de temps de contact par :(a)- PDB ; (b)-PDA.....39  
 Figure 20: Evolution de la quantité de VM adsorbée en fonction de temps de contact par : (a)- PDB ; (b)- PDA.....41  
 Figure 21: Evolution de taux d'élimination R% de VM en fonction de temps de contact par : (a)- PDB ; (b)- PDA.....41  
 Figure 22: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différentes concentrations en BM : (a)-PDB ; (b)- PDA. ....43

Figure 23 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différentes concentrations en VM : (a)- PDB (b)- PDA.....	44
Figure 24: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations en BM :(a)- PDB ; (b)- PDA. ....	45
Figure 25: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations en VM : (a)- PDB ; (b)- PDA. ....	46
Figure 26: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de diffusion intra-particulaire pour les différentes concentrations en BM : .....	48
Figure 27: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de diffusion intra-particulaire pour les différentes concentrations en VM :(a)- PDB ; (b)- PDA. ....	49
Figure 28: Isothermes d'adsorption BM par PDB et PDA. ....	52
Figure 29: Isothermes d'adsorption VM par PDB et PDA. ....	52
Figure 30: Linéarisation du modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir .....	53
Figure 31: Linéarisation du modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich.....	54
Figure 32: Influence du pH sur l'adsorption de BM par PDB et PDA.....	57
Figure 33: Influence du pH sur l'adsorption de VM par PDB et PDA.....	57
Figure 34: Influence de la température sur l'adsorption du BM par PDB et PDA.....	58
Figure 35: Influence de la température sur l'adsorption du VM par PDB et PDA.....	59
Figure 36: Effets de la température sur l'adsorption de BM par PDB et PDA.....	60
Figure 37: Effets de la température sur l'adsorption de VM par PDB et PDA. ....	61
Figure 38: Etude comparative de l'adsorption de BM avec différent matériaux pour les différentes concentrations : (a)- 12,8 mg/L ; (b)- 25,6 mg/L.....	62
Figure 39: Le taux d'adsorption de BM avec différent matériaux pour les différentes concentrations : a- 12,8 mg/L ; b- 25,6 mg/L. ....	62
Figure 40: Etude comparative de l'adsorption de VM avec différent matériaux pour les différentes concentrations : a- 14,6 mg/L ; b- 29,2 mg/L. ....	63
Figure 41: Le taux d'adsorption de VM avec différent matériaux pour les différentes concentrations : a- 14,6 mg/L ; b- 29,2 mg/L. ....	64



Liste des tableaux	
Liste des figures	
Sommaire	
Introduction.....	1
I. Adsorption .....	3
I.1.Définition.....	3
I.2.Types d'adsorption .....	3
I.2.1.Adsorption physique (physisorption).....	3
I.2.2.Adsorption chimique (chimisorption).....	3
I.3.Mécanisme d'adsorption.....	5
I.4.Facteurs influant l'adsorption .....	5
I.4.1.Nature de l'adsorbant .....	5
I.4.2.Nature de l'adsorbat.....	6
I.4.3.Conditions opératoires .....	6
I.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	7
I.5.1.Modèles de pseudo-premier ordre .....	7
I.5.2. Modèle de pseudo-second ordre .....	8
I.5.3.Modèle de diffusion intra-particulaire .....	8
I.6.Classification des isothermes d'adsorption.....	9
I.7.Modélisation des isothermes d'adsorption .....	10
I.7.1.Modèle de Freundlich .....	10
I.7.2.Modèle de Langmuir.....	11
I.8.Structure poreuse des adsorbants .....	12
I.9.Propriétés de l'adsorbat .....	13
II.COLORANTS .....	14
II.1.Définition.....	14
II.2.Origine de la couleur .....	14
II.3.Nature des colorants .....	15
II.3.1.Colorants naturels.....	15

II.3.2. Colorants synthétiques.....	15
II.4. Classification des colorants .....	16
II.4.1. Classification chimique .....	16
II.4.2. Classification tinctorial.....	17
II.5. Utilisation et application des colorants.....	19
II.6. Méthodes d'élimination des colorants.....	19
II.7. Toxicité des colorants.....	20
III. Matériaux adsorbant.....	21
III.1. Différents types d'adsorbants.....	21
III.1.1. Adsorbants traité .....	21
III.1.2. Adsorbants non traité .....	21
III.2. Classification des biosorbants .....	22
III.2.1. Biosorbants d'origine aquatique .....	22
III.2.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle.....	22
III.3. Chitosane.....	22
III.3.1. Découverte .....	22
III.3.2. Structure chimique .....	23
III.3.3. Procédé d'obtention du chitosane .....	24
III.3.4. Propriétés du chitosane .....	25
IV. Méthodes et technique .....	26
IV.1. Introduction.....	26
IV.2. Origine et préparation des biosorbants .....	27
IV.2.1. Origine de biosorbant.....	27
IV.2.2. Préparation de biosorbant .....	27
IV.2.3. Préparation de la solution de chitosane.....	29
IV.2.4. Préparation des membranes de chitosane / pédicelles des dattes .....	29
IV.3. Détermination du pH de point de charge nulle (pH pzc) .....	29
IV.4. Spectroscopie UV .....	30
IV.5. Préparation de l'adsorbat .....	31

IV.5.1.Choix des colorants étudiés .....	31
IV.5.2.Préparation de la solution mère BM et VM .....	32
IV.6.Etude de l'adsorption du BM et du VM sur les PDB et PDA.....	33
IV.6.1.Etude de la cinétique d'adsorption.....	33
IV.6.2.Etude de l'isotherme d'adsorption .....	33
IV.6.3.Influence de la température.....	33
IV.6.3.1.Etude thermodynamique .....	33
IV.6.4.Influence du pH .....	34
IV.7.Etude de l'adsorption du BM et du VM sur les membranes .....	34
V. Résultats et discussion.....	35
V.1.Introduction .....	35
V.2.Détermination du pH à charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) .....	35
V.3.Détermination de longueurs d'onde maximale .....	36
V.4.Courbe d'étalonnage .....	37
V.5.Etude de la cinétique d'adsorption .....	38
V.5.1.Effet du temps de contact sur la cinétique d'adsorption du BM .....	38
V.5.2.Effet du temps de contact sur la cinétique d'adsorption du VM .....	40
V.5.3.Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	42
V.6. Etude de l'isotherme d'adsorption .....	51
V.6.1.Modélisation des isothermes d'adsorption.....	53
V.6.3.Analyse des paramètres de l'isotherme d'adsorption.....	55
V.7.Etude de l'effet du pH.....	56
V.8.Etude de l'effet de la température .....	58
V.8.1.Etude thermodynamique .....	59
V.9.Application de la Chitosane .....	61
V.10.Performance du biosorbant PDA.....	65
Conclusion .....	66
Références.....	68
Résumé	

## Introduction générale

La pollution et l'activité industrielle sont souvent liées dans l'esprit du public, alors que les activités agro-industrielles exercent aussi une pression croissante sur les réserves des eaux douces. Effectivement, en raison du rejet des déchets liquides industriels contenant des substances chimiques dans le milieu aquatique, ces activités peuvent entraîner des problèmes de pollution de l'eau.

Les colorants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est indésirable ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces substances chimiques, s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement

Il existe différentes techniques d'élimination des polluants organiques, telles que les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ion, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption (1).

L'objectif de cette étude se repose d'une part sur la valorisation des pédicelles des dattes par une production des biosorbants (PDB, PDA et membranes), et d'autre part, éliminer un colorant cationique (bleu de méthylène / vert de malachite) par la méthode de l'adsorption avec pédicelles des dattes qu'on a l'activer afin d'améliorer les propriétés de surfaces et d'autre part, valoriser un matériau local très abondant. Ensuite, elle est utilisée comme adsorbant naturelle à faible couts pour éliminer les deux colorants.

En plus, nous avons fabriqué des films par mélanger biosorbants avec le chitosane issus du milieu naturel, afin améliorer leur capacité de rétention. Ainsi nous allons étudier les effets des différents paramètres pour optimiser le procédé tels que Temps de contact, température et pH ...ect.

La progression de cette étude s'étale sur trois parties:

La première partie sera consacrée pour l'étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption, les colorants et les matériaux adsorbants.-

Dans la deuxième partie nous exposerons la procédure expérimentale qui rassemblera tous les moyens d'analyse et les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude.

La troisième partie sera dédiée pour la présentation des résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions.

Une conclusion générale sera établie à l'issue des travaux

## **I. Adsorption**

### **I.1.Définition**

Le terme « adsorption » qui vient du latin, est un phénomène de surface (2) par lequel des molécules d'un gaz ou d'un liquide, appelé adsorbat, se fixent sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, c'est à dire la surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un matériau poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules (3).

L'adsorption est un processus réversible. Le phénomène inverse, appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme de l'adsorption (4).

### **I.2.Types d'adsorption**

#### **I.2.1.Adsorption physique (physisorption)**

L'adsorption physique est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électro-neutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals qui ne détruisant pas l'individualité des molécules lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole (5).

L'amplitude de l'énergie d'activation est couramment utilisée comme base pour différencier l'adsorption physique et chimique. Les réactions physiques d'adsorption sont facilement réversibles, l'équilibre atteint rapidement et donc les besoins énergétiques sont faibles, allant de 5 à 40 kJ/ mol (6).

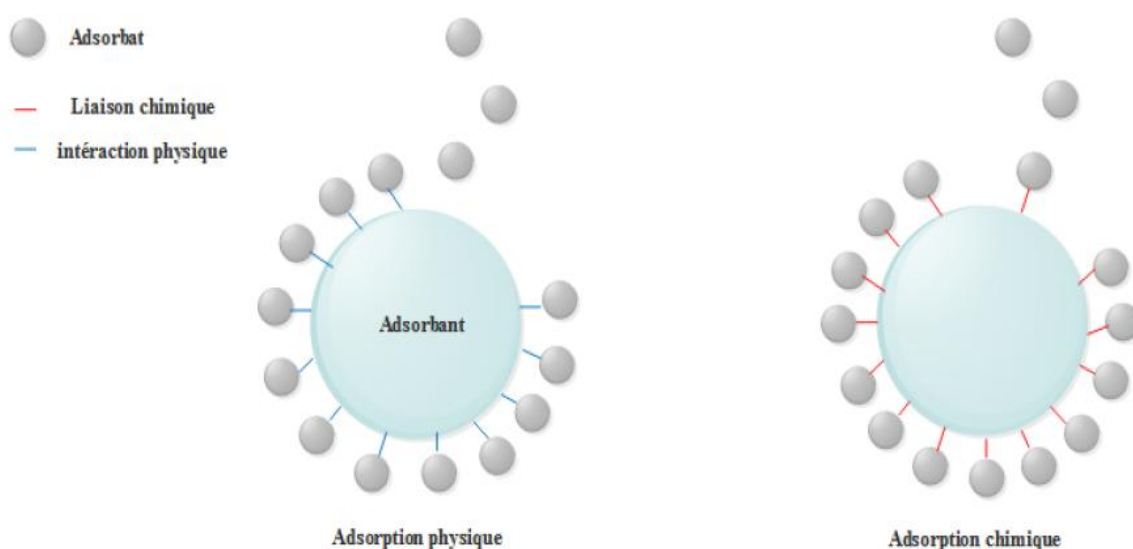
#### **I.2.2.Adsorption chimique (chimisorption)**

L'adsorption chimique est un processus mettant en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes, entre l'adsorbât et l'adsorbant, causant la destruction de l'individualité de l'adsorbât. Ces molécules s'adsorbent sous forme de monocouches (7).Ce processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liaisons chimiques a lieu entre une molécule de l'adsorbat et une position particulière de l'adsorbant, appelée site actif (4).

L'adsorption chimique est spécifique, implique des forces plus fortes et nécessite donc des énergies d'activation plus importantes (par exemple, 40 à 800 kJ/mol) (4).

**Tableau 1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (8).**

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant/adsorbat)	Types de liaison
Quantité adsorbée	Détermination par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du Phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	De 100 à 1000 kJ/mol	Environ 50 KJ/mol
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces Adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

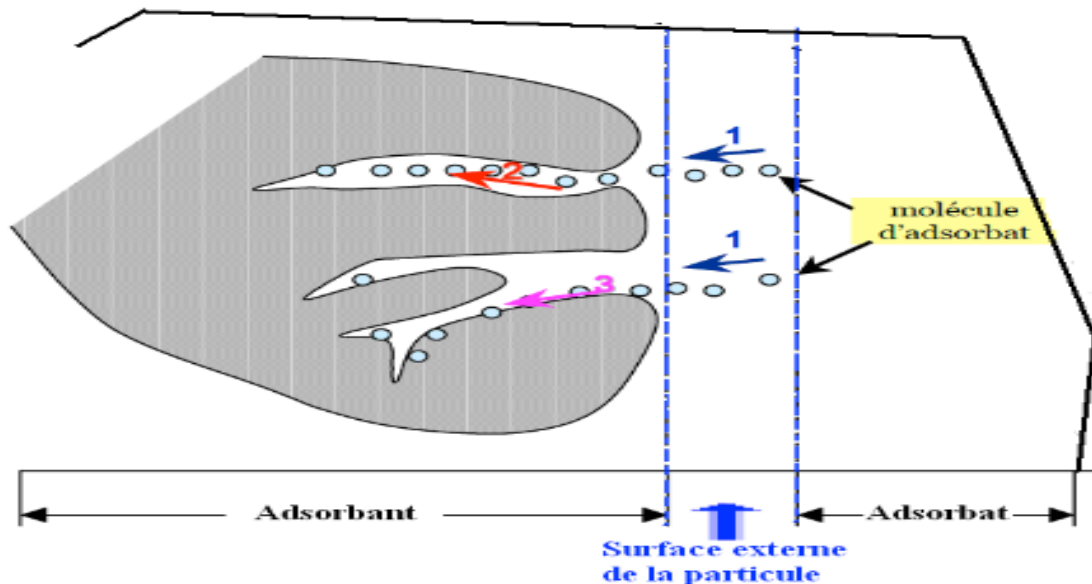


**Figure 1: Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique (9).**

## I.3.Mécanisme d'adsorption

Les réactions d'adsorption sont souvent exothermiques. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes décrites sur la **Figure 2**:

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite ;
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe) ;
3. Diffusion dans le volume poreux ;
4. Adsorption en surface ;
5. Diffusion de l'adsorbat en surface ;
6. Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due au corrélation de la réaction ;
7. Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide (8).



**Figure 2 :**Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un de l'adsorbant (10).

## I.4.Facteurs influant l'adsorption

### I.4.1.Nature de l'adsorbant

#### ✚ La surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant (11).



### **La distribution de la taille des pores**

L'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat. Un des effets de l'activation chimique est l'élargissement des pores afin de faciliter l'accès de l'adsorbat. Il faut souligner que la chimie de surface du matériau conditionne l'adsorption, on peut citer le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (pH de point de charge nulle), les groupements fonctionnels de surface etc **(12)**.

#### **I.4.2.Nature de l'adsorbat**

##### **Polarité**

Le soluté polaire aura plus d'affinité pour l'objet le plus polaire parmi le solvant et l'adsorbant **(12)**.

##### **Solubilité**

« Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » selon la règle de Lundelius **(7)**.

##### **Taille des molécules**

La taille des molécules de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat).Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions **(13)**.

#### **I.4.3.Conditions operatories**

##### **Concentration en adsorbant et en adsorbat**

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substances dissoutes suit la loi de Freundlich **(14)**.

### ✚ Température de la solution

Pour la physisorption, ce phénomène est exothermique, et les résultats sont nettement meilleurs lorsque le milieu se trouve à basse température. Par contre la chimisorption est endothermique (11).

### ✚ Présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges)

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption (12).

### ✚ pH du milieu

L'adsorption est maximale au point isoélectrique. En ce point les liaisons de l'adsorbât avec l'eau sont faibles (7).

### ✚ Vitesse d'agitation

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides (14).

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

### I.5.1. Modèles de pseudo-premier ordre

L'expression de la cinétique de premier ordre de Lagergren basée sur la capacité d'adsorption de solide est généralement exprimé comme suit (15):

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (1)$$

Où  $Q_t$  : les capacités d'adsorption de l'adsorbant (mg/g) à l'instant t (min)

Et  $Q_e$  : les capacités d'adsorption de l'adsorbant (mg/g) à l'équilibre

$K_1$  : est la constante de vitesse de l'adsorption (l/min).

La valeur de  $Q_t$  en mg/g est à l'instant t est obtenue à partir la relation suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \frac{v}{m} \quad (2)$$

Avec :

V : volume de la solution (L) ;

m : la masse de l'adsorbant (g) ;

C<sub>0</sub>: concentration initiale (mg/L) ;

C<sub>e</sub>: concentration résiduelle à l'instant t (mg/g) ;

Q<sub>t</sub> : quantité du produit adsorbé par unité de masse de l'adsorbant exprimé en (mg/g) ;

L'intégration de l'équation 1 entre 0 et t conduit à l'équation

$$\ln(Q_e - Q_t) = -\ln K_1 + Q_e \quad (3)$$

### I.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle pseudo deuxième ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. Le modèle est exprimé par:

(16)

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (1)$$

K<sub>2</sub> est la constante de vitesse.

L'intégration de équation 1 selon les conditions suivantes : t = 0 à t = t et

q = 0 à q = q, donne.

$$\frac{t}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t^2 \quad (2)$$

Cette équation peut être exprimée par :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{K_2 Q_e^2} \quad (3)$$

Où K<sub>2</sub> : est la constante de vitesse d'adsorption de second ordre (g/mg.min).

### I.5.3.Modèle de diffusion intra-particulaire

Les deux modèles cités précédemment ne donnent pas toutes les informations sur le mécanisme d'adsorption. De ce fait on utilise un autre modèle qui est celui de Le modèle de Weber et Morris ou modèle de diffusion intra-particulaire qu' il a été établi que le mécanisme d'adsorption des composés en milieux aqueux sur des adsorbants solides poreux se déroule en plusieurs étapes: (17, 18).

1. Diffusion externe du réactif A à travers la couche limite située au voisinage du grain;
2. Diffusion interne du réactif (diffusion intra-particulaire) dans la structure poreuse du solide;
3. Adsorption du réactif A sur un site actif de la surface de l'adsorbant

Il est représenté par l'équation suivante:

$$Q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad 1$$

Où  $Q_t$  (mg/g) : est la quantité adsorbée au temps  $t$ ;

$C$  : est l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées.

La valeur de  $C$  donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite;

$K_i$  (mg/g.mn<sup>1/2</sup>) est la constante de diffusion intra-particulaire.

### I.6. Classification des isothermes d'adsorption

#### Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant (19).

#### Classe L

Les courbes de type L (dites de Langmuir) sont les plus fréquentes. Ce type indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement est rencontré dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat (20).

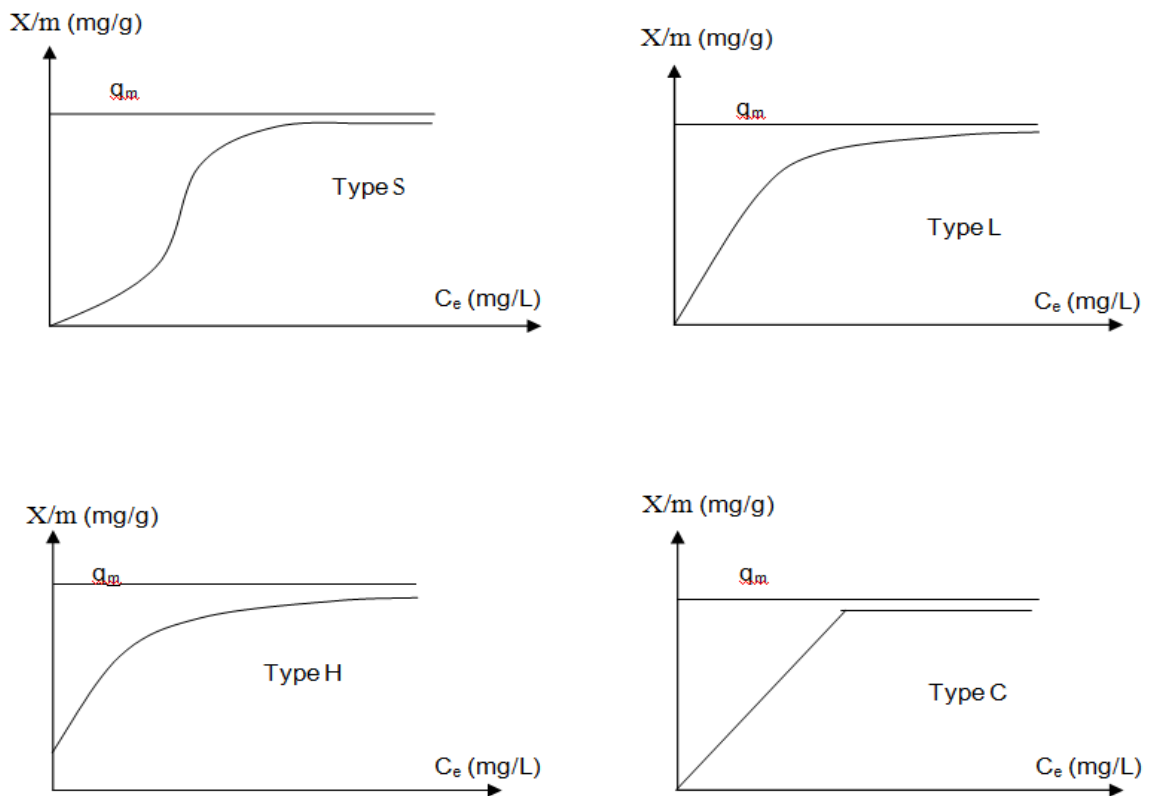
#### Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très

fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (19).

**✚ Classe C**

Ce type est caractérisé par une constante de partition de substrat entre le solvant et l'adsorbant, jusqu'à saturation, ce qui est comparable à un échange de soluté entre deux liquides immiscibles (21).



**Figure 3: Les isothermes d'adsorption en phase liquide (22).**

**I.7.Modélisation des isothermes d'adsorption**

**I.7.1.Modèle de Freundlich**

Est un modèle empirique basé sur l'adsorption par une surface hétérogène, soit une surface avec des propriétés variables, c'est-à-dire que toutes les propriétés de surface sont inégalement réparties. Ceci est applicable à une sorption non idéale ainsi qu'à un processus de sorption multicouche. Le modèle de Freundlich est donné par l'équation suivante (23) :

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

Où  $K$  (L/g) et  $n$  (sans dimension) étant deux constantes ( $n < 1$ ).

$K$  : est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale,

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

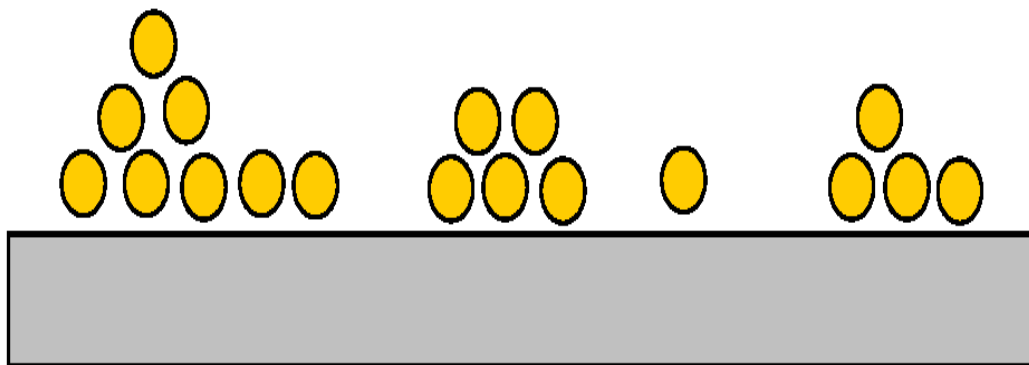
L'équation de Freundlich peut être représentée sous une forme linéaire :

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le sol.

Selon la valeur de  $1/n$ , différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant; ainsi on distingue **(13)** :

- $1/n = 1$  : l'isotherme linéaire de type C;
- $1/n > 1$  : l'isotherme concave de type S;
- $1/n < 1$  : l'isotherme convexe de type L;
- $1/n \ll 1$  : l'isotherme de type H ;



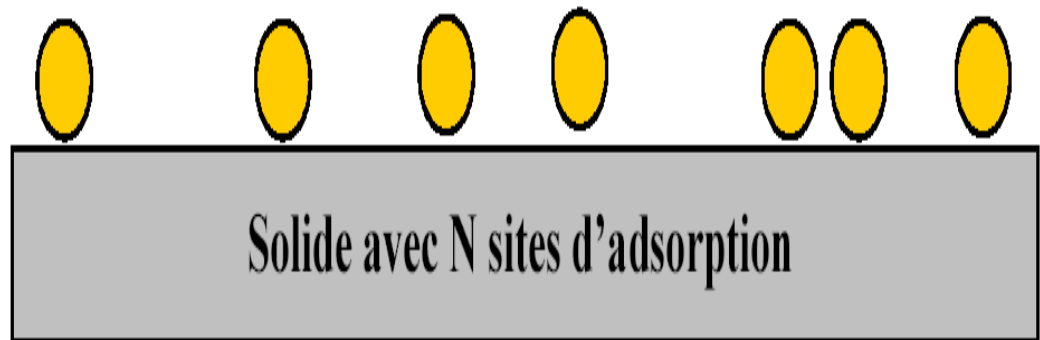
**Figure 4: Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich (19).**

### I.7.2. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- l'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée (13).



**Figure 5: Modèle d'adsorption en monocouche selon Langmuir (19).**

A l'équilibre, on retrouve une équation (Langmuir, 1915) (24) ,

Telle que :

$$Q_e = Q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

Où  $Q_e$  : est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g);

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

$Q_m$ : la capacité maximale d'adsorption (mg/ g)

$b$  : le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption (1/ mg)

### **I.8.Structure poreuse des adsorbants**

Selon la classification I.U.P.A.C.(International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes (25) :

- ❖ les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- ❖ Mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- ❖ Macropores de diamètre supérieur à 50 nm ;



**Figure 6 : Représentation schématique de la structure des pores de l'adsorbant (26).**

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans les phénomènes d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne de l'adsorbant. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption.

**Tableau 2: Exemple de répartition des pores d'un adsorbant (27).**

Désignation	Rayon des pores (nm)	Volumes poreux ( $cm^3/g$ )	Surface spécifique ( $m^2/g$ )
Micropores	< 2	0,2 - 0,6	400 - 900
Mésopores	2 - 50	0,02 - 0,1	20 - 70
Macropores	> 50	0,2 - 0,8	0,5 - 2

### I.9. Propriétés de l'adsorbant

- ❖ masse moléculaire
- ❖ structure moléculaire
- ❖ point d'ébullition
- ❖ température critique
- ❖ chaleur d'adsorption
- ❖ réactivité chimique
- ❖ solubilité dans l'eau
- ❖ limites d'explosivité caractère corrosif, etc (28).



### II.COLORANTS

#### II.1.Définition

Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Les colorants sont utilisés pour donner une coloration durable à une matière, ou pour colorer certains aliments. Ils possèdent deux propriétés spécifiques : la couleur et l'aptitude à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression (29).

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée par absorption sur un corps, ou par transmission ou diffusion (30), la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores) (31).

#### II.2.Origine de la couleur

En 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore (je porte la couleur).

Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente). Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats.

L'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH<sub>2</sub>) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome (32).

**Tableau 3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classé par intensité croissante (33).**

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ )	Amino ( $-\text{NH}_2$ )
Nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$ )	Méthylamino ( $-\text{NHCH}_3$ )
Carbonyle ( $>\text{C}=\text{O}$ )	Diméthylamino ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )
Vinyle ( $-\text{C}=\text{CH}_2$ ) ou méthine ( $>\text{C}=\text{}$ )	Hydroxyle ( $-\text{OH}$ )
Nitro ( $-\text{NO}_2$ )	Alkoxy ( $-\text{OR}$ )
Thiocarbonyle ( $>\text{C}=\text{S}$ )	

### II.3. Nature des colorants

#### II.3.1. Colorants naturels

Seuls une douzaine de colorants naturels ont été utilisés :

l'indigo (bleu), extrait de l'indigotier, de la famille des papilionacées ; la garance (alizarine, colorant rouge extrait de la racine de *Rubiatinctorum*) ; le campêche ; la gaude (jaune) ; la cochenille (carmin) ; les murex (coquillages dont on extrayait la pourpre) ; les boues et argiles ; l'oxyde de titane ; le carbonate de calcium ; la poudre de lapis-lazuli (bleu outremer) ; les noirs de carbone (34).

#### II.3.2. Colorants synthétiques

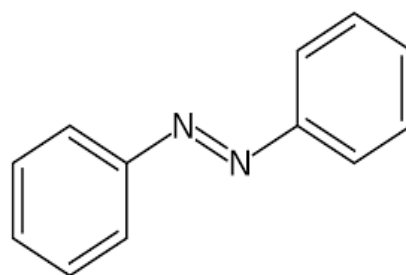
Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection. Ces rejets, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de la composition de ce rejet rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles (35).

## II.4. Classification des colorants

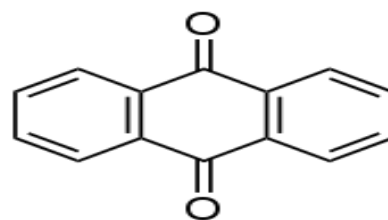
### II.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore :

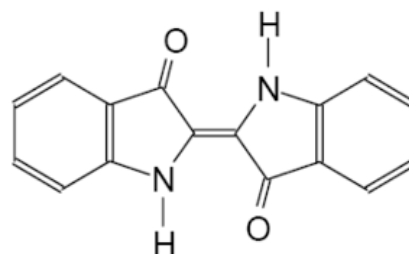
**Azoïques** : sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques (30).



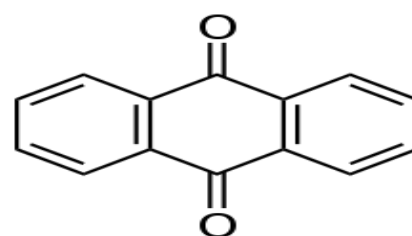
**Anthraquinoniques** : Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub> (36).



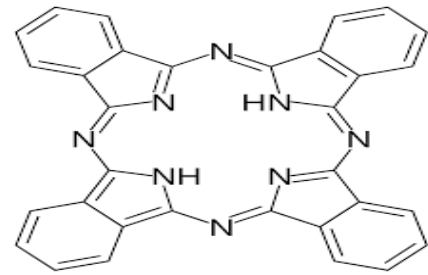
**Indigoïdes** : Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (37).



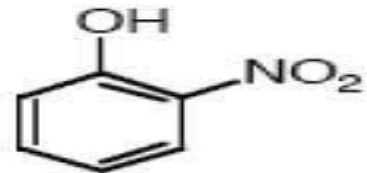
**Xanthènes** : dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières ou terrains est malgré tout bien établie (38).



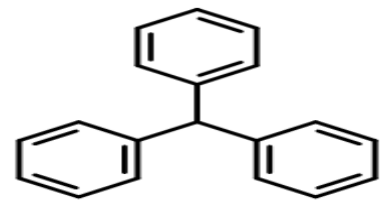
**Phthalocyanines** : une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (36).



**Nitrés et nitrosés** : Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) (37).

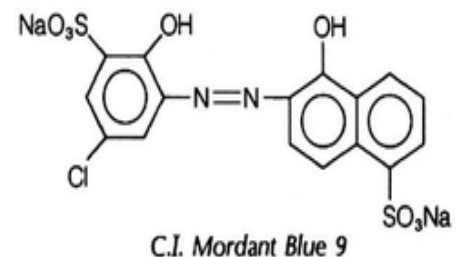


**Triphénylméthanés** : Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique (36).



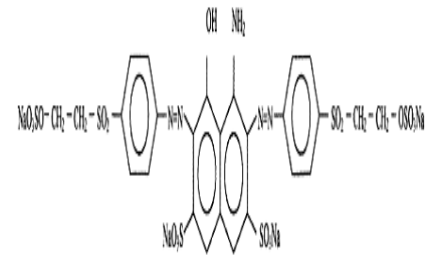
#### II.4.2. Classification tinctorial

**Colorants à mordant** : Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (39).



### Réactifs

-Présence de groupes chromophores issue essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtacyanines



-Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres

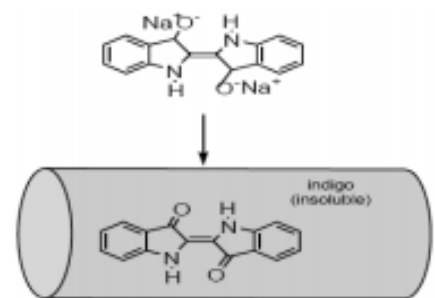
-Solubles dans l'eau (40).

### Colorants de cuve

-Ils sont insoluble.

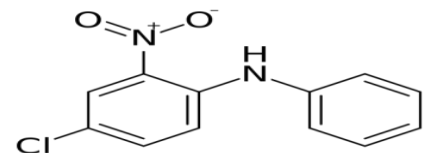
-Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation.

- encore utilisés pour la teinture des articles jean ou denim (41).



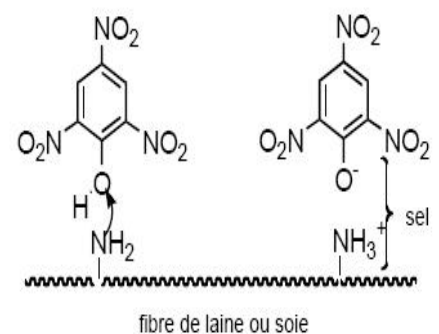
**Dispersés :** -Très peu solubles dans l'eau ;

-application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture (41) .



**Directs :** - Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres.

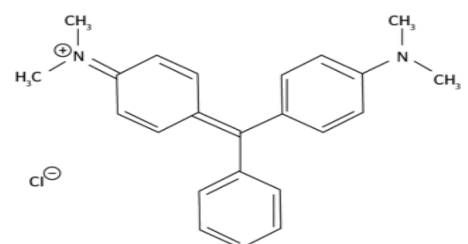
- distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (41).



### Basiques ou cationiques

-Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques) ;

-forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques de faibles résistances à la lumière (40).

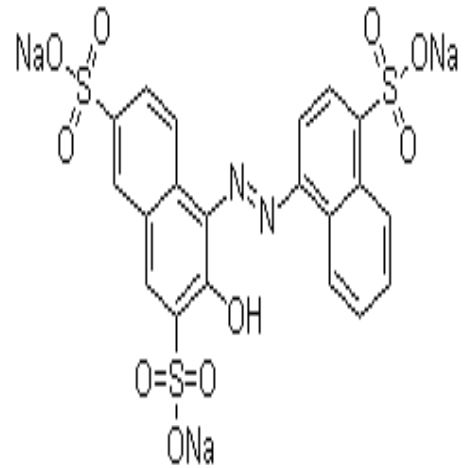


### Acides ou anioniques

-Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates,

- permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide)

-L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles (39).



### II.5.Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants:

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire) ; de décoration ; de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ... ;
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie du bâtiment: peintures (pigments) matériaux de construction, céramiques;
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- Dans l'industrie des cosmétiques ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles ;
- Dans l'imprimerie (encre, papier) (42).

### II.6.Méthodes d'élimination des colorants

#### Techniques physiques

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption sur charbon actif, osmose inverse, filtration et incinération (43).

#### Techniques chimiques

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- Réduction (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
- Méthode complexométrique.
- Résines échangeuses d'ions

### Techniques biologiques

Des techniques biologiques sont aussi employées incluant la biosorption et biodégradation des bactéries dans des processus de traitements aérobiques, anaérobiques et des traitements combinés aérobiques /anaérobiques **(44)**.

### **II.7.Toxicité des colorants**

Après le GM II, les tests biologiques des colorants ont induises à la décroissance des nombres des colorants autorisés, où l'étude de recoupement de DL50 avec les colorants a démontré que les diazo et cationiques sont les colorants les plus toxiques.

La toxicité des azoïques : Les travaux effectués sur les colorants, montrent qu'ils présentent des effets cancérigènes après l'exposition prolongée aux colorants.

L'azobenzène, à cause de ses compositions dangereuses pour homme et l'animal est retiré des listes des colorants autorisés. La toxicité des colorants est due à la présence substituant sur le noyau aromatique. Les réactions d'intolérance sont parmi d'autres :

- Action sur le système nerveux central et périphérique,
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale **(45)**.

### III. Matériaux adsorbant

#### III.1. Différents types d'adsorbants

##### III.1.1. Adsorbants traité

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tels que (46) l'écorce de pin (47), l'écorce d'êtré (48), la bagasse de canne à sucre (46), le vétiver (49), les pulpes de betterave (50), les fibres de jute(50), de noix de coco (51) et de coton (52) , les noyaux de tamarin (53), le sagou (54), les cosses de riz (55) , la biomasse bactérienne morte ou vivante (56, 57), les algues (58) , les levures et les champignons (55), et d'autres substances comme le chitosane, la cellulose (59, 60).

##### III.1.2. Adsorbants non traité

**Gel de silice :** La particule adsorbant préparée par coagulation d'une solution colloïdale d'acide silicique (3 à 5 nm) suivie d'une déshydratation contrôlée (61).

Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines (60).

**Les zéolithes :** Constitués d'un squelette cristallin alumino-silicaté, ces adsorbants se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés. Ils appartiennent à la famille des tamis moléculaires du fait de leur porosité à dispersion nulle et dont le diamètre est de l'ordre de dimensions des molécules. Leur surface spécifique ne dépasse guère 900 m<sup>2</sup>.g, ce qui limite la capacité d'adsorption, mais ils présentent une bonne sélectivité. Les zéolithes sont hydrophiles ou hydrophobes lorsqu'elles présentent un ratio Si/Al élevé. Elles sont moins sensibles à la chaleur que les charbons actifs (28).

**Les alumines activés :** Les oxydes d'aluminium ont plusieurs formes cristallines. L'alumine active (alumine poreuse) utilisée comme adsorbant est principalement de la  $\gamma$ -alumine. La surface spécifique est comprise entre 150 et 500 m<sup>2</sup> / g avec un rayon de pores de 15 à 60 Å (1,5 à 6 nm) (61).

**Les argiles activées :** Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes (22).



**Les charbons actifs** : Ce type a été utilisé comme adsorbant. Les matériaux carbonés naturels tels que le charbon, le bois, les coques ou les os de noix de coco sont décomposés dans une atmosphère inerte à une température d'environ 800 K. Parce que le produit ne sera pas poreux, il nécessite un traitement supplémentaire ou une activation pour générer un système de pores fins. Le charbon peut être produit à l'état activé en traitant la matière première avec des produits chimiques, tels que le chlorure de zinc ou l'acide phosphorique (62) .

### III.2. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel :

#### III.2.1. Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales (bactérie, levure, champignon, algue, plantes aquatiques, etc.). Plusieurs études ont prouvées que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités de sorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques (63). Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture (64).

#### III.2.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui grâce aux groupements poly-hydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants (64). Il n'existe pas une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle, du fait que les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale : les écorces et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent.

### III.3. Chitosane

#### III.3.1. Découverte

La chitine a été découverte en 1811 par le Français Henri Braconnot, qui a isolé un résidu impur à partir des parois cellulaires des champignons. Il appela cette substance « *Fungine* ». En 1823, Odier a extrait un composé similaire, à partir de la cuticule

de l'exosquelette d'un insecte. En traitant une cuticule de coléoptère par de la potasse à chaud, il a obtenu un produit insoluble qu'il nomma chitine (mot grec qui signifie tunique). En 1859, Rouget remarqua que la chitine modifiée, préparée à partir de chitine traité par de la potasse à chaud, était soluble dans des solutions aqueuses acides. Cette propriété a alors été utilisée pour distinguer cette nouvelle substance de la chitine, Le nom chitosane a été introduit pour la première fois en 1894 par Hoppe-Seyler mais la découverte du chitosane est néanmoins attribuée à Rouget (65).

### III.3.2. Structure chimique

La chitine et son chitosane dérivé sont des polysaccharides naturels composés de 2 monosaccharides, N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine, reliés par des liaisons glycosides B-1,4. Selon la fréquence de ces derniers monosaccharides, la molécule est définie comme chitine ou chitosane. La chitine contient principalement de la N-acétyl-D-glucosamine et peut être transformée en chitosane par désacétylation partielle du monomère N-acétyl-D-glucosamine en D-glucosa-mine (66).

Le chitosane (CS) est une famille de polysaccharides linéaires composée de glucosamine et de N- acétylglucosamine, reliés entre eux par des liens glycosidiques  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4). La CS est obtenue par désacétylation partielle du polysaccharide naturel, la chitine, qui est essentiellement de la poly(N-acétylglucosamine) (67).

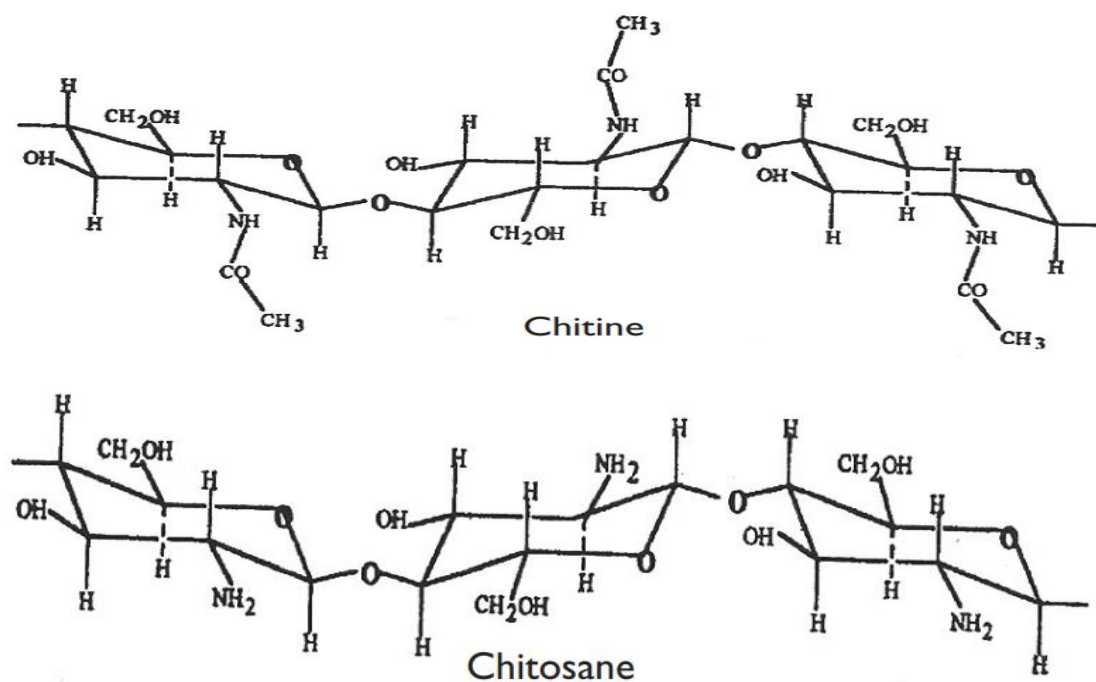


Figure 7: Différence de structure chimique entre le chitine et le chitosane (68).

### III.3.3. Procédé d'obtention du chitosane

La chitine a une structure chimique complexe; elle englobe plusieurs polysaccharides composés d'unités de N- acétyl-B-D-glucosamine (de 50 à 100%) et d'unités D-glucosamine (de 0 à 50%).

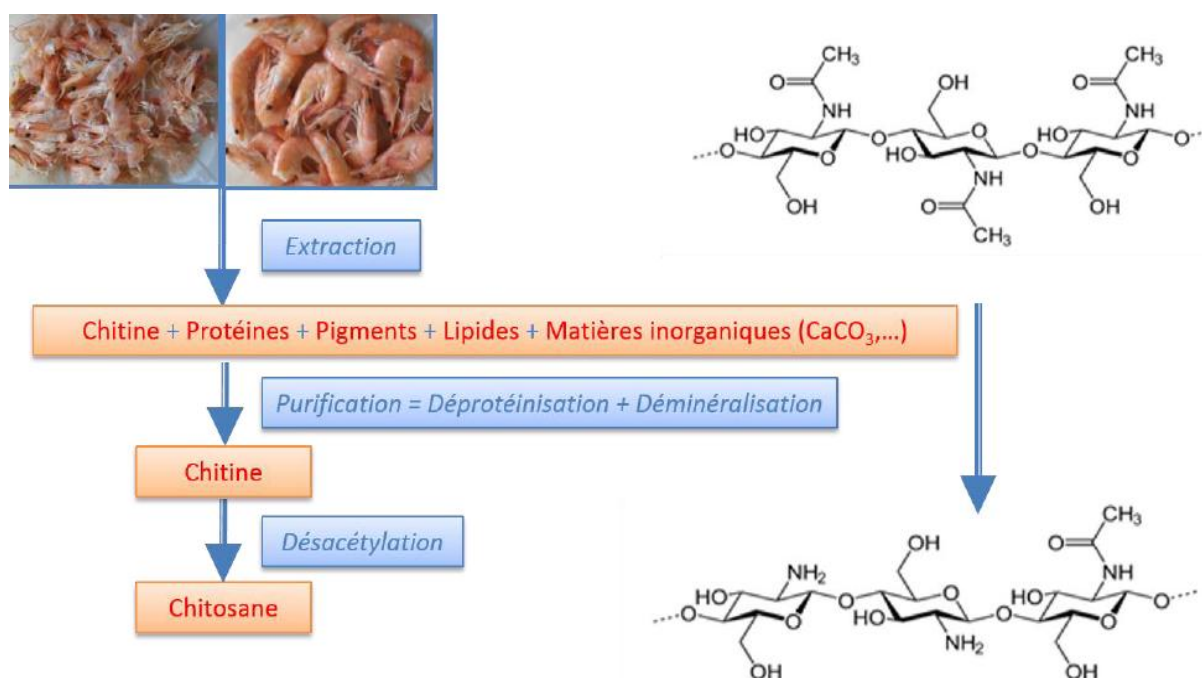
Elle est extraite en trois étapes:

- déminéralisation par hydrolyse acide pour éliminer les minéraux
- déprotéinisation par hydrolyse basique pour éliminer les protéines
- décoloration (ou blanchiment): étape facultative pour éliminer les pigments

Entre ces différentes étapes, des opérations de lavage sont nécessaires.

La chitine peut ensuite être désacétylée pour obtenir le chitosane appelé également « chitosane »:

- par voie chimique : à haute température par une base concentrée (soude par exemple)
- par voie enzymatique avec la chitine- désacétylase (69).



**Figure 8: Procédé d'obtention du chitosane à partir de carapace de crustacées (70).**

### III.3.4. Propriétés du chitosane

Les propriétés de chaque type de chitosane sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau 4: Propriétés du chitosane (71).**

Propriétés chimiques	Propriétés biologiques
-Solubilité dans divers milieux aqueux/solution viscosité,	- Non-toxicité,
-multifonctionnalité,	- biodégradabilité,
-polyélectrolyte comportement,	- biocompatibilité,
-formation de polyoxysels, flexibilité ;	- cytocompatibilité,
-capacité de former du gel, de la membrane, Du film, des billes, etc;	- antimicrobien,
- chélation métallique,	- antioxydant,
-propriétés optiques	- anticholestérolémique,
	- anti-inflammatoire,
	-analgésique, hémostatique, mucoadhésion,
	- exhausteur d'adsorption,
	- granulation et cicatrice formation,
	- activation du macrophage

### IV. Méthodes et technique

#### IV.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les matériaux adsorbants ainsi que les différentes méthodes et techniques utilisées dans cette étude. Une biomasse végétale (pédicelle de datte) a été sélectionnée comme précurseur afin de produire des biosorbants et une membranes chitosane pour éliminer certains polluants organique (le bleu de méthylène BM et vert de la malachite VM) .

L'objectif de ce travail est de déterminer les meilleures conditions d'élimination en variant différents paramètres physico-chimiques tel que : le temps de contact, la concentration initiale, le pH de la solution et la température de l'adsorbat. Pour cela, une présentation des méthodes de caractérisation a été décrite (UV visible,  $pH_{PZC}$  ).

**Tableau 5 : Matériels et appareillages et Produits utilisés.**

Matériels utilisés	Appareillages	Produits utilisés
- Béchers (50 ; 500 mL) ;	- Spectrophotomètre UV Visible ;	- Acide sulfurique $H_2SO_4$ ;
- Epprouvettes (50 mL) ;	- Balance de précision ;	- d'acide acétone (4%) ;
- Pipettes (1 ; 2.5 ; 10 mL) ;	- Agitateur magnétique chauffant ;	- Hydroxyde de sodium (NaOH) ;
- Fioles (50, 100, 250 mL) ;	- pH mètre,	- L'acide chlorhydrique Hcl ;
- Erlenmeyer ;	- Thermomètre ;	- Chitosane ;
- Ballon ;	- Etuve ;	- pédicelles des dattes,
- Entonnoir ;	- Chauffe ballon ;	- bleu de méthylène ;
- Cuve ;		- vert de la malachite,
- Barreaux magnétiques ;		
- Pissette ;		
- Papier filtre ;		
- Spatule ;		
- Pro-pipette ;		
- Seringue ;		

### IV.2. Origine et préparation des biosorbants

#### IV.2.1. Origine de biosorbant

Pour la valorisation des matériaux locaux, nous avons utilisé, dans notre travail, des pédicelles des dattes pour produire un biosorbant pour l'élimination du bleu de méthylène et le vert de malachite par la voie de l'adsorption. La biomasse a été collectée de la palmeraie d'At Izgen qui se situe dans la région de Ghardaïa pendant la saison 2019-2020.

#### IV.2.2. Préparation de biosorbant

La **Figure 9** illustre les étapes suivies pour élaborer les différents matériaux utilisés dans ce travail, à partir des pédicelles des dattes récupérées jusqu'aux grains d'adsorbant à l'état brut ou activé :

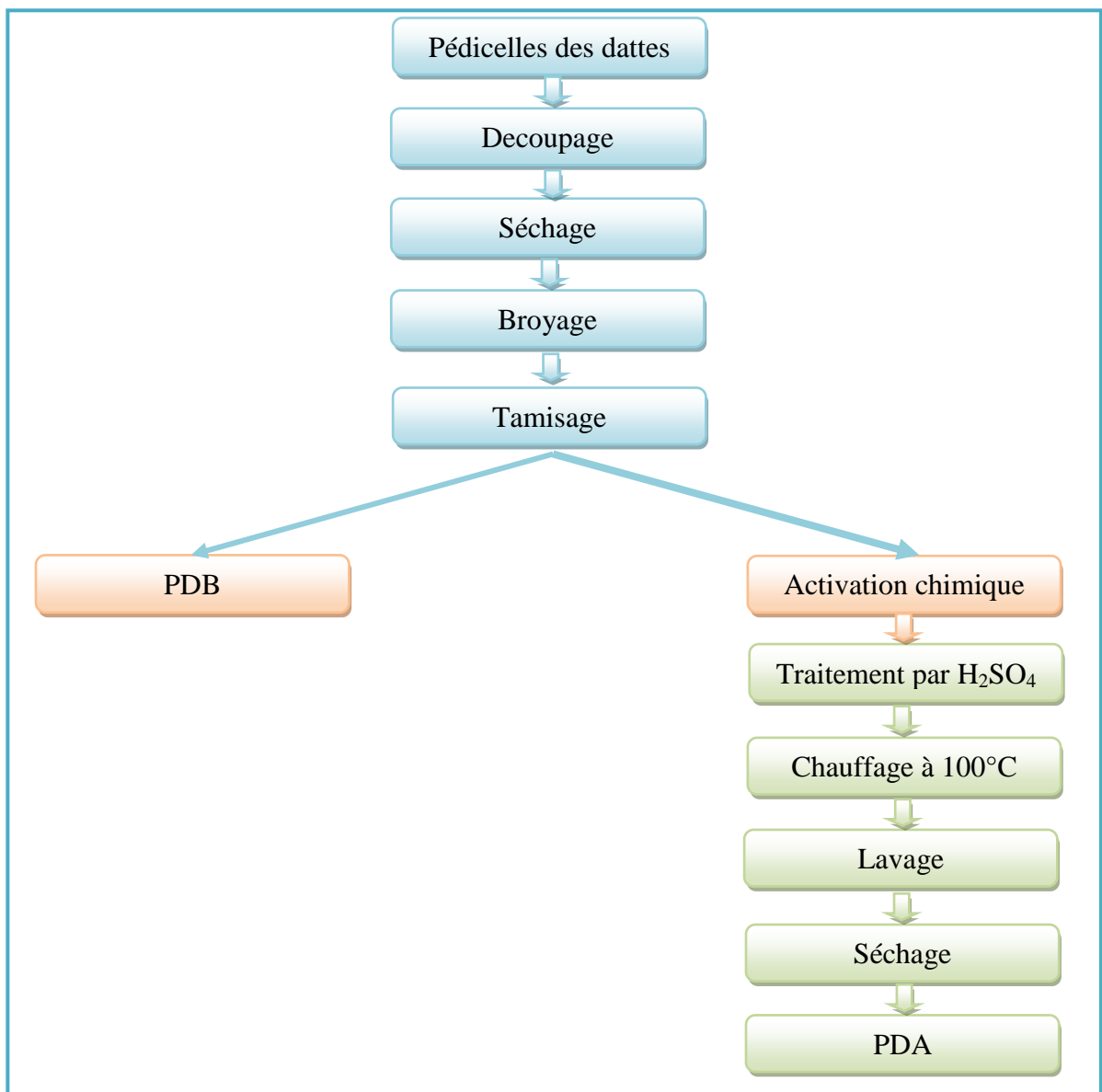
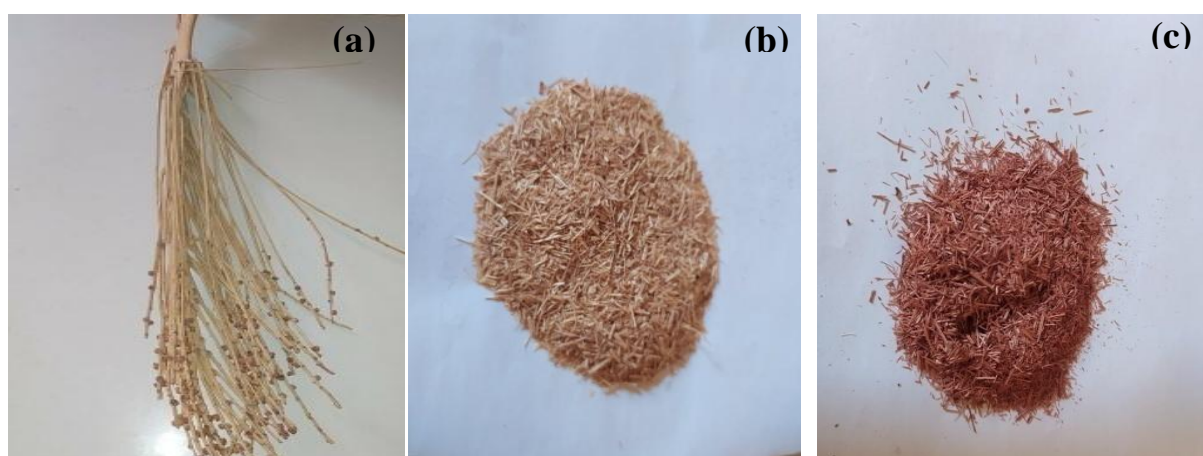


Figure 9 : La méthode de préparation des pédicelles des dattes

Le Tableau ci-dessous présente en détail étapes mentionnées précédemment :

**Tableau 6: les étapes de préparation de biosorbant à partir les pédicelles des dattes.**

Étape	Explication
Séchage	A partir du mois d'octobre jusqu'au mois de juin pendant la saison 2019-2020
Decoupage	les pédicelles de dattes ont été coupées petits morceaux.
Broyage	Cette étape a été effectuée à l'aide d'un broyeur électrique pour obtenir des matériaux homogènes (des grains de petites tailles).
Tamisage	Pour avoir une granulométrie comprise entre 0,5 et 1.2 mm.
<b>PDB</b>	
Traitement chimique	Une quantité de biomasse a été mis dans un ballon suivi d'un versement d'un volume de $H_2SO_4$ ultérieurement préparé. L'objectif de cette étape est d'augmenter la surface spécifique, la porosité et les fonctions de surface du matériau final.
Chauffage	Le mélange (adsorbant et solution $H_2SO_4$ ) a été chauffé sous reflux pendant 1 h à $100^\circ C$ .
Lavage	Après refroidissement, le biomatériau a été lavé par l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre du surnageant.
Séchage	Après lavage le biosorbant nommé PDN a été séché dans l'étuve à $105^\circ C$ durant 24 h.
<b>PDA</b>	



**Figure 10: (a) - Pédicelles des dattes ; (b) - Avant l'activation ; (c) - Après l'activation**

### IV.2.3. Préparation de la solution de chitosane

Une masse de 1,6 g de chitosane a été dissoute dans 100mL d'une solution d'acide acétique (4%), la solution a été mélangée par agitation magnétique pendant 24 heures, la solution préparée se présentait sous forme d'un gel légèrement visqueux de couleur jaunâtre.



### IV.2.4. Préparation des membranes de chitosane / pédicelles des dattes

La solution de chitosane obtenue sous forme de gel a été divisée sur 3 boîtes de Pétri (volume égaux). Une masse du matériau (biomasse et biosorbant) a été ajoutée séparément dans chaque boîte. La 3<sup>ème</sup> boîte a été utilisée comme boîte témoin (sans ajout). L'ensemble a été mis dans l'étuve à 40 °C, pendant 24 h afin d'évaporer le solvant. A la fin, on a obtenu les membranes suivantes : (CS / PDB), (CS / PDA) et (CS sec).

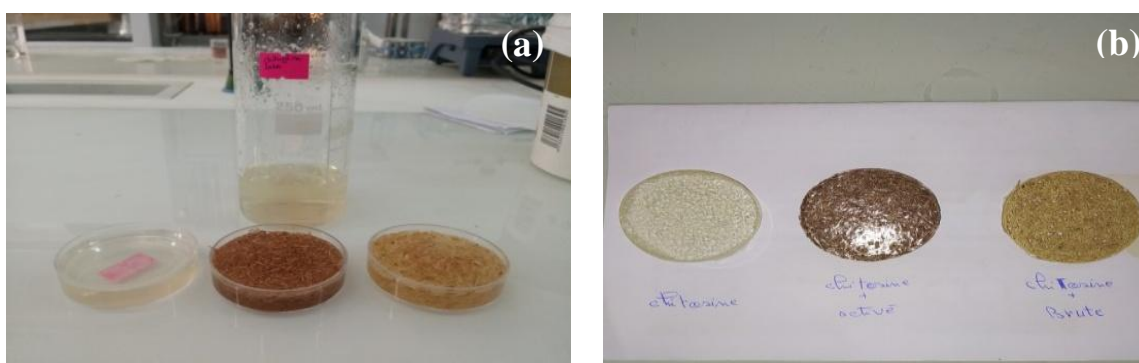


Figure 11: les membranes : (a) - avant le séchage (b) - après le séchage.

### IV.3. Détermination du pH de point de charge nulle (pH pzc)

Une technique a été utilisée dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des pédicelles des dattes à savoir : le pH de point de charge nulle (pH pzc).

Le pH au point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre.



- **Protocole expérimental**

On place dans des 3 béchers 20 mL l'eau distillée, dans chaque bécher le pH est ajusté d'acide, neutre et basique  $pH_i$  (initial) en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique pour ajuster le pH, Ensuite, 0,3 g d'adsorbant ont été ajoutés dans chaque bicher. Après une heure le  $pH_f$  (final) est mesuré.



### IV.4. Spectroscopie UV

L'échantillon à analyser est pénétré par un rayonnement lumineux  $I_0$  dans la gamme de longueurs d'onde de 400 à 800 nm. Les photons produits par le rayonnement transfèrent de l'énergie au composé analysé, qui excite des molécules, des atomes ou des ions qui se croisent. Par conséquent, une partie du rayonnement incident est absorbée et diffuse une autre partie I.

La loi de Beer Lambert :  $A = \epsilon \cdot C \cdot L$



**Figure 12: UV marque a (SECOMAM (Uvline 9400)).**

## IV.5. Préparation de l'adsorbat

### IV.5.1. Choix des colorants étudiés

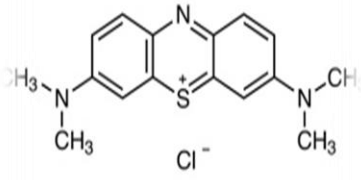
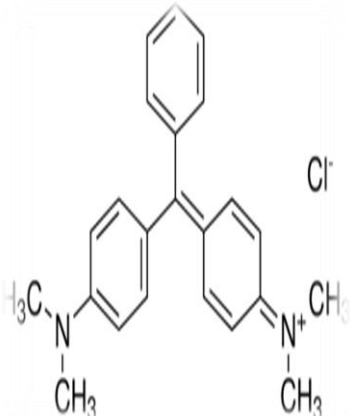
#### IV.5.1.1. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM), un colorant cationique appartenant à la classe des thiazidiques, a été sélectionné dans ce travail comme molécule cible. Ce choix a été motivé par son utilisation dans divers domaines, tels que les industries textiles et pharmaceutiques (72).

#### IV.5.1.2. Vert de malachite

Le vert de malachite (VM), un colorant diaminotriphénylméthane N-méthylé, également connu sous le nom de Basic Green 4. Ce colorant est un produit populaire contre les infections bactériennes, parasitaires comme les points blancs, les chilodonella, les costia, etc. S'utilise en tant que bain d'immersion. S'utilise aussi avec du sel spécial bassin. Est souvent combiné à de la formaldéhyde. Ce choix est motivé par sa large gamme d'intervention et son existence dans le système aquatique (73).

Tableau 7 : Propriétés de bleu de méthylène et vert de malachite.

Colorant	BM	VM
Structure chimique		
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse molaire (g/mol)	319,85	364,92
Longueur d'onde maximale $\lambda_{max}$ (nm)	664	617
Charge	(+)	(+)

### IV.5.2. Préparation de la solution mère BM et VM

Une masse de 1,5 g de bleu de méthylène est dissous dans 50 ml d'eau distillée et 1,8 g dans 50 ml pour vert de malachite, bien mélangée les béciers jusqu'à obtention d'une solution homogène.

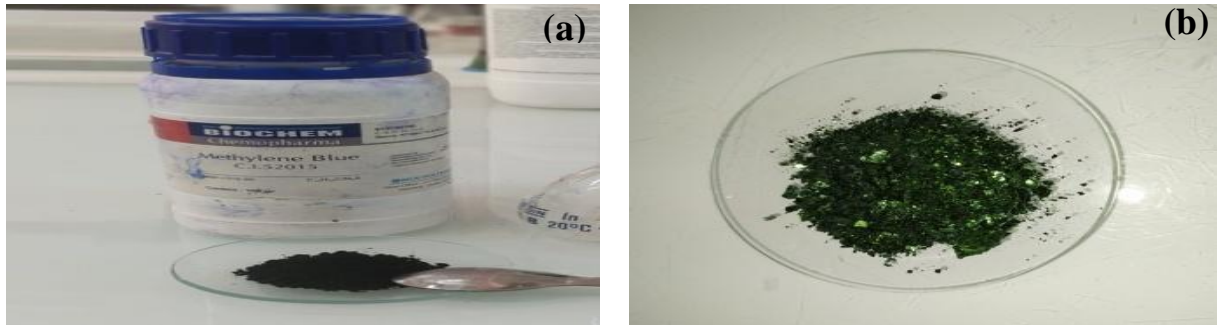


Figure 13 : (a)-bleu de méthylène ; (b)-vert de malachite.

#### IV.5.2.1. Préparation de la solution fille BM et VM

Afin d'obtenir la concentration de la solution préparée, nous utilisons l'équation Diluez suivante :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$C_1$  : Concentration de la solution mère (mg/L) ;

$V_1$  : Volume de la solution mère à prélever (L) ;

$C_2$  : Concentration de la solution fille (mg/L) ;

$V_2$  : Volume de la solution mère fille (L) ;

A partir de concentration  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/L, on a pris 8 béciers et on les a numéroté de 1 à 8, à chacun une concentration différentes de BM et VM a été attribuée comme le montre la figure suivante :

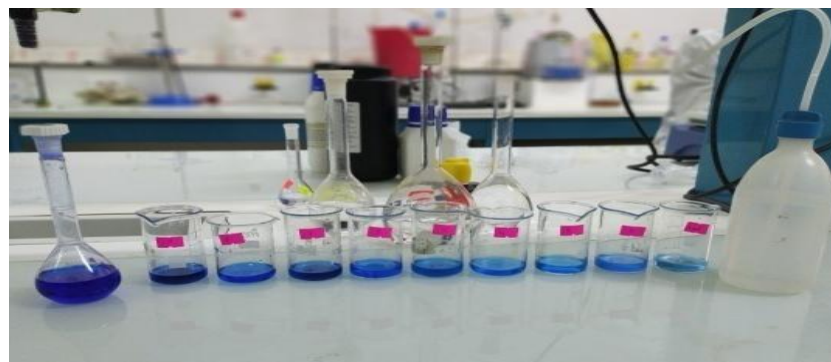


Figure 14: Préparation de la courbe d'étalonnage.

**Tableau 8: Conversion la concentration de mol/L à mg/L.**

$C \cdot 10^{-4}$ mol/L		0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2
C mg/l	BM	6,4	12,8	19,2	25,6	32	38,4
C mg/l	VM	7,3	14,6	21,9	29,2	36,5	43,8

#### **IV.6. Etude de l'adsorption du BM et du VM sur les PDB et PDA**

##### **IV.6.1. Etude de la cinétique d'adsorption**

L'étude cinétique a été menée sur trois concentrations différentes de colorants BM et VM (0,4 ; 0,6 ; 0,8). $10^{-4}$  mol/L. Un mélange de 40 mL de l'adsorbat avec 0,1 g du biosorbant à température ambiante a été réalisé pour cette étude. Le mélange a été mis sous agitation magnétique, suivi des prélèvements des échantillons à des intervalles de temps différents toutes les demi-heures jusqu'à l'atteint de l'équilibre. Après filtration, la concentration en colorant résiduel a été déterminée par spectrophotométrie UV.

##### **IV.6.2. Etude de l'isotherme d'adsorption**

L'ensemble de cette étude a été menée sur 06 concentrations différentes de colorant BM et VM (0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 ; 1,2)  $10^{-4}$  mol/L. Une a masse de 0,1 g a été mélangée avec 40 ml de solution colorée à la température ambiante durant le temps de contact. Après filtration, la concentration résiduelle en colorants a été déterminée par spectrophotométrie UV.

##### **IV.6.3. Influence de la température**

Afin d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption des colorants BM et VM, une masse de 0,1 g a été mélangée avec 40 ml l'adsorbat de concentration  $C = 0,8 \cdot 10^{-4}$  mol/L pour BM et  $C = 0,4 \cdot 10^{-4}$  mol/L pour VM pendant le temps d'équilibre. L'adsorption est réalisée à différentes températures 20 °C, 40 °C et 60 °C. L'adsorption est effectuée à pH naturel de solution.

##### **IV.6.3.1. Etude thermodynamique**

Les paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption à l'équilibre : enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$ , enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  et entropie standard  $\Delta S^\circ$  sont représentés par les équations (1), (2) et (3).

La constante de distribution (74):

$$K_c = \frac{Q_e}{C_e} \text{ (L/g)} \quad (1)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (3)$$

### IV.6.4. Influence du pH

Dans cette étude, l'effet du pH de la solution sur l'adsorption des colorants BM et VM a été évalué. Une masse de 0,1 g de biosorbant a été mis en contact avec 40 ml de solution colorée de  $C = 0,8 \cdot 10^{-4}$  mol / L pour BM et  $C = 0,4 \cdot 10^{-4}$  mol / L pour VM, en variant le pH (2 ; 6 et 12) à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (1N) ou de la soude NaOH (1 N) ajuster à la valeur désirée. Le mélange a été mis sous agitation magnétique durant le temps d'équilibre à la température ambiante. Après filtration, la concentration en colorant résiduel a été déterminée par spectrophotométrie UV.

### IV.7. Etude de l'adsorption du BM et du VM sur les membranes

Vu la quantité obtenue de e matériau, on a contenté de réaliser une application d'adsorption du BM et VM pendant le temps d'équilibre. Pour cela, deux (02) concentrations ont été sélectionnées pour chaque colorant (12,8 et 25,6 mg/l) pour le bleu de méthylène, et (14,6 et 29,2 mg/l). Les membranes ont été coupées en six (06) morceaux, et mis en contact avec 40 ml de solution de colorant. Après une heure de temps, la concentration résiduelle en colorants a été déterminée par spectrophotométrie UV.

### V. Résultats et discussion

#### V.1.Introduction

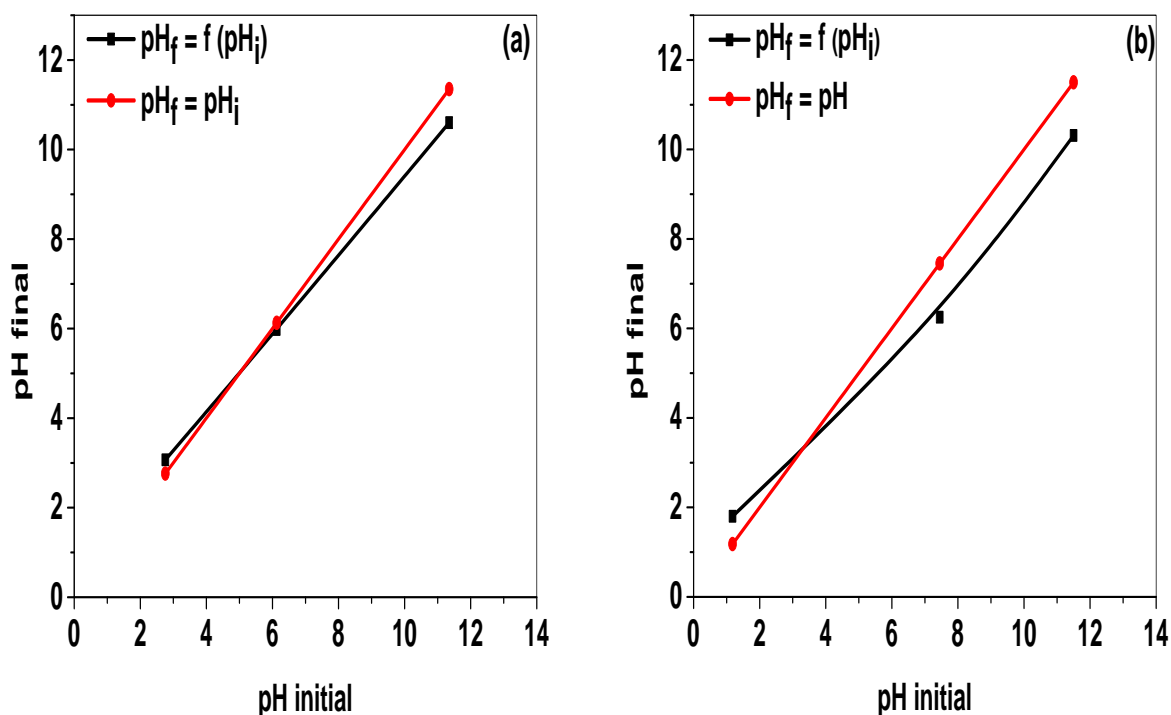
Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption du bleu de méthylène (BM) et du vert de malachite (VM) sur les pédicelles des dattes.

Dans un premier temps, le pH à charge nulle a été déterminé, ensuite, nous avons effectué pour chaque colorant, un balayage de la longueur d'onde afin de déterminer  $\lambda_{\max}$ , et par la suite élaboré une courbe d'étalonnage  $A = f(C)$ . Cette partie a été suivie par une étude de la cinétique d'adsorption pour déterminer le temps d'équilibre et d'une étude de l'isotherme d'adsorption pour caractériser les matériaux examinés par voie aqueuse (calcul du  $Q_m$ , ...etc). Pour cela, nous avons tenté de modéliser différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre et pseudo second-ordre pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption des colorants. Egalement, nous avons modélisé l'isotherme d'adsorption en appliquant les modèles de Langmuir et Freundlich pour estimer la quantité maximale adsorbée et définir le type de couches constituées lors de l'adsorption. En outre, nous avons étudié l'influence de la température et du pH sur le phénomène d'adsorption.

Enfin, nous avons réalisé une étude comparative en utilisant la chitosane griffée par les pédicelles de dattes afin de d'étudier son efficacité vis-à-vis l'adsorption du BM et du VM.

#### V.2.Détermination du pH à charge nulle ( $pH_{PZC}$ )

La charge de surface dépend du pH de l'électrolyte environnant. Il existe une valeur de pH, appelée "point de charge zéro" (PZC), à laquelle la charge superficielle nette est nulle. On trace le  $pH_f$  (final) en fonction du  $pH_i$  (initial). Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne  $pH_f = pH_i$  est le  $pH_{PZC}$  du matériau.



**Figure 15: pH de point de charge nulle des biosorbants : (a)-PDB ; (b)- PDA.**

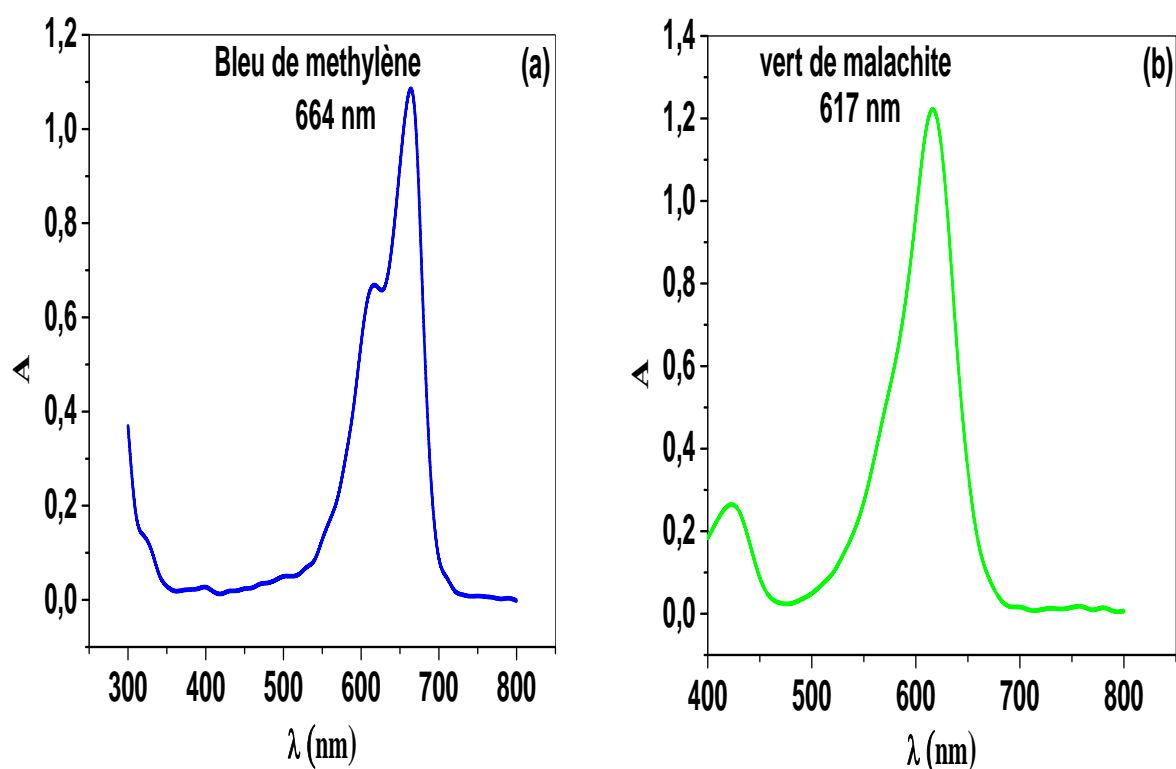
D'après la **Figure 15**, la valeur  $pH_{PZC}$  de PDB est égale à 5,10 et la valeur  $pH_{PZC}$  du PDA est égale à 3,27. Ces valeurs indiquent que la surface de ce biosorbant est acide et que le traitement chimique par l'acide sulfurique à modifier la chimie de surface des pédicelles de dattes.

- Dans l'intervalle du pH inférieur à la valeur  $pH_{PZC}$ , la charge des pédicelles de dattes est positive.
- Dans l'intervalle du pH supérieur à la valeur  $pH_{PZC}$ , la charge des pédicelles de dattes est négative.

Si le pH est inférieur au  $pH_{PZC}$ , la surface des biosorbants est chargée positivement, ce qui améliore l'adsorption des anions sur ces biosorbants (75).

### V.3.Détermination de longueurs d'onde maximale

Déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale ( $\lambda_{max}$ ) en établissant les spectres visibles des échantillons de solution BM ( $C = 6.4 \text{ mg/L}$ ) et VM ( $C = 7.3 \text{ mg/L}$ ).



**Figure 16: Détermination de  $\lambda$  max des colorants a- BM ; b- VM.**

Le spectre d'absorption en UV-visible **Figure 16** de chaque colorant (BM et VM) a été obtenu par un balayage spectral, entre 400 et 800 nm, d'une solution de colorant à  $4,10^{-4}$  mol/L. Ces spectres montrent bien la longueur d'onde maximale d'absorption du BM (664 nm) et du VM (617 nm) examinés par la spectrophotométrie UV-Visible Uvline 9400. Il faut noter qu'à partir de ces valeurs, nous avons tracé une courbe d'étalonnage  $A = f(C)$ .

#### V.4. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage des absorbances  $A$  en fonction des concentrations  $C$  (mg/L) du BM et du VM ont été obtenues en utilisant des solutions de concentrations comprises entre 5 et 75 mg/L la **Figure 17**. Les données expérimentales rapportées dans la **Figure 17** indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevé ( $R^2 > 0,98$ ) pour les colorants testés. La concentration en colorant est déterminée à partir de l'équation de la droite de régression linéaire obtenue pour chaque colorant.



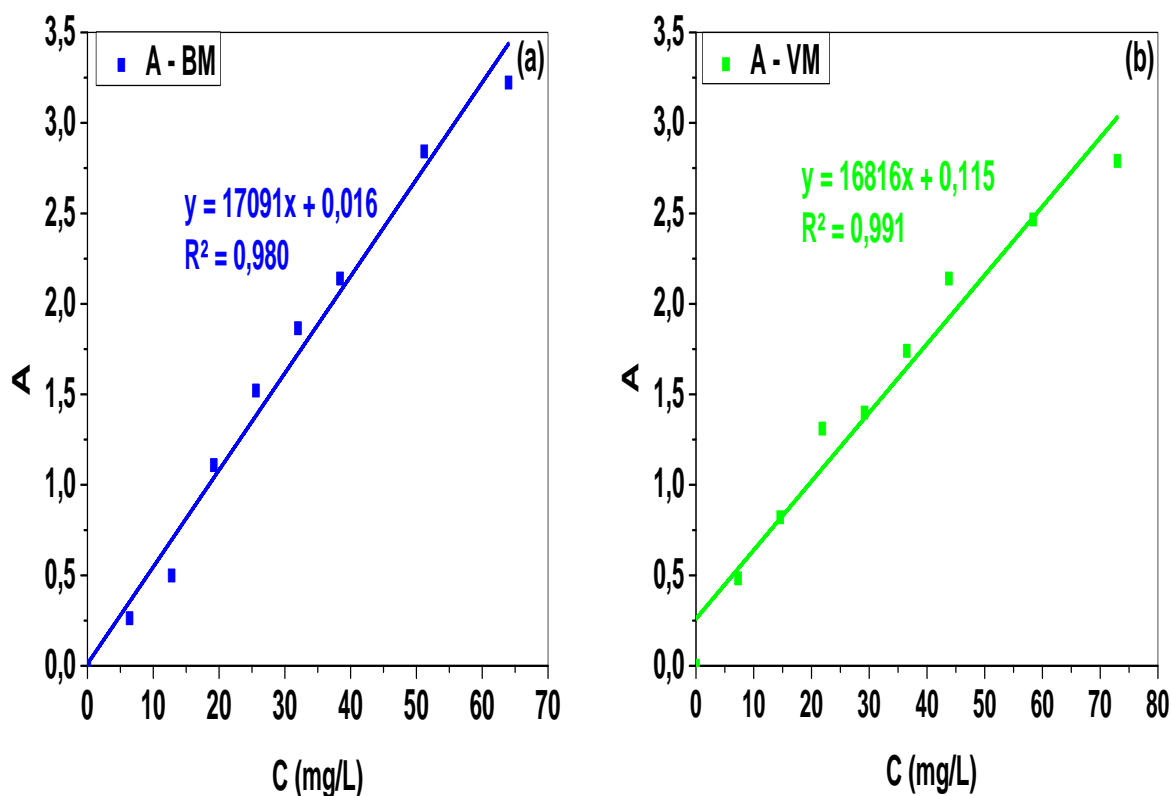


Figure 17: les courbes d'étalonnage :(a)- BM à 664 nm ; (b)- VM à 617nm.

## V.5. Etude de la cinétique d'adsorption

### V.5.1. Effet du temps de contact sur la cinétique d'adsorption du BM

L'étude de la cinétique d'adsorption du BM par les matériaux examinés a été réalisée en utilisant trois solutions du BM de concentration 12,8 ; 19,2 et 25,6 mg/L. L'évolution de la cinétique d'adsorption et l'effet de la concentration initiale sont représentée par la **Figure 18** et la **Figure 19**.

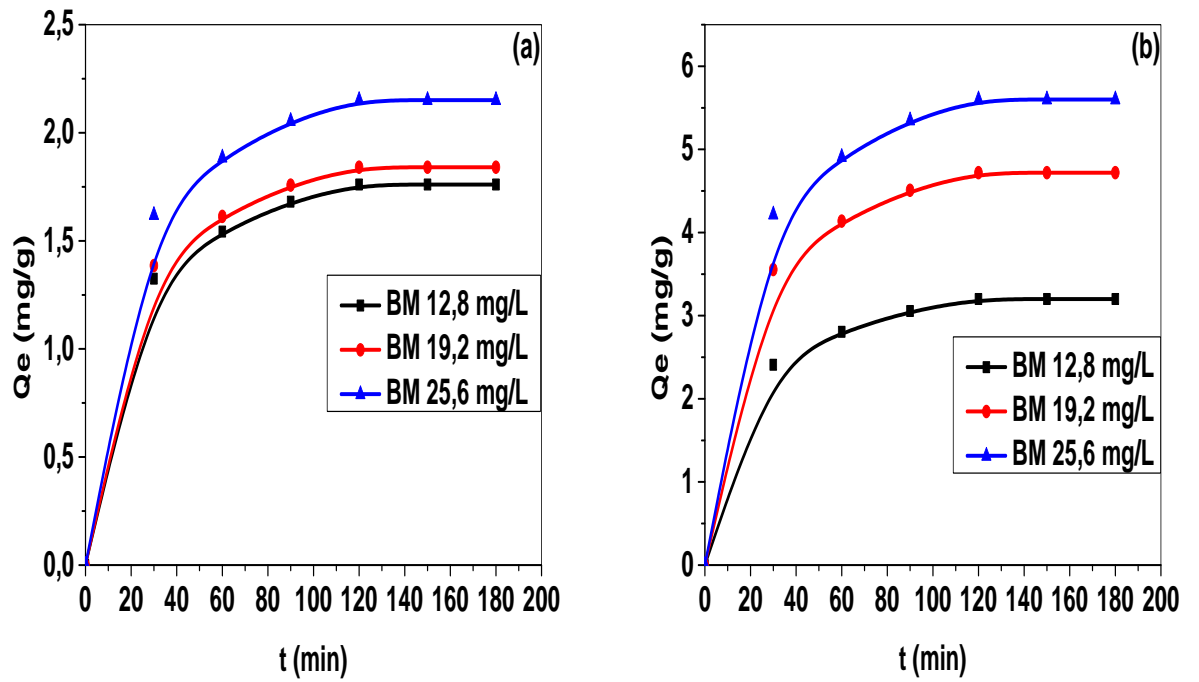


Figure 18: Evolution de la quantité de BM adsorbée en fonction de temps de contact par :(a)-PDB ;(b)-PDA.

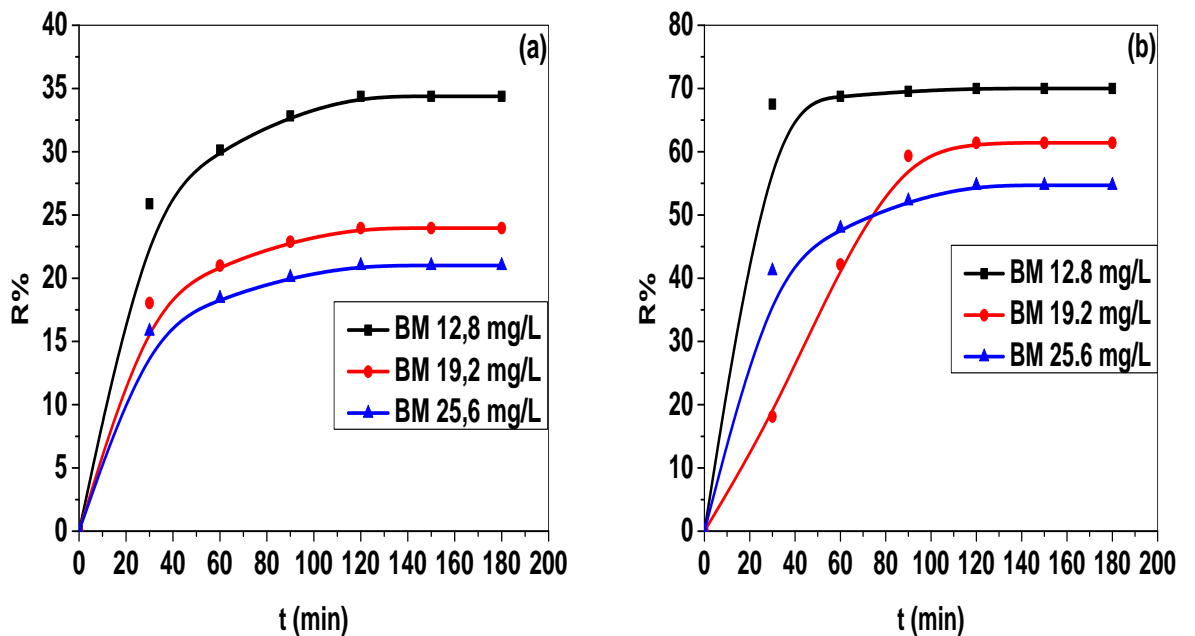


Figure 19: Evolution de taux d'élimination  $R\%$  de BM en fonction de temps de contact par :(a)- PDB ; (b)-PDA.

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences, montrent que:

- Tout d'abord, la quantité adsorbée du colorant augmente en fonction du temps de contact, puis se stabilise proportionnellement jusqu'à atteindre l'équilibre. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 120 minutes pour les deux matrices examinées.
- Les capacités d'adsorption sont en corrélation avec les concentrations en BM. Effectivement, les résultats sont de l'ordre de 3,20 ; 4,72 mg/g et 5,60 mg/g pour les concentrations de 12,8 ; 19,2 et 25,6 mg/L, respectivement. Alors que les résultats obtenus à partir de la biomasse brute sont inférieurs à ceux obtenus en utilisant le matériau traité (1,76 ; 1,84 et 2,15 mg/g pour la même gamme de concentrations).
- Le taux d'élimination est inversement corrélé à l'augmentation de la concentration initiale. En effet, pour le PDA, on a obtenu les résultats à l'ordre de 70,1%, 61,4% et 54,7% pour les concentrations initiales de 12,8 ; 19,2 et 25,6 mg/L, respectivement. Même type de corrélation a été obtenu pour le PDB (34,4%, 24,1% et 21% pour la même gamme de concentrations).
- L'évolution de la capacité d'adsorption du BM par le PDA en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation.
- Le même constat a été observé pour les courbes des taux d'élimination R%.
- En fait ; à partir de ces résultats, on peut constater que les courbes de l'étude de cinétique du BM peuvent se diviser en trois phases: la première phase est très rapide (0 - 30 min), suivie d'une deuxième de rapidité moyenne (30 – 90 min), pour enfin atteindre l'état d'équilibre vers 120 min (palier de saturation). L'explication de ce phénomène peut être allouée à l'accessibilité facile aux sites d'adsorption des matériaux étudiés dans un premier temps, suivie d'une diffusion moléculaire du BM vers les sites d'adsorption les moins accessibles avant d'atteindre un niveau où les sites deviennent occupés. Par ailleurs, la fixation rapide de l'adsorbat s'explique par une grande affinité des matériaux à adsorber le BM à travers les pores de l'adsorbant (76).

### V.5.2.Effet du temps de contact sur la cinétique d'adsorption du VM

L'étude de la cinétique d'adsorption du VM par les matériaux fabriqués a été élaborée en utilisant trois solutions du VM de concentration 14,6 ; 21,9 et 29,2 mg/L. L'évolution de la cinétique d'adsorption et l'effet de la concentration initiale sont représentée par les **Figures 20 et 21**.

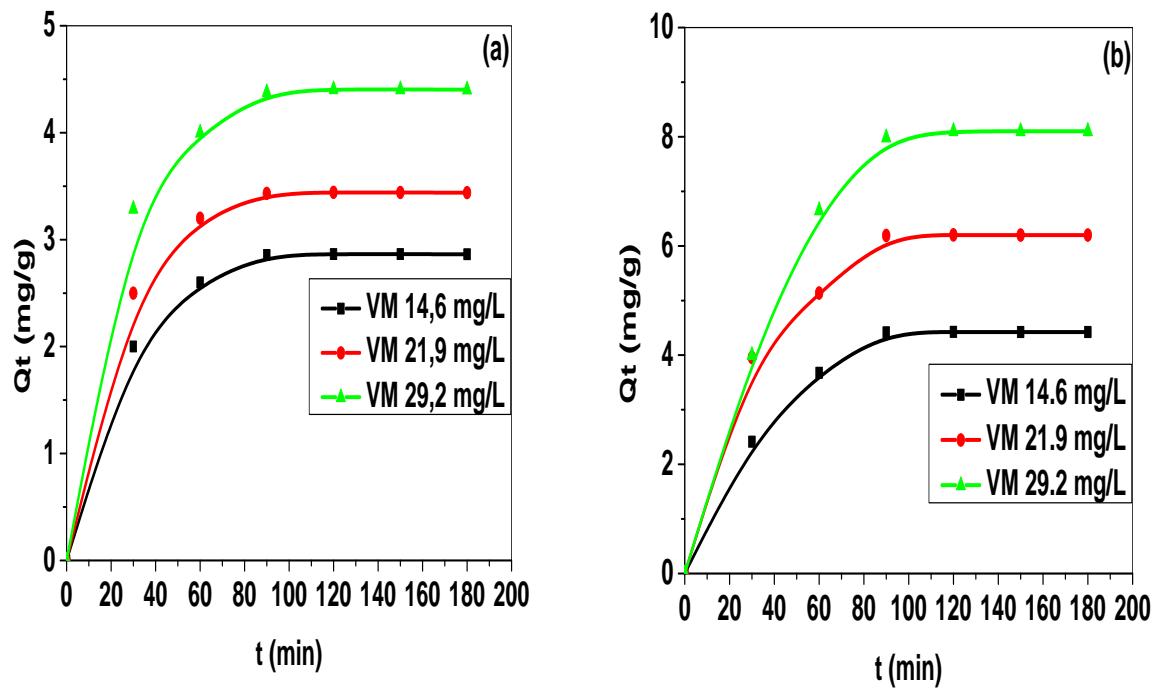


Figure 20: Evolution de la quantité de VM adsorbée en fonction de temps de contact par : (a)- PDB ; (b)- PDA.

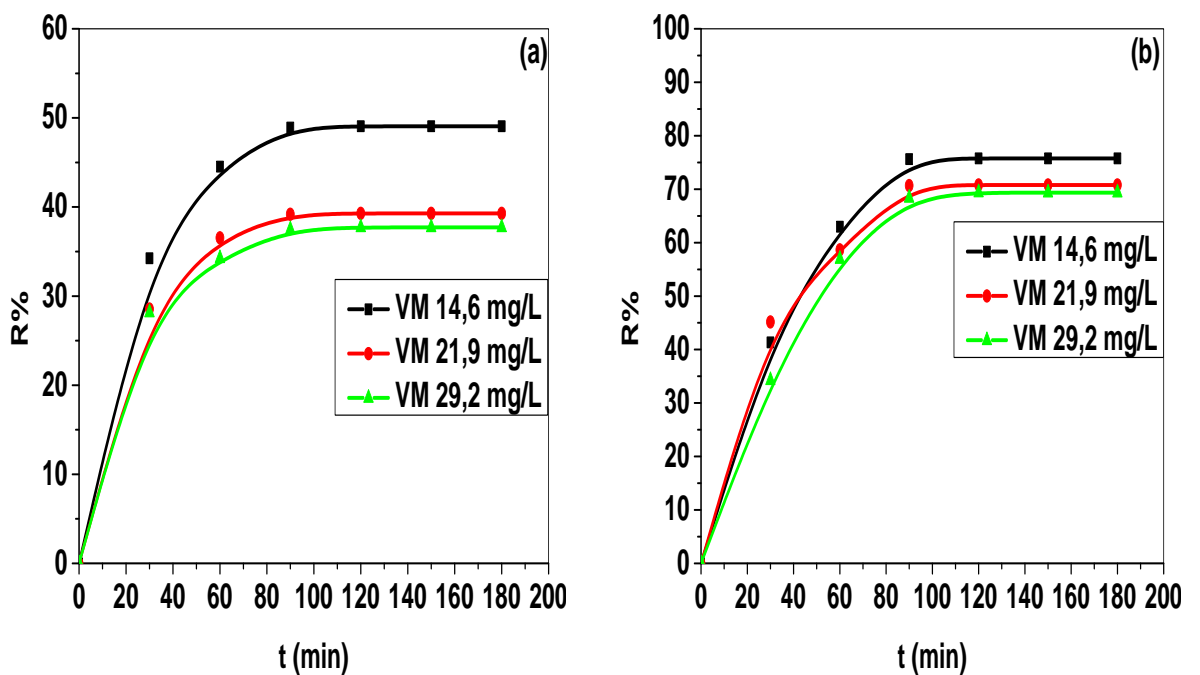


Figure 21: Evolution de taux d'élimination  $R\%$  de VM en fonction de temps de contact par : (a)- PDB ; (b)- PDA.

D'après ces résultats obtenus, on peut noter que :

- On remarque que la quantité adsorbée et le rendement du colorant augmente en fonction du temps de contact, puis se stabilise au fur et à mesure. L'équilibre est atteint pratiquement au bout de 110 minutes pour biomasse et le matériau activé.
- L'adsorption du VM sur les matériaux PDA et PDB montre des allures similaires avec les résultats de l'adsorption du BM par les mêmes matériaux.
- En revanche, le VM a été mieux éliminé par rapport au BM en utilisant les mêmes matrices (mêmes concentrations initiales exprimées en mol/L). En effet, les résultats de l'adsorption du VM à l'équilibre sont à l'ordre de ( $Q_e = 2,86$  mg/g ;  $R\% = 49,6\%$ ), ( $Q_e = 3,44$  mg/g ;  $R\% = 39,3\%$ ) et ( $Q_e = 4,40$  mg/g ;  $R\% = 37,7\%$ ) pour le précurseur, et à l'ordre de ( $Q_e = 4,42$  ;  $R\% = 75,7\%$ ), ( $Q = 6,19$  ;  $R\% = 70,7\%$ ) et ( $Q_e = 8,10$  ;  $R\% = 69,3\%$ ) pour la biomasse activée.
- En effet, l'adsorption rapide au stade initial peut être attribuée au fait qu'un grand nombre des sites de surface sont disponibles pour l'adsorption. Après un laps de temps, les sites de surface restants sont difficilement accessibles en raison de la répulsion entre les molécules de soluté et les phases solides, ce qui fait qu'il faut beaucoup de temps pour atteindre l'équilibre (77).

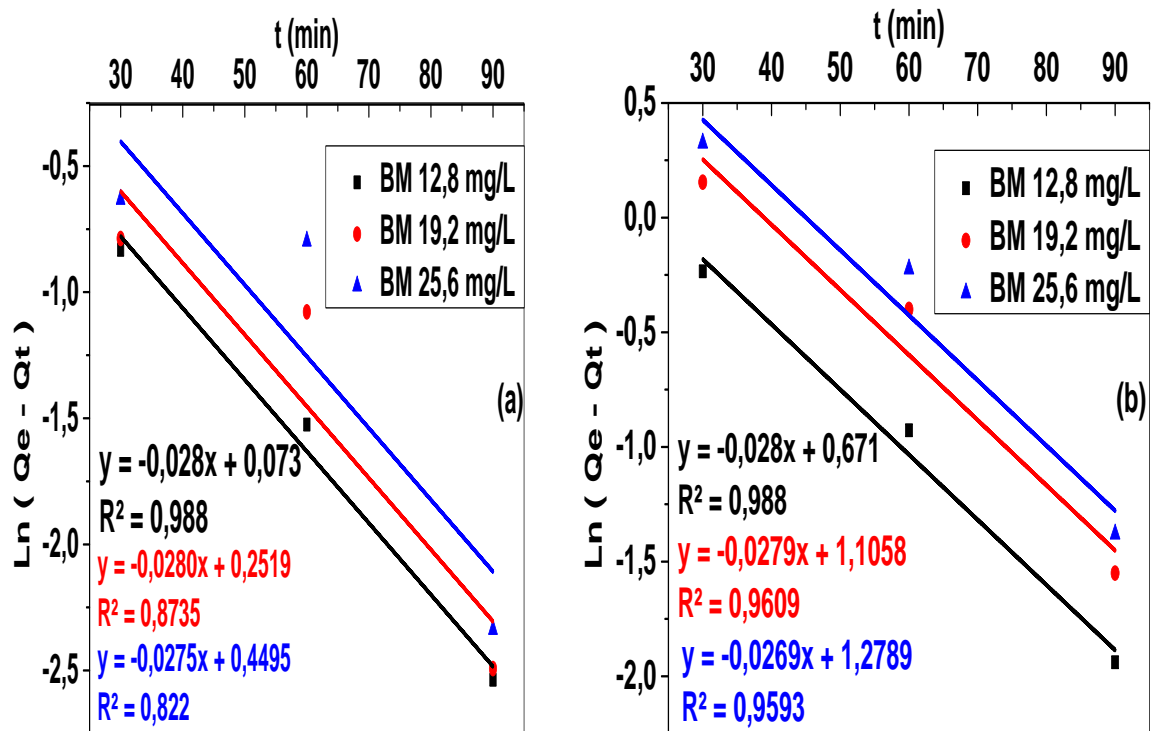
### V.5.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption peut être réalisée par le biais de plusieurs modèles mathématiques. Cette étape a comme objectif de déterminer le modèle le mieux adapté pour interpréter les interactions entre adsorbé/adsorbant. Dans notre étude, on a utilisé le modèle du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo second ordre et la diffusion intraparticulaire. Ces derniers ont été appliqués aux données expérimentales obtenus à partir de l'étude de cinétique d'adsorption afin d'évaluer l'ordre de la réaction de fixation.

#### V.5.3.1. Modèles de pseudo-premier ordre

A partir de l'équation représentative du module de la cinétique de pseudo premier ordre et sa forme linéaire (**chapitre I**) ont pu calculer graphiquement la quantité adsorbée et la constante de vitesse  $k_1$  en traçant  $\ln(Q_{eq} - Q_t)$  en fonction de  $t$ . les résultats sont illustrés dans la **Figure 22** et la **Figure 23**, alors que les paramètres sont résumés dans les **Tableaux 9**, **10**, **11** et **12**.

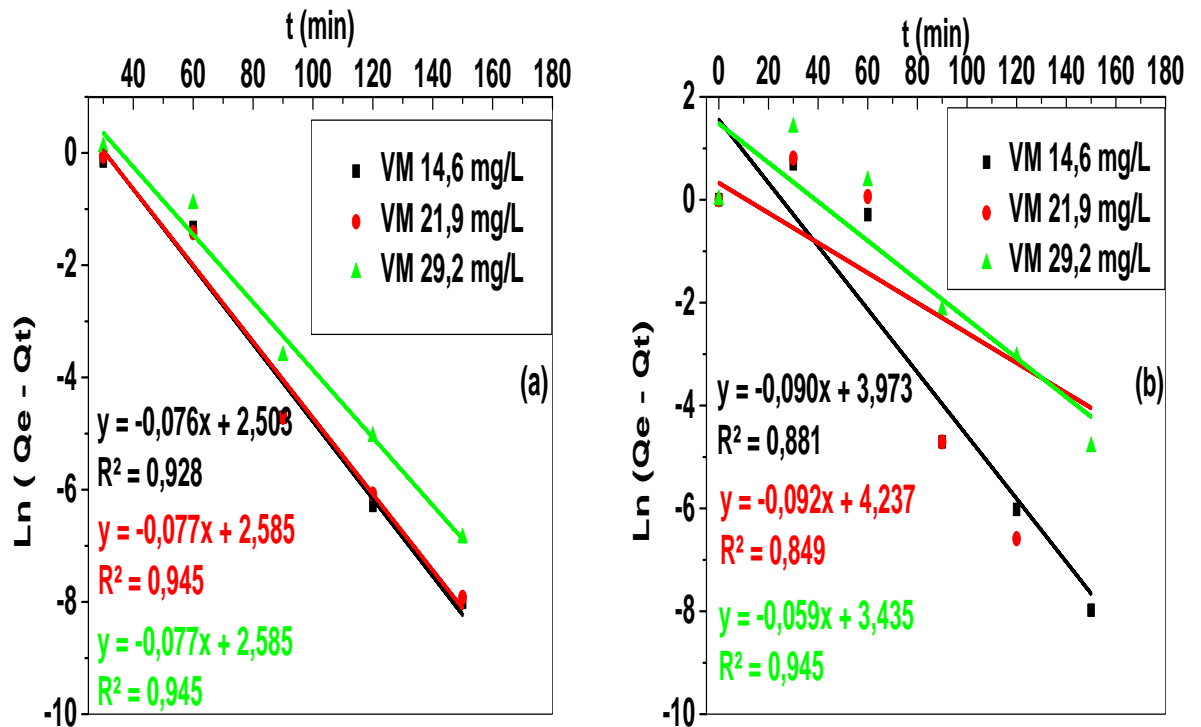
➤ Modélisation du BM



**Figure 22: Représentation graphique de la cinétique d’adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différentes concentrations en BM : (a)-PDB ; (b)- PDA.**

D’après ces résultats, ce modèle donne des faibles coefficients de corrélation  $R^2$ , loin de 1, d’une part ; d’autre part, les valeurs de la quantité adsorbée calculée à partir de ce modèle ( $Q_{cal}$ ), sont très inférieures à celles obtenues expérimentalement ( $Q_{exp}$ ), ce qui confirme que le modèle n’est pas en bonne adéquation avec nos résultats de l’étude de la cinétique d’adsorption du BM par PDB et BDA (78). Les **Tableaux 9 et 10**.

➤ Modélisation du VM



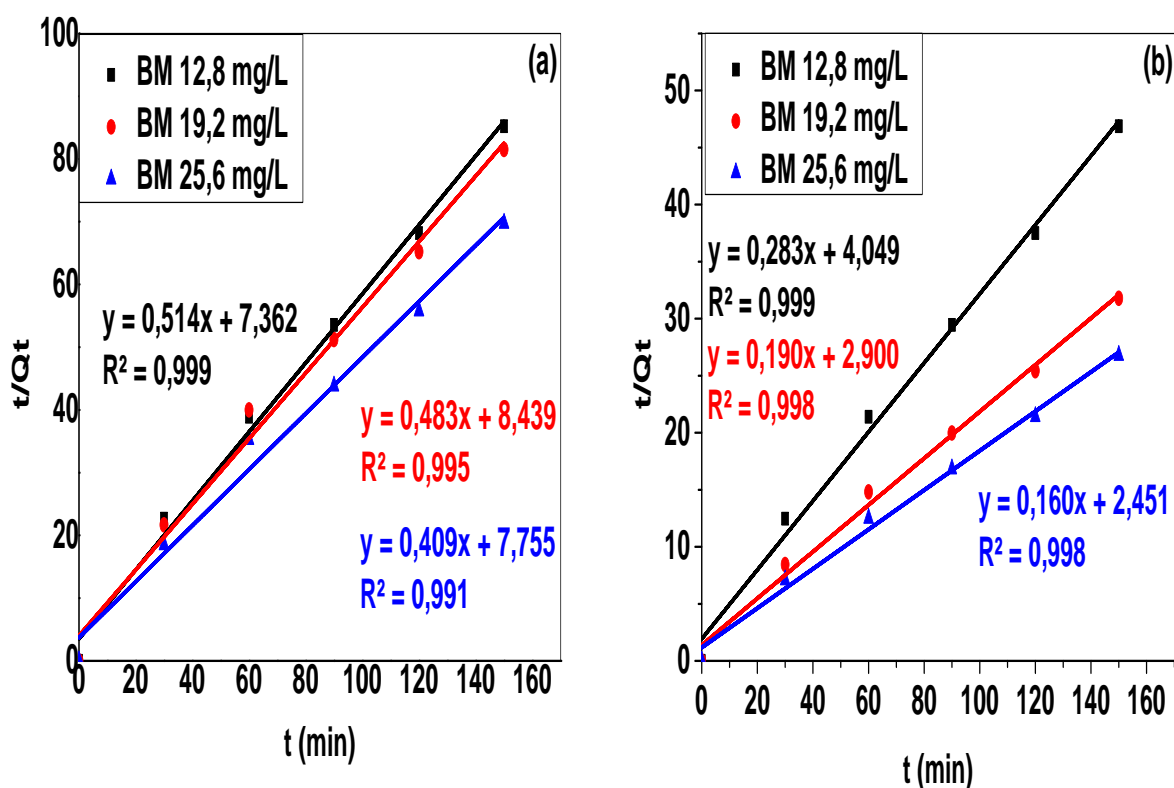
**Figure 23 : Représentation graphique de la cinétique d’adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différentes concentrations en VM : (a)- PDB (b)- PDA.**

D’après les résultats obtenus à partir de ce modèle, la quantité adsorbée à l’équilibre ( $Q_{e\text{ cal}}$ ) et calculée à partir de ce modèle est différente des valeurs obtenues expérimentalement ( $Q_{e\text{ exp}}$ ) pour l’ensemble des matrices VM/Adsorbants étudiées. Ainsi, le coefficient de corrélation  $R^2$  est différent de 1 pour le PDB (entre 0,928 et 0,945) et (entre 0,949 et 0,945) pour PDA. Les **Tableaux 11** et **12**.

**V.5.3.2. Modèle de pseudo-second ordre**

Les graphiques des relations linéaires de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$  pour l’adsorption du BM et du VM sur les biosorbants examinés sont représentés dans la **Figure 24** et la **Figure 25** alors que  $K_2$ ,  $Q_e$  et les coefficients de corrélation  $R^2$  ont été calculés à partir de ces graphes et regroupés dans les **Tableaux 9, 10, 11** et **12**.

## ➤ Modélisation du BM

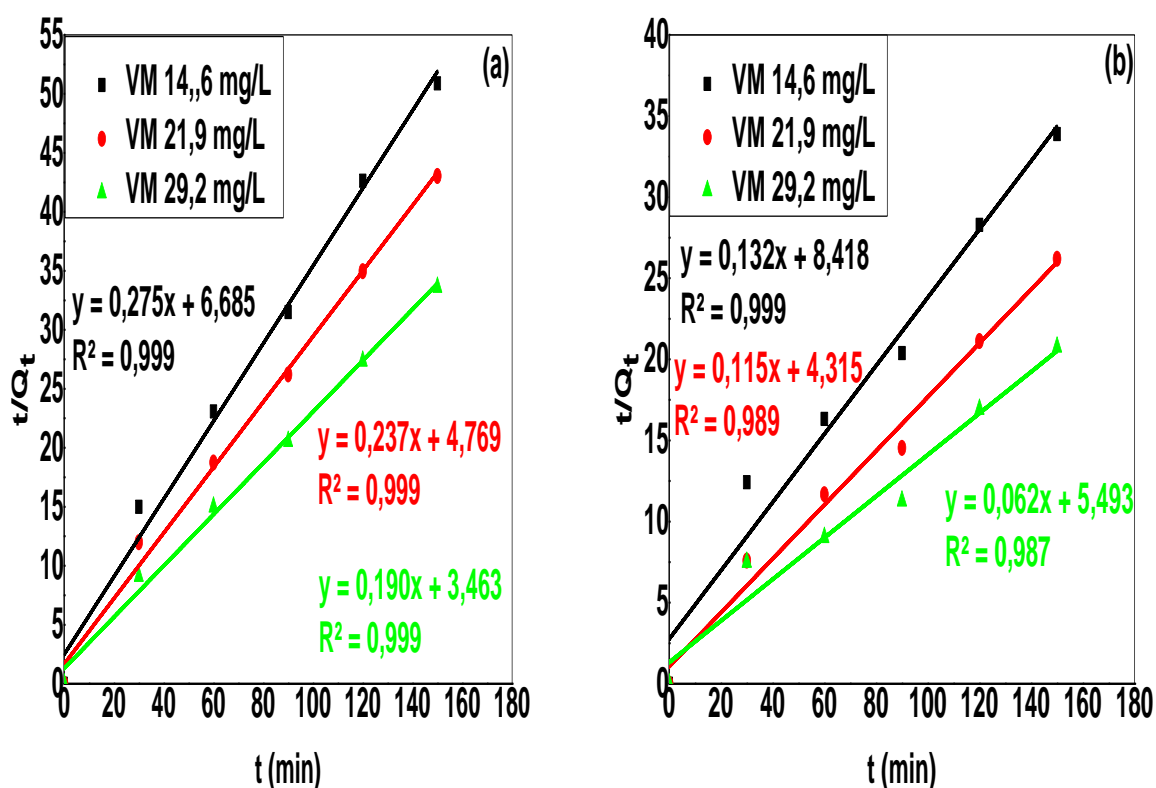


**Figure 24: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations en BM :(a)- PDB ; (b)- PDA.**

D'après ces résultats illustrés dans la **Figure 24**, il apparaît clairement que les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre ( $Q_{e\text{ cal}}$ ) calculés à partir de ce modèle sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ( $Q_{e\text{ exp}}$ ) pour l'ensemble des matrices BM/biosorbant. D'ailleurs, les valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont très proches de l'unité  $R^2 > 0,99$  les **Tableaux 9 et 10** pour l'ensemble des matrices étudiées, ce qui relève un accord avec la cinétique du pseudo-second ordre. Donc, le processus d'adsorption du BM obéit au modèle de pseudo-second ordre. Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres études démontrant que la réaction d'adsorption du BM par d'autres adsorbants est mieux décrite par l'équation de pseudo-second ordre (79).



➤ Modélisation du VM



**Figure 25: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations en VM : (a)- PDB ; (b)- PDA.**

D'après les résultats obtenus et représentée dans la **Figure 25**, à partir de ce modèle du pseudo-second-ordre les **Tableaux 11 et 12**, on constate les mêmes tendances observées durant l'étude de l'adsorption du BM. Ainsi, les quantités adsorbées à l'équilibre ( $Q_{e\text{ cal}}$ ) et calculées à partir de ce modèle sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ( $Q_{e\text{ exp}}$ ) pour l'ensemble des matrices VM/ biosorbant. De plus, les coefficients de corrélation  $R^2$  sont très proches de l'unité comme suit : le brute (entre 0,991 et 0,995) et l'activé (entre 0,998 et 0,999). Par ailleurs plusieurs auteurs ont obtenus des résultats similaires (**80**).

**Tableau 9: Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du BM par PDB.**

C mg/L	Q <sub>exp</sub>	Modèles de pseudo-premier ordre			Modèle de pseudo-second ordre		
		Q <sub>e cal</sub>	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e cal</sub>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
12,8	1.76	1,08	0,0654	0,988	1,94	0,0360	0,999
19,2	1.84	1,29	0,0654	0,873	2,07	0,0277	0,995
25,6	2.15	1,57	0,0633	0,822	2,44	0,0217	0,991

**Tableau 10: Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du BM par PDA.**

C mg/L	Q <sub>exp</sub>	Modèle de pseudo-premier ordre			Modèle de pseudo-second ordre		
		Q <sub>e cal</sub>	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
12.8	3.20	1.96	0.0654	0.988	3.53	0.0198	0.999
19.2	4.72	3.02	0.0643	0.960	5.24	0.0126	0.998
25.6	5.60	3.59	0.0620	0.959	6.22	0.0106	0.998

**Tableau 11: Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du VM par PDB.**

C mg/L	Q <sub>exp</sub>	Modèle de pseudo-premier ordre			Modèle de pseudo-second ordre		
		Q <sub>e cal</sub>	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e cal</sub>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
14,6	2,87	9.49	0,175	0,928	3,64	0,011	0,999
21,9	3,44	13.26	0,177	0,945	4,22	0,012	0,999
29,2	4,41	13.26	0,177	0,945	5,26	0,010	0,999

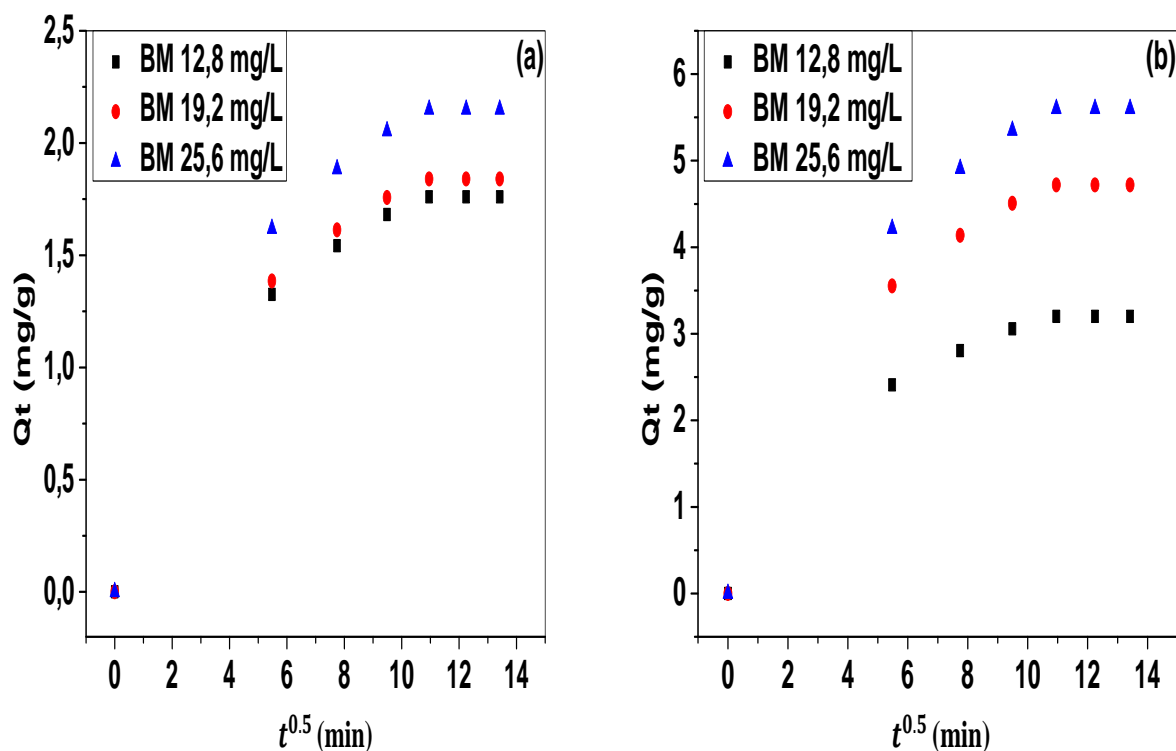
**Tableau 12: Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du VM par PDA.**

C mg/L	Q <sub>exp</sub>	Modèle de pseudo-premier ordre			Modèle de pseudo-second ordre		
		Q <sub>e cal</sub>	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e cal</sub>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
14,6	4,42	53,14	0,203	0,881	7,58	0,002	0,999
21,9	6,20	69,20	0,211	0,849	8,70	0,003	0,989
29,2	8,10	31,03	0,135	0,945	16,13	0,0007	0,987

V.5.3.3. Modèle diffusion intra-particulaire

La **Figure 26** montre les courbes  $Q_t$  (mg/g) en fonction de  $t^{0.5}$  ( $\text{min}^{0.5}$ ) pour les biosorbants étudiés. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine (**Figure 26**) donnent une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important. Les valeurs de  $K_i$  (constante de vitesse de diffusion intra-particulaire) sont mentionnées dans les **Tableaux 13 , 14 , 15 et 16**. Selon le modèle de diffusion intra-particulaire, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de  $t^{0.5}$  doit être linéaire et passe par l'origine si la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intra-particulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption **(81)**. Lorsque les courbes  $Q_t = f(t^{0.5})$  ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape **(82)**.

➤ Modélisation du BM



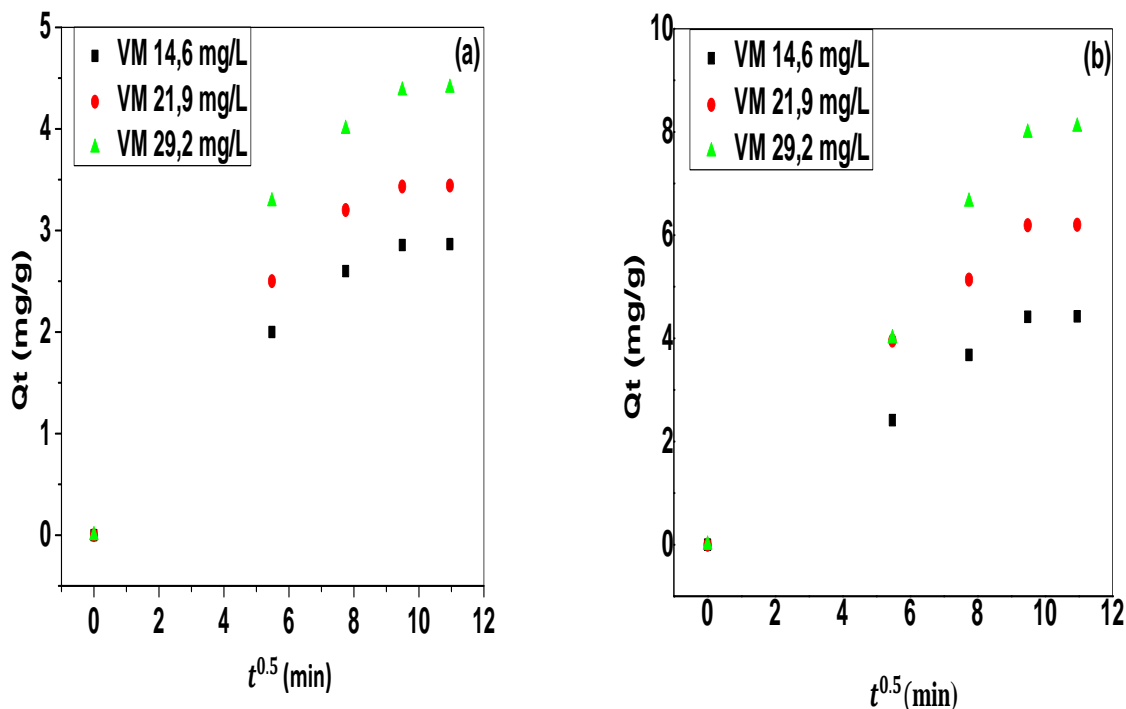
**Figure 26: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de diffusion intra-particulaire pour les différentes concentrations en BM :**

**(a)- PDB ; (b)- PDA.**

Comme on peut le constater, les graphiques des biomatériaux examinés ne passent pas par l'origine. Ceci indique que la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption mais elle n'est pas la seule étape contrôlant la vitesse de diffusion, et révèle l'existence de trois régions distinctes: la première région est rapide et elle est attribuée à l'adsorption de surface externe (la limite diffusion de couche). La deuxième région représente l'étape d'adsorption progressive (l'étape de limitation du débit). La troisième région est considérée comme l'étape finale d'équilibre (la saturation de la surface du biosorbant). Les valeurs des coefficients de corrélations  $R^2$  obtenues à partir de ce modèle sont dans la plage de  $0,72 < R^2 < 0,99$ , ce qui révèle que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'étape de limitation de vitesse pour les l'ensemble des matériaux (83).

### ➤ Modélisation du VM

Le tracé de  $Q_t$  en fonction de  $t^{0,5}$  à différentes concentrations d'adsorbat est montré dans la **Figure 27** et les paramètres de diffusion intra-particulaire et les coefficients de détermination sont présentés dans les **Tableaux 15 et 16**.



**Figure 27: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de diffusion intra-particulaire pour les différentes concentrations en VM : (a)- PDB ; (b)- PDA.**

Apparemment, le tracé est non linéaire sur toute la plage de temps. La première partie nette ( $t^{0.5} = 9,49 \text{ min}^{0.5}$ ) peut servir de transfert de masse externe. La deuxième section modérée est l'étape d'adsorption lente, où la diffusion intra-particulaire est contrôlée en vitesse (84). Cependant, on peut constater qu'aucun des tracés ne donne une droite linéaire passant par l'origine ( $C \neq 0$ ) les **Tableaux 15 et 16**. La diffusion intra-particulaire est donc impliquée mais pas la seule étape de contrôle de la vitesse d'adsorption du VM sur les biosorbants (85).

**Tableau 13: Paramètres de Diffusion intra-particulaire de PDB bleu de méthylène.**

C mg/L	$K_i$	$C_i$	$R^2$
12.8	0.207	0.043	0.975
	0.068	1.067	0.988
	0.003	1.715	0.724
19.2	0.216	0.045	0.975
	0.071	1.067	0.988
	0.003	1.795	0.724
25.6	0.253	0.052	0.975
	0.083	1.274	0.988
	0.003	2.107	0.724

**Tableau 14: Paramètres de Diffusion intra-particulaire de PDA bleu de méthylène.**

C mg/L	$K_i$	$C_i$	$R^2$
12.8	0.376	0.078	0.975
	0.123	1.855	0.988
	0.0004	3.154	0.724
19.2	0.555	0.116	0.975
	0.182	2.737	0.988
	0.004	4.464	0.724
25.6	0.658	0.137	0.975
	0.216	3.247	0.988
	0.004	5.554	0.724

**Tableau 15: Paramètres de Diffusion intra-particulaire de PDB, vert de malachite.**

<b>C mg/L</b>	<b>Ki</b>	<b>Ci</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
14.6	0.310	0.100	0.981
	0.002	2.838	0.646
21.9	0.375	0.149	0.972
	0.002	3.414	0.646
29.2	0.475	0.215	0.966
	0.006	4.324	0.646

**Tableau 16: Paramètres de Diffusion intra-particulaire de PDA, vert de malachite.**

<b>C mg/L</b>	<b>Ki</b>	<b>Ci</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>14.6</b>	0.468	-0.035	0.998
	0.468	4.397	0.646
<b>21.9</b>	0.654	0.105	0.995
	0.002	6.172	0.646
<b>29.2</b>	0.849	-0.163	0.991
	0.027	7.750	0.646

### V.6. Etude de l'isotherme d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'adsorption joue un rôle indispensable dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. En effet, les isothermes d'adsorption du BM et du VM, établies à la température ambiante 25°C pour un temps d'équilibre de 120 min sont représentées sur la **Figure 28** et la **Figure 29**.

➤ Isotherme d'adsorption du BM

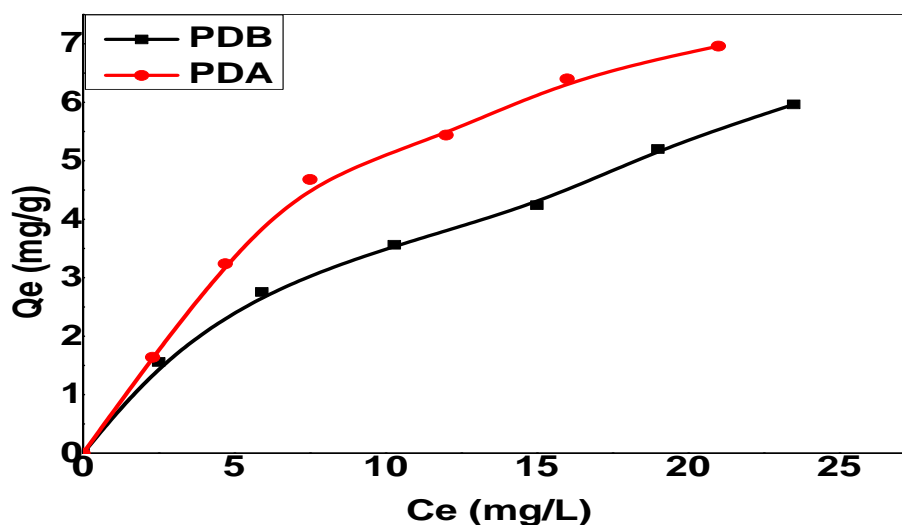


Figure 28: Isothermes d'adsorption BM par PDB et PDA.

L'observation de la **Figure 28** montre que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type L (86) , ce qui est généralement obtenu lorsque les molécules de soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas eu lieu de compétition entre les molécules de solvant et celles du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption (87).

➤ Isotherme d'adsorption du VM

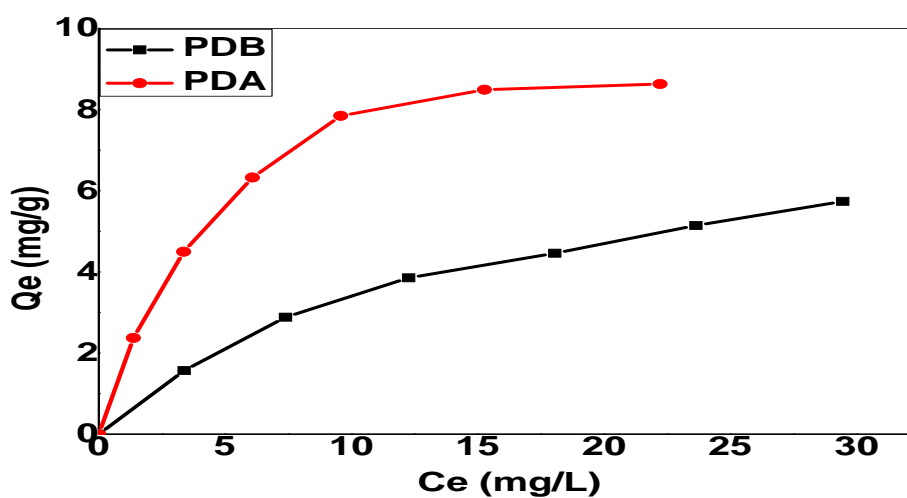


Figure 29: Isothermes d'adsorption VM par PDB et PDA.

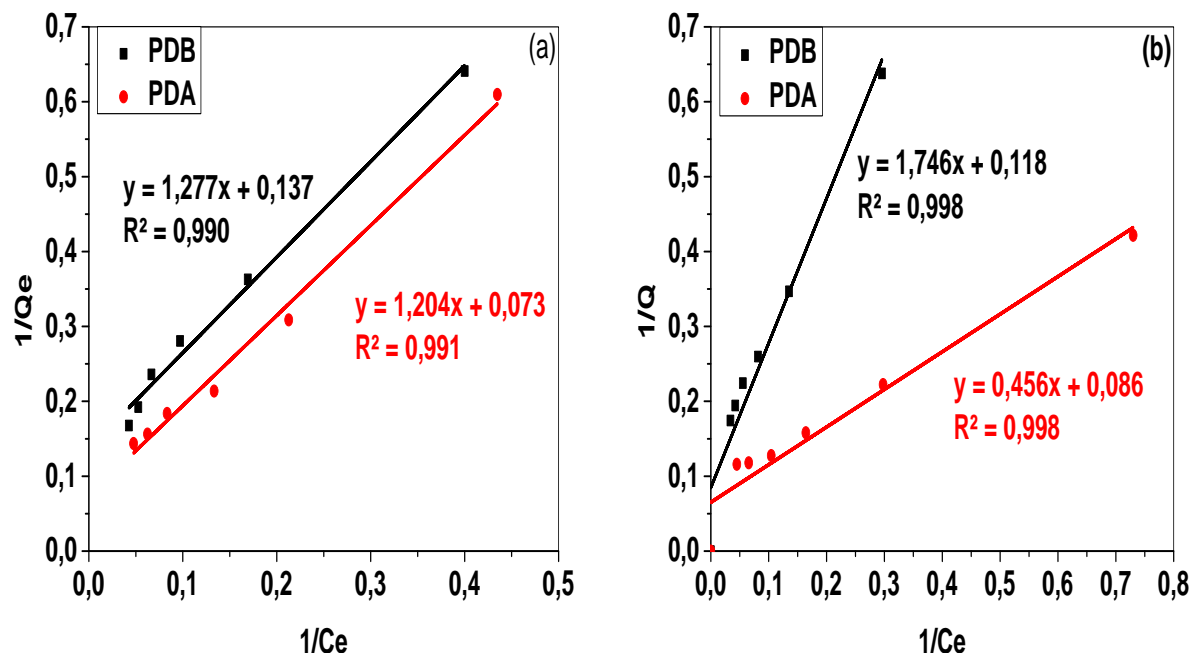
Les résultats expérimentaux obtenus la **Figure 29** montrent que le processus d'adsorption est également de type L, ce qui correspond à la classification des isothermes d'adsorption de ce type de matériaux (88).

### V.6.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans la littérature, il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Néanmoins, dans cette étude, nous nous intéresserons uniquement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus dans l'adsorption des colorants par des biosorbants.

#### V.6.1.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose que l'adsorption de l'adsorbant sur l'adsorbant est en mode monocouches, **La Figure 30** représente la transformé de Langmuir pour l'adsorption du BM et du VM, respectivement. Le tracé de  $(1/Q_e)$  en fonction de  $(1/C_e)$  nous permet de déterminer les paramètres de Langmuir  $Q_m$  et  $K_L$ .



**Figure 30: Linéarisation du modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir :**

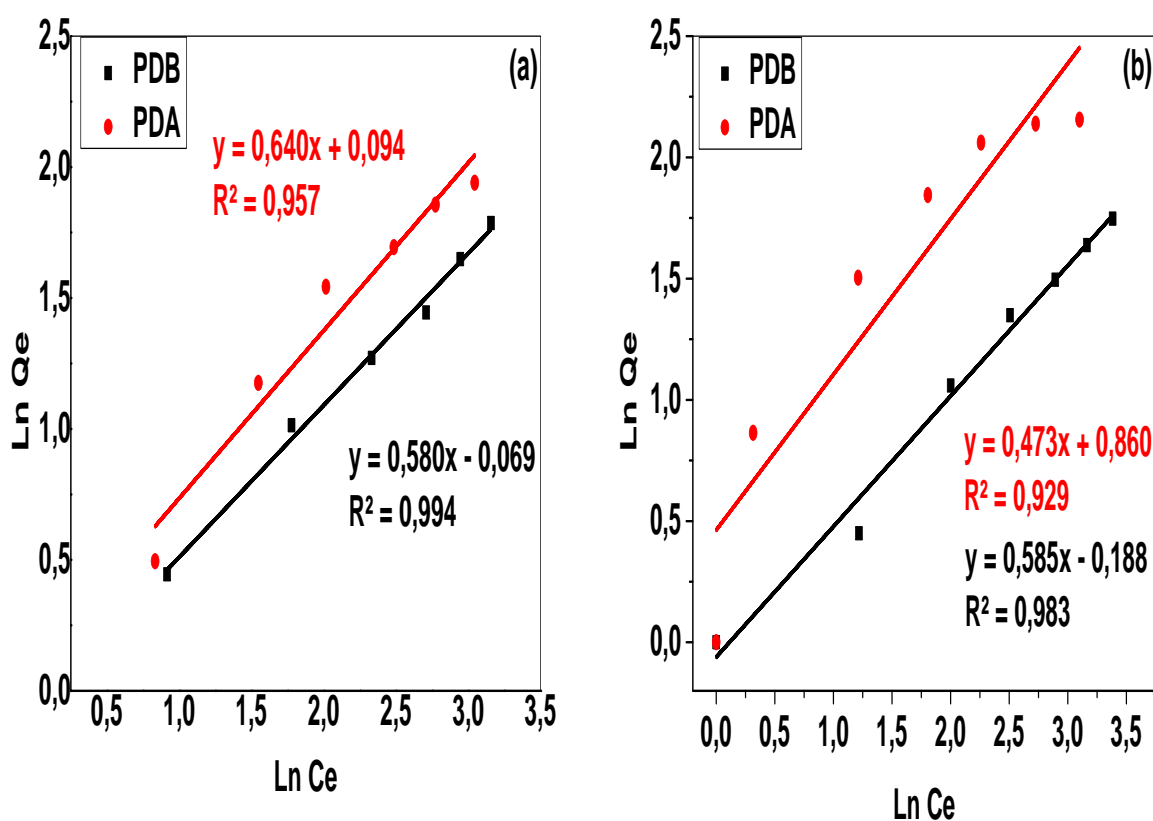
**(a) bleu de méthylène ; (b) - vert de malachite.**

Les valeurs des paramètres du Langmuir sont récapitulées dans les **Tableaux 17** et **18**.



V.6.1.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich suggère que l'adsorption est réalisée sur la surface hétérogène à travers un mécanisme d'adsorption en multicouche. Les paramètres de Freundlich  $K_F$  et  $n$  ont été déterminés graphiquement en exprimant  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ . La **Figure 31** représente la transformé de Freundlich pour l'adsorption du BM et du VM.



**Figure 31: Linéarisation du modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich :**  
**(a)- bleu de méthylène ; (b)- vert de malachite.**

Les valeurs des paramètres du Freundlich sont récapitulées dans les **Tableaux 17 et 18**.

**V.6.3. Analyse des paramètres de l'isotherme d'adsorption**

L'exploitation des formes linéaires de Langmuir et de Freundlich nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle. Le **Tableau 17** et **18** regroupent l'ensemble des résultats obtenus.

➤ **Isotherme d'adsorption du BM**

**Tableau 17: Les constantes des isothermes d'adsorption du BM sur les PDB et PDA.**

n	Modèle de Freundlich		Modèle de Langmuir		
	$K_F \text{ mg/g (L/mg)}^{1/n}$	$R^2$	$Q_m \text{ (mg/g)}$	$K_L \text{ (L/g)}$	$R^2$
PDB					
1.72	0.93	0.994	7.3	0.107	0.990
PDA					
1.56	1.1	0.957	13.6	0.061	0.991

D'après les valeurs récapitulées dans le tableau précédent concernant les facteurs de corrélation, nous pouvons conclure que l'adsorption de BM par les pédicelles des dattes et son dérivé (PDA) obéissent au modèle de Langmuir qui possède le facteur de corrélation le plus proche de l'unité ( $R^2 = 0,99$ ). Selon le modèle de Langmuir (89), les valeurs de  $Q_m$  et  $K_L$  présentées dans le **Tableau 17** indiquent qu'il y a adsorption du colorant BM avec formation d'une monocouche à la surface de l'adsorbant. Par ailleurs, on constate aussi que les valeurs du  $R^2$  ( $0,994 \geq R^2 \geq 0,995$ ) obtenues à partir de la transformée linéaire de Freundlich sont au voisinage de l'unité, ce qui peut être expliqué par une adsorption en multicouche par endroit. Ce phénomène a été observé dans plusieurs études (78). La quantité maximale adsorbée par unité de masse  $Q_m = 13,6 \text{ mg/g}$  et  $Q_m = 7,3 \text{ mg/g}$ , pour les matériaux PDA et PDB, respectivement. Par conséquent, le biosorbant traité chimiquement par  $H_2SO_4$  élimine mieux le BM par rapport à sa biomasse, d'une part ; d'autre part, les valeurs de n, l'intensité d'adsorption sont comprises entre  $0 < n < 10$  indique que l'adsorption est favorable (90). Similaires résultats sont rapportés dans la littérature (91).

➤ Isotherme d'adsorption du VM

**Tableau 18:** Les constantes des isothermes d'adsorption du VM sur les PDB et PDA.

n	Modèle de Freundlich		Modèle de Langmuir		
	$K_F \text{ mg/g (L/mg)}^{1/n}$	$R^2$	$Q_m \text{ (mg/g)}$	$K_L \text{ (L/g)}$	$R^2$
PDB					
1,71	0,83	0,983	8,5	0,068	0,998
PDA					
2,11	2,36	0,929	11,6	0,189	0,998

D'après les valeurs récapitulées dans le **Tableau 18** précédent concernant les facteurs de corrélation, nous pouvons conclure que l'adsorption de VM par le PDA et le PDB obéissent également au modèle de Langmuir et Freundlich, avec des facteurs de corrélation le plus proche de l'unité ( $R^2 \geq 0.998$ ) (**92**). La quantité maximale adsorbée par unité de masse  $Q_m = 11,6 \text{ mg/g}$  et  $Q_m = 8,5 \text{ mg/g}$ , pour les matériaux PDA et PDB, respectivement. Ainsi, le biosorbant traité chimiquement par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  présente de meilleures capacités d'adsorption du VM rapport à sa biomasse, d'une part ; d'autre part, les valeurs de n, l'intensité d'adsorption sont comprises entre  $0 < n < 10$  indique que l'adsorption est favorable (**93**).

**V.7. Etude de l'effet du pH**

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption, en particulier sur la capacité d'adsorption. La **Figure 32 et 33** nous montre l'effet du pH sur l'adsorption du BM et du VM, respectivement, par les biosorbants examinés.

➤ Bleu de méthylène

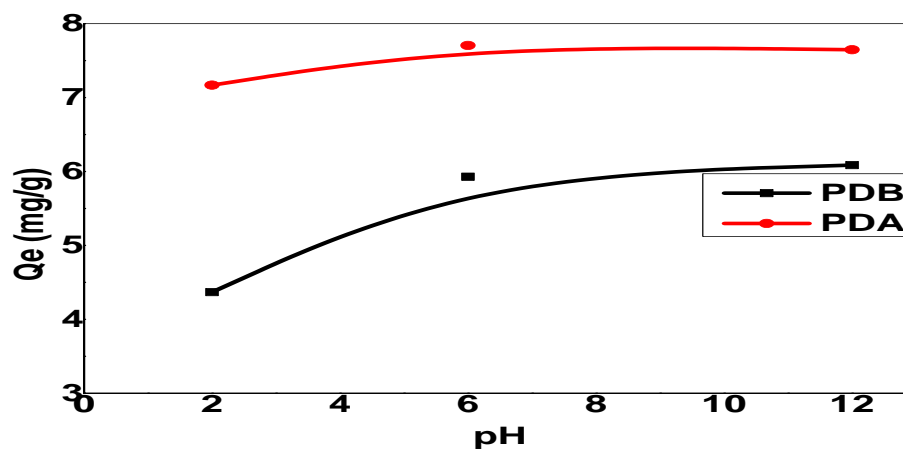


Figure 32: Influence du pH sur l'adsorption de BM par PDB et PDA.

D'après ce résultat, on remarque une augmentation de la quantité adsorbée du BM à partir du  $\text{pH} \geq \text{pH}_{\text{PZC}}$  pour le PDB ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 5,10$ ) et pour le PDA ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 3,27$ ). Une stabilité de la quantité adsorbée est observée à pH supérieur à 7 pour les deux matrices étudiées. Ce la peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par des ions  $\text{H}^+$  ce qui réduit l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre à pH élevé, la concentration en  $\text{H}^+$  est diminué ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface (94).

➤ Vert de malachite

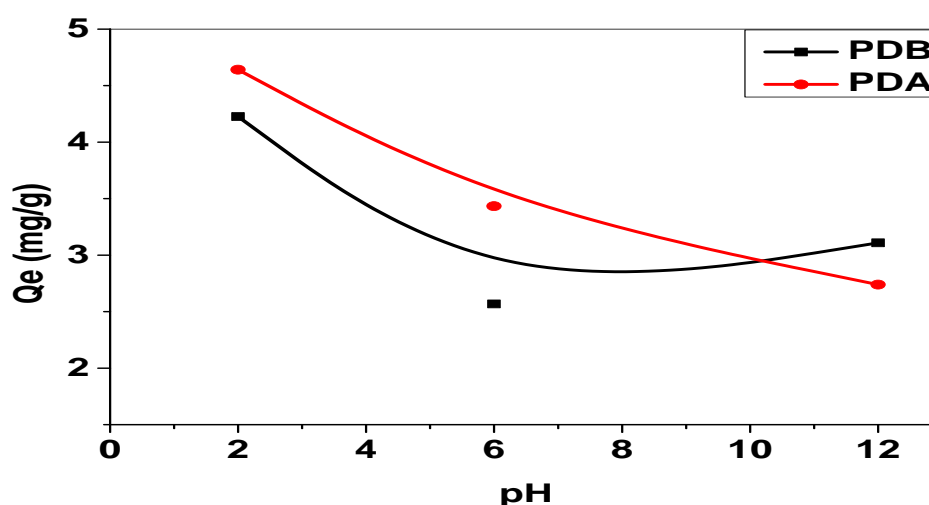


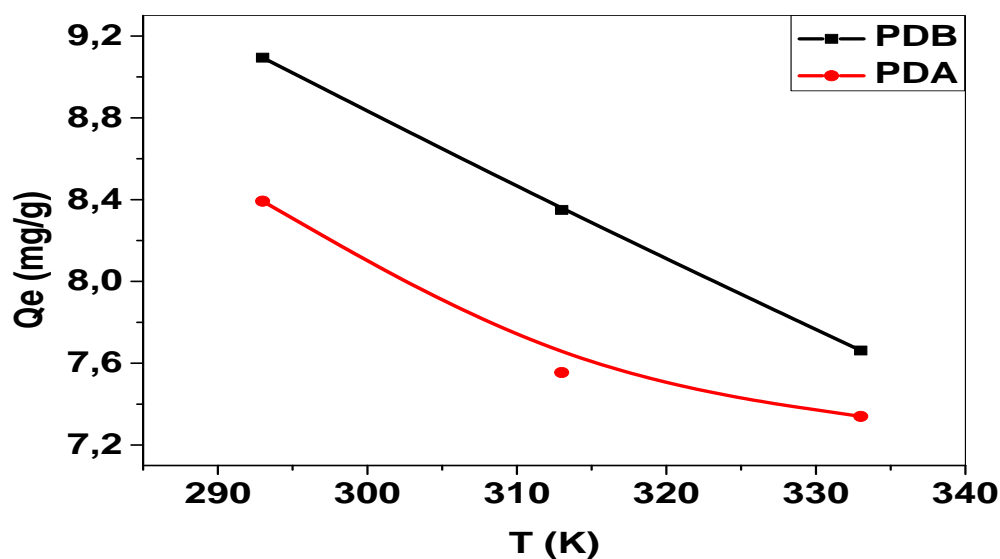
Figure 33: Influence du pH sur l'adsorption de VM par PDB et PDA.

D'après ce résultat, on constate que la quantité adsorbée du VM diminue avec l'augmentation du pH pour les deux biosorbants examinés. Ce qui signifie que le meilleur pouvoir adsorbant est observé à pH acide et le VM est mieux éliminé au milieu acide. Ce la peut être expliqué du fait que Lorsque le milieu est acide ( $\text{pH} < \text{PZC}$ ), les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons  $\text{H}^+$ , donc la surface acquiert une charge positive (95).

### V.8. Etude de l'effet de la température

Pour tester l'influence de la température de la solution sur l'adsorption du BM et du VM sur les biosorbants étudiés, des essais à température de 298, 318 et 333 K ont été réalisés. Les résultats sont illustrés dans le la **Figure 34** et la **Figure 35**.

#### ➤ Bleu de méthylène



**Figure 34: Influence de la température sur l'adsorption du BM par PDB et PDA.**

D'après ce résultat qui représentée dans la **Figure 34**, on constate que le taux d'élimination du BM se diminue avec l'augmentation de la température. Cela signifie que l'adsorption du BM par les deux biosorbants PDB et PDA est un processus exothermique. Cela peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la température peut diminuer les forces d'adsorption entre le colorant et les sites actifs de la surface de l'adsorbant en raison de la diminution de la capacité d'adsorption (96).

## ➤ Vert de malachite

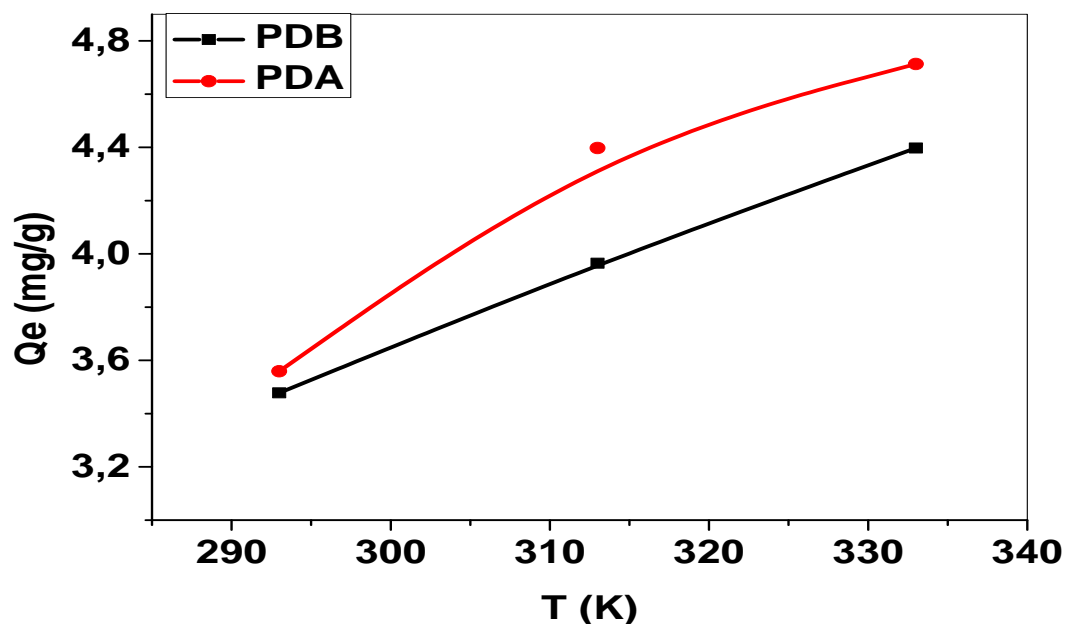


Figure 35: Influence de la température sur l'adsorption du VM par PDB et PDA.

Le résultat montre la **Figure 35** que les taux de réduction du VM se sont améliorés par augmentation de la température pour les biomatériaux examinés. Cette corrélation entre température et taux d'adsorption révèle que l'adsorption du VM sur PDB et PDA est une réaction endothermique. Cela peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la mobilité du colorant dans la solution (diminution de la viscosité), ce qui favorise la diffusion du colorant dans le solide adsorbant et une augmentation de l'interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbant (97).

### V.8.1. Etude thermodynamique

Notre étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques telles que la variation de l'entropie ( $\Delta S$ ), de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) issus de l'adsorption du BM et VM. Celles-ci nous renseignent respectivement, sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption. Les courbes  $\ln K_c = f(1/T)$  présentées sur la **Figure 36** et la **Figure 37**, alors que, les valeurs des paramètres thermodynamiques calculées sont regroupées dans les **Tableaux 19 et 20**.

## ➤ Bleu de méthylène

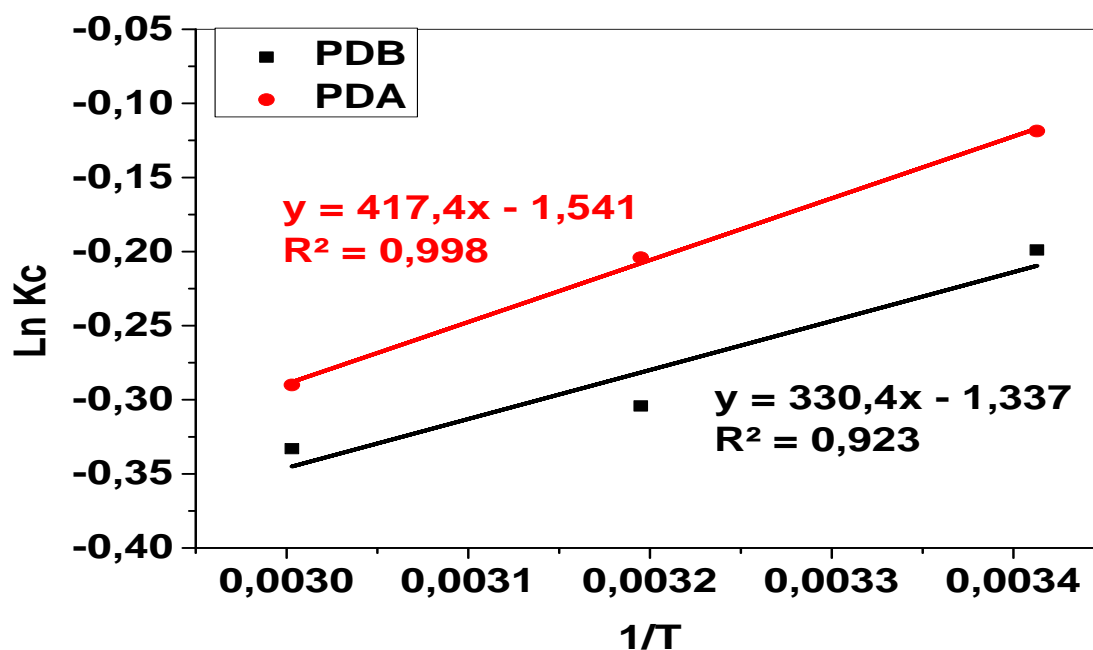


Figure 36: Effets de la température sur l'adsorption de BM par PDB et PDA.

Tableau 19: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM.

	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/mol)	$\Delta G$ (J/mol)			$R^2$
			293 K	313 K	333 K	
PDB	-2747	-11,1	484,70	791,49	921,94	0,923
PDA	-3470	-12,8	289,07	531,15	802,98	0,998

Le **Tableau 19** présente les résultats obtenus à partir de l'adsorption du BM par le PDB et PDA. D'après ce tableau, on peut conclure que les valeurs du  $\Delta H^\circ$  sont négatives, indiquant que le processus est exothermique. Les valeurs positives de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  à différentes températures examinées indiquent que l'adsorption du VM sur les PDB et PDA n'est pas spontanée, alors que, les valeurs négatives de  $\Delta S^\circ$  signifie un accroissement de l'ordre moléculaire des molécules de soluté en passant de la solution à la surface de l'échantillon PDB et PDA (98, 99).

➤ Vert de malachite

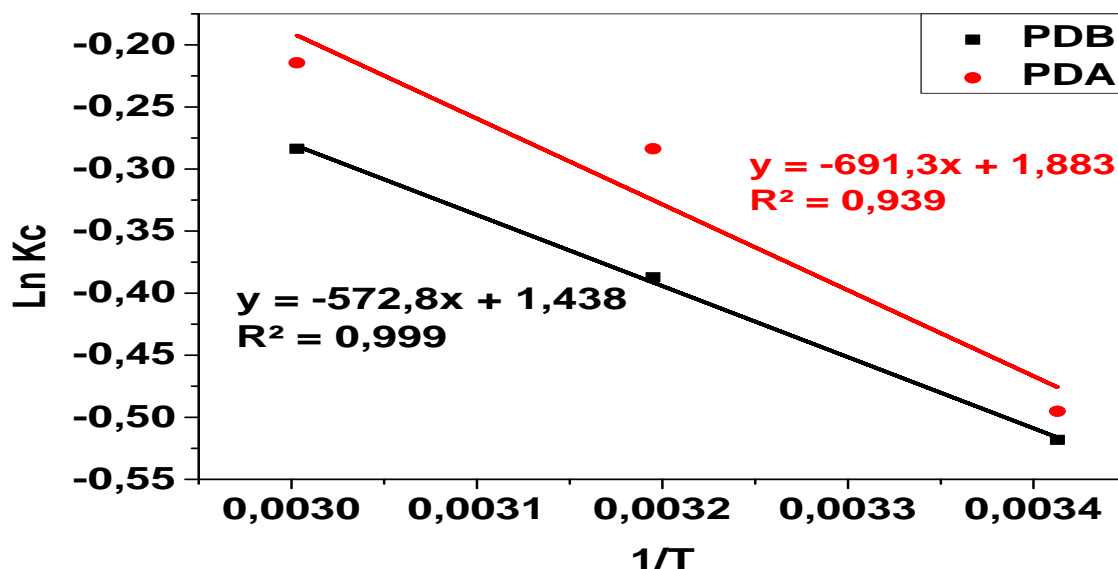


Figure 37: Effets de la température sur l'adsorption de VM par PDB et PDA.

Tableau 20: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM.

	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/mol)	$\Delta G$ (J/mol)			$R^2$
			293 K	313 K	333 K	
PDB	4762.25	11.95	1262,39	985,39	767,94	0.999
PDA	5747.46	15.65	1206,22	721,82	580,36	0.939

Le **Tableau 20** présente les résultats obtenus à partir de l'adsorption du VM par le PDB et PDA. D'après ces résultats, on peut constater que les valeurs du  $\Delta H^\circ$  sont positives, indiquant que le processus est endothermique. Les valeurs positives de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  à différentes températures examinées indiquent que l'adsorption du VM sur les pédicelles des dattes brute et l'activée n'est pas spontanée, tandis que, les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  montrent l'augmentation du désordre et du caractère aléatoire à l'interface de la solution du VM avec l'adsorbant PDB et PDA (99, 100).

### V.9. Application de la Chitosane

La chitosane (CS) et ses dérivées CS-PDB et CS-PDA ont été utilisés dans cette partie comme biosorbants comparatifs pour éliminer les colorants BM et VM. L'idée c'est de voir l'efficacité de ce traitement vis-à-vis l'adsorption du BM et du VM. Les résultats de cette étude sont illustrés dans la **Figure 38** et la **Figure 39**.



➤ Bleu de méthylène :

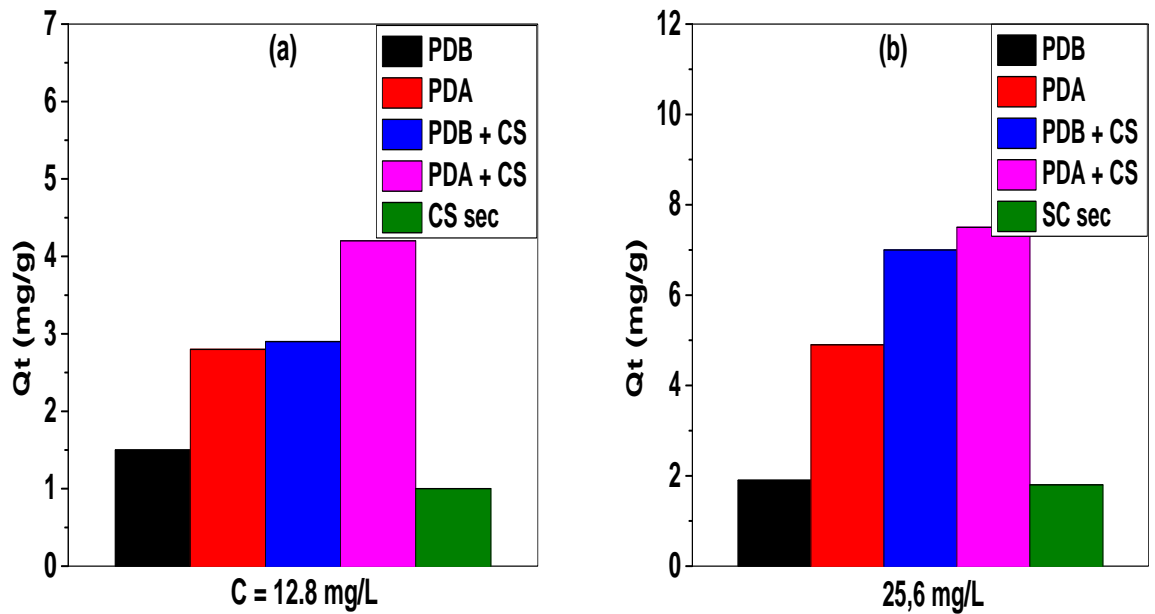


Figure 38: Etude comparative de l'adsorption de BM avec différent matériaux pour les différentes concentrations : (a)- 12,8 mg/L ; (b)- 25,6 mg/L.

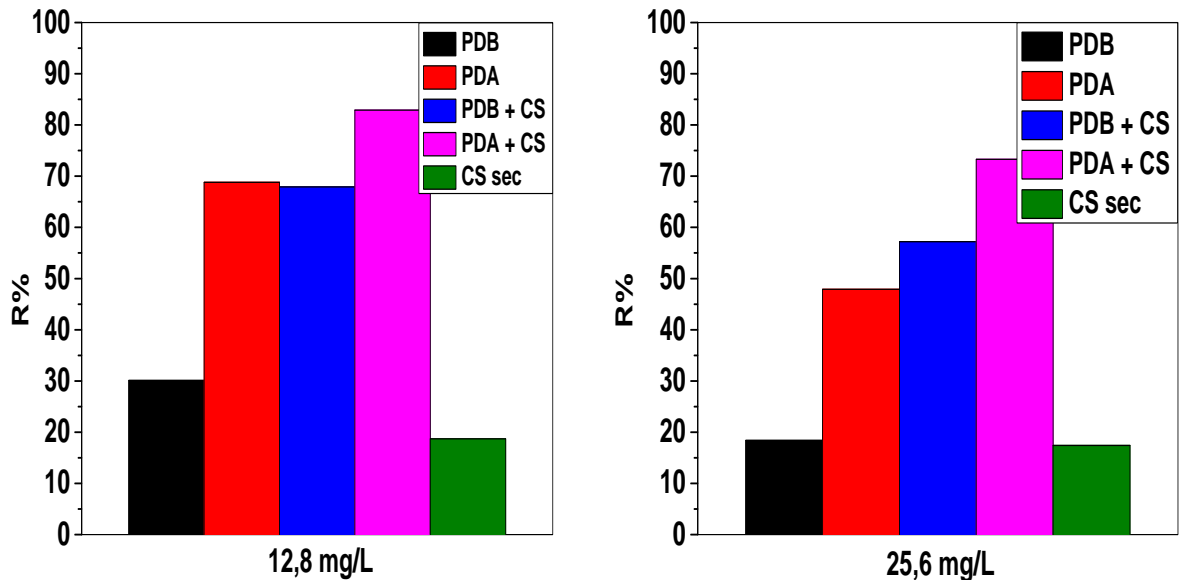
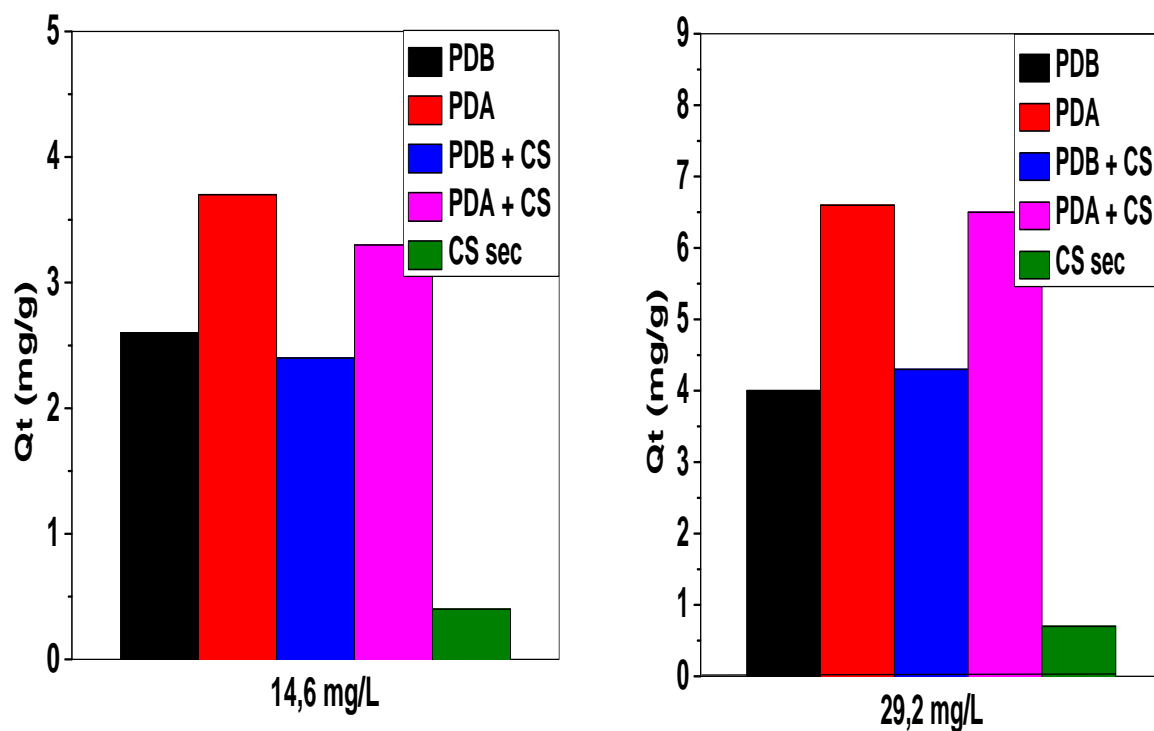


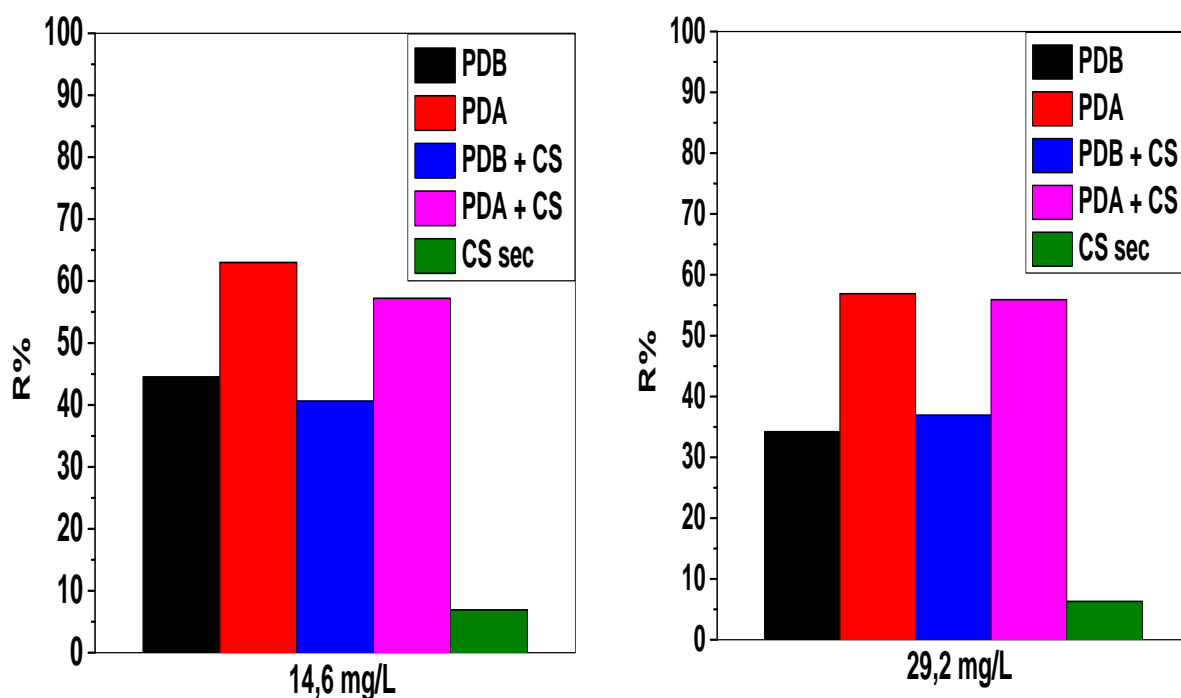
Figure 39: Le taux d'adsorption de BM avec différent matériaux pour les différentes concentrations : a- 12,8 mg/L ; b- 25,6 mg/L.

D'après ces résultats et représentée dans la **Figure 38** et la **Figure 39**, on peut constater que les précurseurs sans traitement (pédicelles des dattes et la chitosane) présentent de faibles pouvoirs adsorbants. Ce pouvoir augmente une fois que le matériau composite sera synthétisé (PDB + chitosane) et (PDA + chitosane). Ce pouvoir présente de meilleures performances en utilisant la dernière combinaison, en partant d'un taux d'élimination de 30% en aboutant à un taux de 83% pour les PD et PDA + CS, respectivement. Egalement, on peut noter que le taux d'élimination est en corrélation inversée avec la concentration initiale du BM.

➤ **Vert de malachite :**



**Figure 40: Etude comparative de l'adsorption de VM avec différents matériaux pour les différentes concentrations : a- 14,6 mg/L ; b- 29,2 mg/L.**



**Figure 41: Le taux d'adsorption de VM avec différent matériaux pour les différentes concentrations : a- 14,6 mg/L ; b- 29,2 mg/L.**

D'après ces résultats et représentée dans la **Figure 40** et la **Figure 41**, on peut conclure que les pédicelles des dattes et la chitosane griffée par les pédicelles des dattes présentent presque les mêmes performances vis-à-vis l'adsorption du VM, en revanche, la chitosane possède de faibles pouvoirs adsorbants ( $R\% < 5\%$ ). Ce pouvoir augmente une fois que le matériau sera traité par  $H_2SO_4$  (PDA) et (PDA/CS), mais, il faut noter que l'intervention de la chitosane ne présente aucun changement sur le pouvoir adsorbant du VM. Egalement, on peut noter que le taux d'élimination est en corrélation inversée avec la concentration initiale du VM (**101**).

**V.10. Performance du biosorbant PDA**

Une étude comparative de l'adsorption du BM et du VM par différents matériaux est réalisée afin d'avoir une idée sur l'efficacité de notre matériau préparé (PDA). La capacité d'adsorption  $Q_m$  (Capacité d'adsorption de Langmuir) est utilisée comme référence dans cette étude de comparaison, et les données collectées sont regroupés dans les **Tableaux 21 et 22**.

**Tableau 21: Etude comparative pédicelles des dattes vs d'autres biosorbants avec BM.**

Biosorbant	$Q_m$ (mg/g)	Reference
Pédocelles des dattes	13,6	Notre étude
washingtonia seed	0,0457	(102)
Sugracane bagasse	25,25	(103)
Argile purifiée	68,49	(104)
les cendres de bois brutes	50	(78)
Almond Shell	94,33	(103)
lotus leaf	221,7	(105)

**Tableau 22 : Etude comparative pédicelles des dattes vs d'autres biosorbant avec VM.**

Biosorbant	$Q_{max}$ (mg/g)	Reference
Pédocelles des dattes	11 ,63	Notre étude
Sugar Cane Dust	4,879	(106)
charbon activé	0,179	(107)
Bentonite	7,716	(108)
bagasse fly ash	170,33	(109)
rice husk	12,16	(110)
Arundo donax carbon root	8,49	(111)

D'après ce tableau comparatif, on peut déduire que la capacité maximale d'adsorption du BM et du VM obtenue à partir des pédocelles des dattes valorisés en biosorbant par  $H_2SO_4$ , est dans la gamme observée dans la littérature, ce qui confirme la validité du protocole conçu pour valoriser ladite biomasse.

### Conclusion

L'objectif principal de ce mémoire est d'étudier l'utilisation des déchets agricoles largement disponibles dans les régions désertiques en particulier surtout la région de Ghardaïa. Pour cela, nous avons élaboré à partir des pédicelles des dattes des biosorbants, et de les faire par valoriser la suite, par un procédé d'adsorption des colorants cationiques bleu de méthylène (BM) et vert de malachite (VM).

Notre étude a été réalisée en deux étapes ; la première est la préparation des biosorbants à partir d'un déchet agricole. La deuxième partie consiste à une étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du BM et du VM.

D'après les résultats obtenus, on peut tirer quelques éléments nécessaires et importants en se basant sur les principaux résultats suivants :

- L'activation chimique par  $H_2SO_4$  conduit à des matériaux acide.
- L'étude cinétique sur les grains des pédicelles des dattes brute et activée montre que la cinétique d'adsorption du BM et du VM suit un modèle cinétique de pseudo second ordre.
- Le traitement chimique par  $H_2SO_4$  augmente les capacités d'adsorption du BM et du VM.
- L'étude des isothermes a indiqué que les données de l'adsorption peuvent être adéquatement modélisées à la fois par les isothermes de Freundlich et de Langmuir.
- La quantité maximale du BM adsorbée par PDB et PDA sont estimées à 7,3 et 13,6 mg/g, alors qu'elles sont de 8,5 et 11,6 mg/g pour l'adsorption du VM par PDB et PDA, respectivement.
- Le BM est mieux éliminé à pH basique, cependant, le VM est mieux adsorbé à pH acide.
- L'étude de l'effet de la température montre que le processus d'adsorption du BM est exothermique, alors que celui du VM est endothermique.
- Le taux d'élimination du BM augmente lorsqu'on utilise les membranes de la chitosane griffées par PDA. Ce qui n'est pas le cas avec le VM.
- D'après les résultats obtenus, la capacité d'adsorption de biocomposite chitosane/..... est remarquable par rapport à la biomasse seule. Le chitosane présente des avantages qui peuvent être mis à profit lors de son utilisation comme adsorbant dans des

procédés de décontamination des eaux usées pour leur propriétés flocculâtes. Les composés à base de chitosane sont efficaces pour décolorer des solutions aqueuses. L'ajout de biomasse renforce la structure du chitosane et augmente sa stabilité chimique

En conclusion, le biomatériau s'est avéré être un excellent biosorbant. Il se trouve en abondance et à faible coût. Nous incitons à mettre en pratique ces résultats pour un essai de traitement d'effluents industriels réels par les mêmes matériaux utilisés.

---

**Références**

1. Tabai A, Bechiri O, Ferdenache H, Abbessi M. Etude de l'oxydation d'un colorant organique AO7, par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en présence d'un catalyseur de type dawson-Well. Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie. 2017;34:1-9.
2. Mouton-Chazel V. Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation: Montpellier 2; 1994.
3. Aziri S. Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse: Université Mouloud Mammeri; 2018.
4. Berkane N. Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse: Université Mouloud MAMMERRI Tizi-Ouzou; 2019.
5. Boualla N, Benziane A. Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebka d'Oran. Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie. 2011;7(2).
6. Boparai HK, Joseph M, O'Carroll DM. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. Journal of hazardous materials. 2011;186(1):458-65.
7. Louragini D. Élimination du cuivre en solution par la sciure de bois: École de technologie supérieure; 2016.
8. Ayadi H, Djazi F. Préparation et étude de polymères à empreintes moléculaires pour l'extraction de protéines: 2017 ; université frères mentouri constantine.
9. Boukhalfa N. Etude de l'élimination des polluants émergents par des matériaux composites 2019.
10. BOUGHAITA MI. Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants. 2018.
11. Amourache M. Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études 2019.
12. Reffas A. Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. 2010.

13. Kankou MOSAO. Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie: Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides: Limoges; 2004.
14. Des U, Et S, Technologie D. Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants. tech. rep, 2011.
15. Ferhat M. Valorisation des matériaux naturels algériens associés à des biopolymères en traitement des eaux: Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou; 2019.
16. Rivard G. Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines: Université du Québec à Trois-Rivières; 2011.
17. Aichour A. Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsulés dans l'alginate: application à l'élimination des colorants du milieu aqueux 2019.
18. Jhimi K. Adsorption du pentachlorophénol par des nanomatériaux à base d'argile: École de technologie supérieure; 2018.
19. MERZOUG NN. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques: University of Souk Ahras; 2014.
20. Guechi E-K. Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût. 2013.
21. Masson S. Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé: Université Grenoble Alpes (ComUE); 2015.
22. Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes: University of Souk Ahras; 2013.
23. MANIPULATEUR AEPDU, POUR R. COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE LA MAÎTRISE EN GÉNIE DE LA PRODUCTION AUTOMATISÉE M. Ing. 2011.
24. Errais E. Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques: Strasbourg; 2011.
25. Benamraoui F. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture 2018.
26. Younes MM, El-Sharkawy II, Kabeel A, Saha BB. A review on adsorbent-adsorbate pairs for cooling applications. Applied Thermal Engineering. 2017;114:394-414.
27. Krou NJ. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques 2010.
28. Marsteau S. Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail (institut national de recherche et de sécurité inrs). Département Ingénierie des procédés. 2005.



29. BENAÏSSA A, Kacem C. Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Doc Génie des procédés Université Mentouri Constantine. 2011.
30. Mansour H, Boughzala O, Barillier D, Chekir-Ghedira L, Mosrati R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science. 2011;24(3):209-38.
31. Tafer R. Photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque). 2007.
32. Derradji C. 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, Stif; 2012.
33. Mansour HB, Tlemcani LL. Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires? Phytothérapie. 2009;7(4):202-10.
34. Chevallier J. La peau teinte... Histoire de l'utilisation des colorants en dermatologie.
35. Fatiha B, Hussein K. EFFET DU PONTAGE ET DOPAGE SUR LA DEGRADATION DE CERTAINS COLORANTS SYNTHETIQUES.
36. Saidi FZ. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée 2013.
37. Bousnoubra I, Djebbar K. Contribution à 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:2017 ;université frères mentouri constantine.
38. KHELLOUL N. Dégradation d'un mélange de colorants par plasma Glidarc: étude de l'influence de différentes substances: Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis; 2012.
39. Chenini H. Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique «Orange G» en milieu aqueux homogène et hétérogène. 2013.
40. BOUKAOUS N. Extraction du colorant noir bleu naphthol et du médicament ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée: Université de Annaba-Badji Mokhtar; 2014.
41. Chebli D. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique 2018.

42. Crepy M. Dermatoses professionnelles aux colorants. Documents pour le médecin du travail. 2004(100):565-76.
43. Abbas M. Valorisation du noyau d'abricot dans la depollution des eaux 2015.
44. Nacéra B, Zoubi D, AEK T, Hafida M, editors. SYNTHÈSE ET CARACTERISATION D'UN NOUVEAU MATERIAUX (HDL). 3ème Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Matériaux et Alliages (IC-WNDT-MI'12); 2012: Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle (CSC).
45. Bouanimba N. Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>. 2014.
46. Saad S, Isa KM, Bahari R. Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbent for dye removal. Desalination. 2010;264(1-2):123-8.
47. Giddings JC. Unified separation science: Wiley; 1991.
48. Djelloul C. Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles: Faculté des sciences et de la technologie UMKBiskra; 2014.
49. Altenor S, Carene B, Emmanuel E, Lambert J, Ehrhardt J-J, Gaspard S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. Journal of Hazardous Materials. 2009;165(1-3):1029-39.
50. Malekbala MR, Hosseini S, Yazdi SK, Soltani SM, Malekbala MR. The study of the potential capability of sugar beet pulp on the removal efficiency of two cationic dyes. Chemical Engineering Research and Design. 2012;90(5):704-12.
51. Namasivayam C, Sangeetha D. Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water. Desalination. 2008;219(1-3):1-13.
52. Liu R, Ma W, Jia C-y, Wang L, Li H-Y. Effect of pH on biosorption of boron onto cotton cellulose. Desalination. 2007;207(1-3):257-67.
53. DJAFER A. Traitement biologique des eaux usées étude statique et dynamique: Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis; 2014.
54. Igura M, Okazaki M. Cadmium sorption characteristics of phosphorylated sago starch-extraction residue. Journal of hazardous materials. 2010;178(1-3):686-92.
55. Chuah TG, Jumariah A, Azni I, Katayon S, Choong ST. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. Desalination. 2005;175(3):305-16.
56. Won SW, Yun Y-S. Biosorptive removal of Reactive Yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process. Dyes and Pigments. 2008;76(2):502-7.

57. Tunali S, Çabuk A, Akar T. Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. *Chemical Engineering Journal*. 2006;115(3):203-11.
58. Çelekli A, Yavuzatmaca M, Bozkurt H. Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra majuscula*. *Chemical Engineering Journal*. 2009;152(1):139-45.
59. Wang J, Chen C. Chitosan-based biosorbents: modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource technology*. 2014;160:129-41.
60. Ngo HH, Guo W, Zhang J, Liang S, Ton-That C, Zhang X. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource technology*. 2015;182:353-63.
61. Suzuki M, Suzuki M. Adsorption engineering: Kodansha Tokyo; 1990.
62. EDITION F. Coulson and Richardson's.
63. Samira G. Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau: Université Badji Mokhtar; 2015.
64. Sekhar KC, Subramanian S, Modak J, Natarajan K. Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control. *International Journal of Mineral Processing*. 1998;53(1-2):107-20.
65. Crini G, Badot P-M, Roberts GA, Guibal E. Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application: Presses Univ. Franche-Comté; 2009.
66. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in polymer science*. 2006;31(7):603-32.
67. Rinaudo M, Goycoolea FM. Advances in chitin/chitosan characterization and applications: MDPI-Multidisciplinary Digital Publishing Institute; 2019.
68. Annouar S, Soufiane A, Mountadar M. Étude de la dénitrification par des adsorbats naturels (chitine et chitosane). *Déchets sciences & techniques*. 2005(37):34-42.
69. Caillaud M. Nanotechnologie verte: des polymères de la biomasse comme résines éco-efficaces pour la lithographie: Université de Lyon; 2017.
70. Mati-Baouche N. Conception d'isolants thermiques à base de broyats de tiges de tournesol et de liants polysaccharidiques: Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II; 2015.
71. Jana S, Jana S. Functional Chitosan: Drug Delivery and Biomedical Applications: Springer; 2020.
72. Abdallah M, Hijazi A, Hamieh M, Alameh M, Toufaily J, Rammal H. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille

des particules Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus.

73. Bello OS. Adsorptive removal of malachite green with activated carbon prepared from oil palm fruit fibre by KOH activation and CO<sub>2</sub> Gasification. *South African Journal of Chemistry*. 2013;66:32-41.
74. Laabd M, El Jaouhari A, Chafai H, Aarab N, Bazzaoui M, Albourine A. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *J Mater Environ Sci*. 2015;6(4):1049-59.
75. Ammari Y, Elatmani K, Qourzal S, Bakas I, Ejakouk E, Ait-Ichou Y. Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène en présence de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), en suspension aqueuse (Kinetic study of the photocatalytic degradation of methylene blue dye in the presence of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), in aqueous suspension). *J Mater Environ Sci*. 2015;7:671-8.
76. Liu Q-X, Zhou Y-R, Wang M, Zhang Q, Ji T, Chen T-Y, et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto viscose-based activated carbon fiber felts: Kinetics and equilibrium studies. *Adsorption Science & Technology*. 2019;37(3-4):312-32.
77. ACTIF ASC. REMOVAL OF MALACHITE GREEN BY ADSORPTION ONTO ACTIVATED CARBON: MODELLING OF THE ADSORPTION KINETICS.
78. Fayoud N, Younssi SA, Tahiri S, Albizane A. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). *J Mater Environ Sci*. 2015;6(11):3295-306.
79. Benguella B, Yacouta-Nour A. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendus Chimie*. 2009;12(6-7):762-71.
80. Hameed B, El-Khaiary M. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. *Journal of hazardous materials*. 2008;159(2-3):574-9.
81. Deng L, Shi Z. Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;637:188-96.
82. BENTONITE AS. Adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> sur un charbon actif en poudre et une bentonite sodique. *Larhyss Journal*. 2016(27):39-61.
83. Seshaiyah K. Removal of BTEX from aqueous solution using *Mangifera indica* (Mango) seed: Kinetics and equilibrium studies. *International Journal of Applied Environmental Sciences*. 2017;12(7):1337-58.

84. Khademi Z, Ramavandi B, Ghaneian MT. The behaviors and characteristics of a mesoporous activated carbon prepared from *Tamarix hispida* for Zn (II) adsorption from wastewater. *Journal of environmental chemical engineering*. 2015;3(3):2057-67.
85. Ababou N, Meziane D, Kherbeche A, Chaqroune A. Etude de l'adsorption de colorants textiles sur une diatomite marocaine. *Phys Chem News*. 2002;6:130-4.
86. Giles CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*. 1974;47(3):755-65.
87. Dąbrowski A, Podkościelny P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*. 2005;58(8):1049-70.
88. Oubagha N, Lemlikchi W, Zidane Y, Bouhadjra K, Mecherrri M. Elimination du colorant direct “Bleu Solophényle GL” en solution aqueuse par matériaux biodegradables. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*. 2016;2(2).
89. Belaid K, Kacha S. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*. 2011;24(2):131-44.
90. Mekhalef Benhafsa F, Kacha S, Leboukh A, Belaid K. Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*. 2018;31(2):109-26.
91. Gemici BT, Ozel HU, Ozel HB. Removal of methylene blue onto forest wastes: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic analysis. *Environmental Technology & Innovation*. 2021;22:101501.
92. Dehbi A, Dehmani Y, Omari H, Lammini A, Elazhari K, Abouarnadasse S, et al. Comparative study of malachite green and phenol adsorption on synthetic hematite iron oxide nanoparticles ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *Surfaces and Interfaces*. 2020;21:100637.
93. Malik R, Ramteke D, Wate S. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste management*. 2007;27(9):1129-38.
94. Sakr F, Sennaoui A, Elouardi M, Tamimi M, Assabane A. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). *Journal of materials and Environmental Science*. 2015;6(2):397-406.

95. Errais E, Duplay J, Darragi F, M'Rabet I, Aubert A, Huber F, et al. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*. 2011;275(1-3):74-81.
96. Salleh MAM, Mahmoud DK, Karim WAWA, Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*. 2011;280(1-3):1-13.
97. Ali SH, Abbas AM, Abdulrazzak FH. Adsorption of heavy metals on bentonite and modified bentonite clay, factors, kinetic and thermodynamic studies/a review. *Algerian Journal of Materials Chemistry*. 2020;3(2):90-106.
98. Meroufel-Zenasni B. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes: Université de Lorraine; 2015.
99. Sadki H, Ziat K, Saidi M. Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution).
100. Arivoli S, Hema M, Martin P, Prasath D. Adsorption of malachite green onto carbon prepared from borassus bark. *Arab J Sci Eng Sect A*. 2009;34(2):31-42.
101. Zhu B, Fan T, Zhang D. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *Journal of hazardous materials*. 2008;153(1-2):300-8.
102. LANSARI F, EDJEKOUANE M, KHELIFI O, BOUKHETECHE I, LAKSACI I. Elimination of Methylene Blue by low-cost Biomaterial prepared from Local Natural Residue. *Algerian Journal of Renewable Energy and Sustainable Development*. 2020;2(01):60-6.
103. Kerrou M, Bouslamti N, Raada A, Elanssari A, Mrani D, editors. A comparative study of the kinetics and isotherm of adsorption of a cationic dye by different natural wastes. *E3S Web of Conferences*; 2021: EDP Sciences.
104. Karim A, Mounir B, Hachkar M, Bakasse M, Yaacoubi A. Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*. 2010;23(4):375-88.
105. Han X, Wang W, Ma X. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. *Chemical Engineering Journal*. 2011;171(1):1-8.
106. Khattri S, Singh M. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorption science & technology*. 1999;17(4):269-82.
107. Iqbal MJ, Ashiq MN. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;139(1):57-66.

108. Tahir S, Rauf N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*. 2006;63(11):1842-8.
109. Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK, Mishra IM. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005;264(1-3):17-28.
110. Chowdhury S, Mishra R, Saha P, Kushwaha P. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*. 2011;265(1-3):159-68.
111. Zhang J, Li Y, Zhang C, Jing Y. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from *Arundo donax* root. *Journal of hazardous materials*. 2008;150(3):774-82.

## Résumé

Ce travail a pour objet d'étudier l'adsorption des colorants cationiques ; bleu de méthylène (BM) et vert de malachite (VM) sur les pédicelles des dattes (PDB) et le biosorbant traité par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (PDA). L'étude a démontré que l'équilibre d'adsorption est atteint après 110 minutes de contact. La cinétique d'adsorption du BM et VM a été étudiée en utilisant les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire. La cinétique d'adsorption du colorants BM et VM sur PDB et PDA a été bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre. L'isotherme d'adsorption du BM et du VM a été analysée par les deux modèles de Langmuir et Freundlich. Les résultats expérimentaux obéissent aux modèle Langmuir. La capacité d'adsorption maximale du BM est de 7,3 et 13,6 mg/g pour PDB et PDA, respectivement ; alors qu'elle est de 8,5 et 11,6 mg/g pour l'adsorption du VM par PDB et PDA, respectivement. Par ailleurs, Les résultats expérimentaux ont montré que le procédé d'adsorption du BM est exothermique, tandis que le procédé d'adsorption du VM est endothermique. Finalement, le taux d'adsorption les colorants BM et VM augmente lorsqu'on utilise des membranes de la chitosane griffées par le biosorbant PDA.

**Mots clés :** *Pédicelle des dattes, Membranes de chitosane, Adsorption, Bleu de méthylène, Vert de malachite.*

## Abstract

The aim of this work is to study the adsorption of cationic dyes; methylene blue (BM) and malachite green (VM) onto palm date pedicels (PDB) and the modified adsorbent by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (PDA). The adsorption equilibrium was reached after 110 minutes of contact time. The adsorption kinetics of BM and VM were studied using the pseudo-first order, pseudo-second order models and the intraparticle diffusion model. The adsorption kinetics of BM and VM dyes on PDB and PDA has been well described by the pseudo-second order model. The experimental results of our adsorption isotherm were fitted using the Langmuir and Freundlich models. The data were well fitted by Langmuir model. The maximum adsorption capacity of BM was 7.3 and 13.6 mg / g for PDB and PDA, respectively; while it was 8.5 and 11.6 mg / g for VM adsorption by PDB and PDA, respectively. Furthermore, the experimental results have shown that the BM adsorption process was exothermic, while the VM adsorption process was endothermic. Finally, the adsorption rate of BM and VM dyes increases using chitosan membranes scratched by the PDA.

**Keywords:** *Date pedicel, Chitosan membranes, Adsorption, Methylene blue, Malachite green.*

## الملخص

الغرض من هذا العمل هو دراسة إمتزاز الأصباغ الكاتيونية: أزرق الميثيلين (BM) وأخضر المالاكيت (VM) على سقان عرجون التمر (PDB) والممتر الحيوي الناتج عنها و المعالج بـ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (PDA). أظهرت الدراسة أن توازن الأمتزاز يتم عند مرور 110 min من التلامس. تمت دراسة حركية الامتزاز لـ BM و VM باستخدام النماذج الحركية من الدرجة الأولى والدرجة الثانية ونموذج الانتشار داخل الجسيمات. تمت نمذجة حركية الامتزاز للأصباغ BM و VM على المواد PDB و PDA بشكل جيد من طرف نموذج الدرجة الثانية. كما تم أيضا دراسة إيزوترم الامتزاز لـ BM و VM بواسطة نموذجي Langmuir و Freundlich. أظهرت النتائج التجريبية أنها تخضع لنموذج langmuir حيث بلغت سعة الامتزاز القصوى لـ BM 7,3 و 13,6 mg/g لـ PDB و PDA ، على التوالي؛ بينما بلغت 8,5 و 11,6 mg/g لإمتزاز VM بواسطة PDB و PDA ، على التوالي. كما أظهرت النتائج التجريبية أن عملية إمتزاز الـ BM هي عملية ناشرة للحرارة ، في حين أن عملية إمتزاز الـ VM ماصة للحرارة. أخيرًا، يزداد معدل إمتزاز أصباغ الـ BM و الـ VM عند استخدام أغشية الشيتوزان الموسومة بواسطة الممتر الحيوي PDA.

**الكلمات المفتاحية:** *سقان عرجون التمر ، أغشية الكيتوزان ، الإمتزاز ، أزرق الميثيلين ، أخضر المالاكيت .*