



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie chimique

Présenté par:
Djerraya Hanane
Toumi Majda

Thème

**Traitement des sous produits du palmier dattier et
son application à l'élimination des colorants**

Soutenu le 05 /06/2018

Devant le Jury:

Mr Serouti Abdelghani	Président	Université d'El Oued.
Md Lami Nassima	Examineur	Université d'El Oued.
Mr Zeghoud Laid	Rapporteur	Université d'El Oued.

2017/2018



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie chimique

Présenté par:
Djerraya Hanane
Toumi Majda

Thème

**Traitement des sous produits du palmier dattier et
son application à l'élimination des colorants**

Soutenu le 05 /06/2018

Devant le Jury:

Mr Serouti Abdelghani	Président	Université d'El Oued.
Md Lami Nassima	Examineur	Université d'El Oued.
Mr Zeghoud Laid	Rapporteur	Université d'El Oued.

2017/2018

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux pour nous avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail. Louanges et remerciements à **ALLAH** qui nous a permis aujourd'hui de nous rassembler pour soutenir ce modeste travail.

C'est pour nous un honneur, un privilège, en même temps un devoir et une dette de reconnaissance méritée de rendre hommage à travers ce manuscrit à notre Encadreur **Zeghoud laid**.

Nous le remercions tout d'abord pour ses nombreuses lectures et relectures attentives de notre mémoire et aussi pour la patience et la méticulosité dont elle a fait preuve. Ses conseils judicieux, les innombrables corrections qu'elle a apportées à nos écrits, ses encouragements, et sa grande disponibilité et ouverture d'esprit nous ont énormément aidées à mener ce projet à bien.

Nous exprimons une grande gratitude aux membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous n'oublions pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

Liste des Symboles

α : Ordre de la réaction

α : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g. min)

B: liée à la chaleur d'adsorption

β : la constante de désorption (g/mg)

BM: Bleu de méthylène

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg.L⁻¹) à t = 0

C_t : Concentration du substrat (mg.L⁻¹) à l' instant t du processus d'adsorption

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l)

C_e (mg.L⁻¹): la concentration d'équilibre

D: coefficient de diffusion intra particule (cm² s⁻¹)

DO: la densité optique

ΔG° : L'enthalpie libre standard

ΔS° : L'entropie standard

ΔH° : L'enthalpie standard

FPD: Feuilles des palmiers dattiers

H%: Le taux d'humidité

IR: Infrarouge

k_1 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

k_2 : est la constante cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre (g. mg⁻¹. min⁻¹)

K_e : constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (L.mg⁻¹)

K_C : le coefficient de distribution

K_{ads} : Constante de vitesse d'adsorption du substrat

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg)

K_L (L/mg): la constante de Langmuir

K_f et n: constantes de Freundlich

K_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min^{1/2})

λ_{max} : longueur d'onde maximum

m: Masse du support (g)

m_f : masse d'un feuilles des palmiers dattiers (g)

MES: matière en suspension

M_i : la masse initiale du FP utilisée en (g)

- M_2** : La masse du creuset rempli après séchage en (g)
- M_3** : La masse du creuset rempli avant séchage en (g)
- ρ_a** : La masse volumique apparente (g/cm³)
- Q** : Capacité d'adsorption du support (mg.g⁻¹)
- Q_e** : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g)
- Q_e (mg .g⁻¹)**: la quantité adsorbée à l'équilibre
- Q_{max}** : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g)
- Q_{max}** : capacité maximale d'adsorption (mg .g⁻¹)
- Q_t** : Capacité D'adsorption à l'instant t
- Q_m (mg/g)**: la quantité maximale adsorbée
- Q_t** : la quantité adsorbée
- Q_t** : est la quantité du colorant adsorbée au temps t (mg. g⁻¹)
- Q_e** : est la capacité maximum d'adsorption du pseudo-second ordre (mg. g⁻¹)
- r_0** : diamètre des grains de l'adsorbant en cm
- R** : la constante des gaz parfaits (J. mol⁻¹. K⁻¹)
- t** : Temps de contact (min)
- T** : la température absolue (K)
- $T_{1/2}$** : temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en seconde
- V** : Volume de la solution (L)
- V_{agi}** : Temps d'agitation
- V_T** : un volume cm³

Liste des figures

Chapitre I: Etude bibliographique

Figures I.1: Un palmier dattier en fructification

Figures I.2: Le palmier- dattier

Figures I.3: Schéma d'une palme

Figures I.4: Structure des précurseurs de la lignine. (I): Alcool p-coumarylique; (II): Alcool coniférylique ; (III): Alcool sinapylique

Figure I.5: Structure des liaisons principales dans la lignine

Figures I.6: Représentation de la chaîne de cellulose

Figures I.7: Structure chimique partielle de deux hémicelluloses : (A) O-acétyle-4-Ométhylglucuronoxylane de feuillus et (B) Arabino-4-O-méthylglucuronoxylane de résineux

Figures I.8: Les quatre types d'isothermes

Figures I.9: Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux; d'après WEBER et SMITH

Figures I.10: Photo de Pollution de l'eau

Figures I.11: Exemple de colorant phtalocyanines

Figures I.12: Exemple de colorant xanthènes

Figures I.13: Exemple de colorant Azoïque

Figures I.14: Exemple de colorant indigoïdes

Figures I.15: Exemple de colorant anthraquinoniques

Figures I.16: Exemple de colorant nitré

Chapitre II: Matériels et méthodes

Figures II.1: Aspect de la feuille de palmier dattier

Figures II.2: Aspect de la feuille de palmier dattier après broyage

Figures II.3: Image de lavage de l'échantillon feuilles de palmiers dattiers

Figures II.4: Les feuilles des palmiers dattiers avant et après séchage

Figures II.5: Agitation des feuilles de palmiers dattiers et de leur filtration, puis mesure du pH

Figures II.6: Un plan montrant la méthode d'extraction matériaux lignocellulosiques

Figures II.7: Les étapes de l'extraction de la cellulose

Figures II.8: Une image du dépôt de hémicellulose et de la solution de lignine

Figures II.9: Spectromètre infrarouge utilisé

Figures II.10: L'appareille de spectrophotomètre UV-Visible

Chapitre III: Résultats et Discussions

Figures III.1: Une image de l'extrait de cellulose (a), lignine (b) et hémicellulose (c)

Figures III.2: Spectre infrarouge de feuille de palmier dattier

Figures III.3: Courbe d'étalonnage du BM à 668 nm

Figures III.4: Influence de pH sur l'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier

Figures III.5: Influence du temps de contact sur l'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier

Figures III.6: Essai au bleu de méthylène avant et après adsorption

Figures III.7: Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier

Figures III.8: Influence de la température sur l'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier

Figures III.9: Modèle du pseudo – premier ordre

Figures III.10: Modèle du pseudo – second ordre

Figures III.11: Modèle d'elovich

Figures III.12: Modèle diffusion intra - particulaire

Figures III.13: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir du BM sur feuille de palmier dattier

Figures III.14: Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich du BM sur feuille de palmier dattier

Figures III.15: Modélisation linéaire par le modèle de Temkin du BM sur feuille de palmier dattier

Figures III.16: Modélisation linéaire par le modèle de d'elovich du BM sur feuille de palmier dattier

Figures III.17: Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption

Liste des tableaux

Chapitre II : Matériels et méthodes

Tableau II.1 : Principales caractéristique physico-chimique du BM

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau III.1 : caractérisation du matériaux.

Tableau III.2 : Résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et nombre d'ondes

Tableau III.3 : Valeurs de λ_{\max} du colorant

Tableau III.4 : Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de BM sur feuille de palmier dattier

Tableau III.5 : Constantes des différents modélisation des isotherme d'adsorption de BM sur feuille de palmier dattier

Tableau III.6: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier

Sommaire

Sommaire

Liste des symboles	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
Chapitre I: Etude bibliographique	
I-1 Le Palmier Dattier	3
I-1-1- Généralités sur le palmier dattier	3
I-1-2- Classification du palmier dattier	3
I-1-3- Description générale des organes du palmier dattier	4
A- Le système racinaire	4
B- L'appareil végétative	5
❖ Le tronc ou stipe	5
❖ I-1-3-B- b- Les bourgeons	5
❖ I-1-3-B- c- Les feuilles	5
C- L'Appareil de reproduction(Les fleurs)	6
I-1-4- La composition des déchets lignocellulosiques	6
A- La lignine	6
B- La cellulose	8
C- Les hémicelluloses	8
I-2- Théorie d'adsorption	9
I-2-1- Généralité	9
I-2-2- Adsorption chimique ou physique	9
A- l'Adsorption chimique (ou chimisorption)	9
B- l'Adsorption physique (ou physisorption)	9
I-2-3- Mécanisme d'adsorption	10
I-2-4- Isothermes d'adsorption	10
A- Capacité d'adsorption	10
B- Concept d'isotherme d'adsorption	11
C- Différents types d'isothermes d'adsorption	11
D- Modèles d'adsorption	12
❖ Modèle de Langmuir	12

❖ Modèle de Freundlich	12
❖ Modèle de Temkin	13
❖ Modèle d'elovich	13
I-2-5- Cinétique d'adsorption	13
I-3- Pollution des eaux	15
I-3-1- Généralité	15
I-3-2- Définition	15
I-3-3- Les origines de la pollution	16
A- La pollution domestique	16
B- La pollution industrielle	16
C- La pollution naturelle	16
D- La pollution agricole	16
I-3-4-Différents types de pollution de l'eau	16
A- Pollution physique	16
B- Pollution chimique	17
C- Pollution biologique	17
I-3-5- Les paramètres de pollution des eaux	17
A- Les matières en suspension (MES)	17
B- Les sels minéraux	17
I-4- Les colorants	17
I-4-1- Définition	17
I-4-2- Utilisation des colorants	18
I-4-3- Classification des colorants	18
A- Classification technologique ou (appellation usuelle)	18
B- Classification technique	18
❖ Les colorants naturels	19
❖ I-4-3-B-b- Les colorants synthétiques	19
C- Classification chimique	19
❖ Les colorants phtalocyanines	19
❖ Les colorants xanthènes	19
❖ Les colorants azoïque	20
❖ Les colorants indigoïdes	20
❖ Les colorants anthraquinoniques	20
❖ Les colorants nitrés et nitrosés	21

Chapitre II: Matériels et méthodes

II-1- Préparation du matériau adsorbant	22
II-1-1- Origine du matériaux	22
II-1-2- Traitement du matériau	22
A- Le Broyage	22
B- Tamisage	22
C- Lavage	23
D- Le séchage	23
II-2- Caractérisation du matériaux	23
II-2-1- L'humidité	23
II-2-2- La masse volumique apparente ρ_a (g/cm³)	24
II-2-3- pH	24
II-2-4- Taux de cellulose, hémicellulose et lignine	24
II-2-5- Spectroscopie Infrarouge IR	27
II-3- Présentation de colorant	28
II-4- Préparation des solutions	28
II-5- Essais d'adsorption du BM	29
II-5-1- Effet de pH	29
II-5-2- Effet du temps de contact	29
II-5-3- Effet la concentration initiale	29
II-5-4- Effet de la température	29
II-5-5- Analyses du BM par spectrophotométrie UV-visible	30
II-6- Modélisation de l'adsorption	30
II-6-1- L'isotherme	30
A- Modèle de Langmuir	30
B- Modèle de Freundlich	30
C- Modèle de Temkin	30
D- Modèle d'elovich	31
II-6-2- Etude cinétique	31
A- Modèle de pseudo premier ordre	31
B- Modèle de pseudo second ordre	31
C- Modèle d'elovich	32
D- Modèle de diffusion intra particule	32
II-6-3- Etude thermodynamique	33
Chapitre III: Résultats et Discussions	
III-1- Résultats des caractérisation du matériaux de feuille de palmier dattier	34

III -2- Résultats d'adsorption	35
III -2-1- Courbe d'étalonnage	35
III -2-2- L'effet de la pH de l'adsorbant	36
III-2-3- L'effet du temps de contact de l'adsorbant	37
III-2-4- L'effet de la concentration initiale de l'adsorbant	37
III-2-5- L'effet de la température de l'adsorbant	38
III-2-6- Modélisation des résultats	39
A- Modélisation de la cinétique	39
❖ Le modèle du pseudo premier ordre	39
❖ Le modèle du pseudo deuxième ordre	39
❖ Modèle d'elovich	40
❖ Modèle de diffusion intra – particulaire	40
B- Modélisation de l'isotherme d'adsorption	42
❖ Modèle de Langmuir	42
❖ Modèle de Freundlich	43
❖ Modèle de Temkin	44
❖ Modèle d'elovich	44
III-2-6-C- Etude thermodynamique	46
CONCLUSION	49
Références bibliographiques	
ANNEXE	

Introduction

Introduction générale

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme par exemples la teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres, les colorations des denrées alimentaires, les colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques. Pour leur majorité, ces colorants sont des composés difficilement biodégradables, ils sont reconnus, toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux[1].

L'utilisation intensive des colorants dans la vie courante a engendré des problèmes aussi bien dans l'environnement que dans l'alimentation. Il est important de mentionner qu'en l'environnement, la pollution est due aux rejets d'effluents des industries textiles, et qu'en alimentation, la toxicité est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques. Pour parer à cette situation, plusieurs méthodes de décontamination ont été développées, Nous citons à titre d'exemples : l'adsorption , l'échange d'ions, flocculation-coagulation ...etc[2]. Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour enlever de l'eau les composés organiques et ions métalliques en général. Certes les coûts de traitement par ce support sont intéressants; néanmoins plusieurs inconvénients limitent son emploi fréquent[1]. Beaucoup de matériaux ont été essayés pour l'élimination de colorants; ils comprennent les écorces d'orange, écorces de banane, peel d'arachide, fibre de noix de coco, peel de riz, épis de maïs, tige de maïs, son de blé et son de riz, ...etc.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc[3].

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux issus de déchets de l'agriculture, particulièrement les feuilles des palmiers dattiers afin d'éliminer certains polluants organiques (colorant bleu de méthylène) par adsorption.

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Ce mémoire est organisée en trois chapitres :

Après l'introduction, dans le chapitre (I) nous présenterons une mise au point bibliographique sur les substances colorantes synthétique, le phénomène d'adsorption, le palmier dattier et la pollution de l'eau .

Le chapitre (II) sont donnés consiste les techniques expérimentales de caractérisation du matériaux de feuilles des palmiers dattiers en grain et l'essais d'optimisation de l'adsorption de colorant (BM) sur les feuilles des palmiers dattiers.

Le chapitre (III) expose les résultats et discussions de caractérisation du matériaux de feuille de palmier dattier et les essais d'optimisation de l'adsorption de colorant (BM) sur les feuilles des palmiers dattiers et nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I
Etude
bibliographique

I-1 Le Palmier Dattier:

I-1-1- Généralités sur le palmier dattier:

Le Palmier dattier ou Dattier (*Phoenix Dactylifera L.*) est une plante monocotylédone de la famille des Arécacées (Palmiers), largement cultivé d'abord pour ses fruits: les dattes. Dans l'agriculture d'oasis saharienne, c'est la plante qui domine la strate arborée des arbres fruitiers qui poussent à son ombre et qui, eux-mêmes, couvrent cultures maraîchères, fourragères. La nomenclature provient du mot Phoenix qui signifie dattier chez les phéniciens, et dactylifera dérive du terme grec "dactulos" signifiant doit, allusion faite à la forme du fruit[4].



Figure I.1: Un palmier dattier en fructification.

I-1-2- Classification du palmier dattier:

La place du palmier dattier dans le règne végétal est rappelée ci-dessous

Groupe: Spadiciflores

Ordre: Palmales

Famille: Palmacées

Sous-famille: Coryphoïdées

Tribu: Phoenicées

Genre: Phoenix

Espèce: Phoenix dactylifera L.

Le genre Phoenix comporte au moins douze espèces, dont la plus connue est dactylifera et dont les fruits " dattes " font l'objet d'un commerce international important[5].

I-1-3- Description générale des organes du palmier dattier:

Le Palmier Dattier est une plante monocotylédone dominante. Le diamètre du tronc de l'arbre demeure généralement stable sous les mêmes conditions à partir de l'âge adulte. On distingue 3 parties : un système racinaire, un organe végétatif composé du tronc et de feuilles et un organe reproductif composé d'inflorescences mâles ou femelles Figure (I.2).

Les valeurs quantitatives et qualitatives des organes végétatif et reproductif sont variables. Il semble possible de caractériser les cultivars par la comparaison de la plupart de ces paramètres qui forment des index taxonomiques différentiels [6].

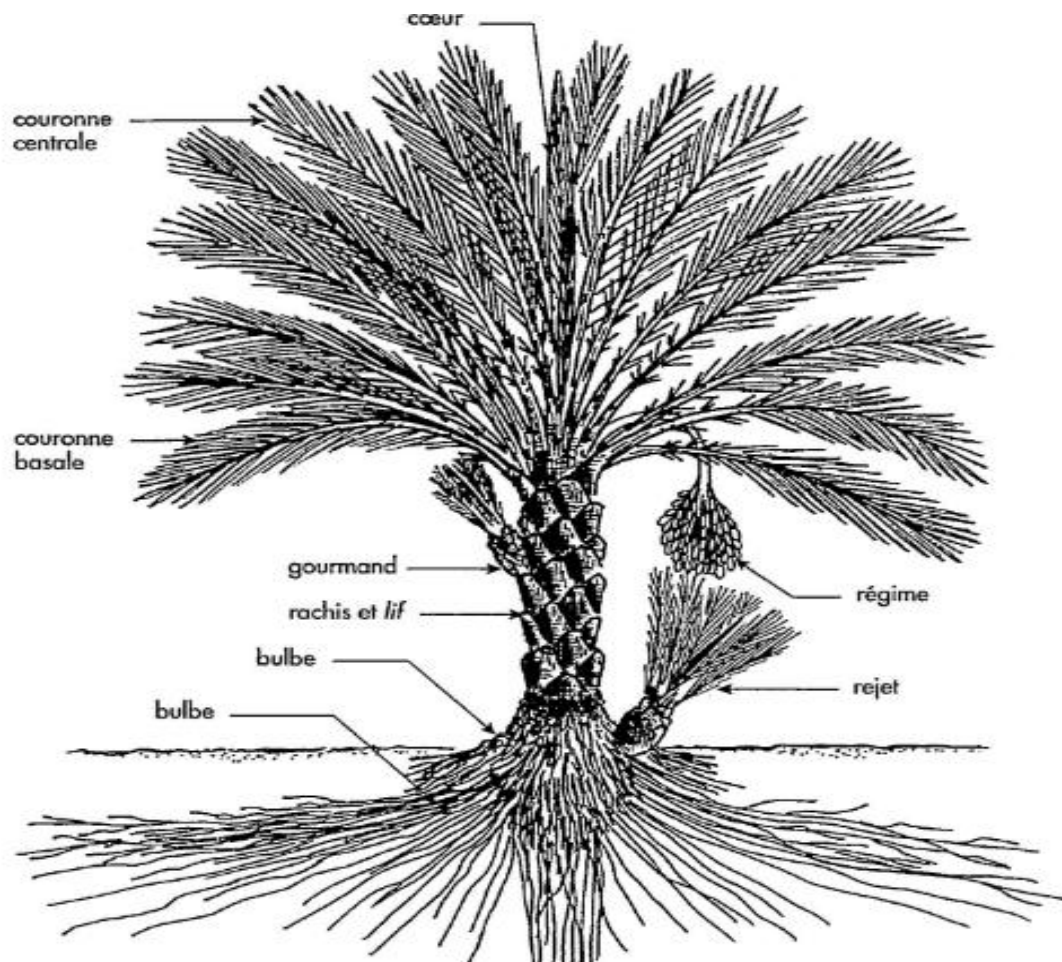


Figure I.2: Le palmier- dattier [7].

A- Le système racinaire:

Le système racinaire est de type fasciculé. Les racines ne se ramifient pas et n'ont relativement que des radicelles et le bulbe ou plateau racinaire est volumineux, émergé en partie au-dessus du niveau du sol Figure (I.2)[4].

B- L'appareil végétatif:

L'appareil végétatif est composé des parties décrites ci-dessous :

❖ Le tronc ou stipe:

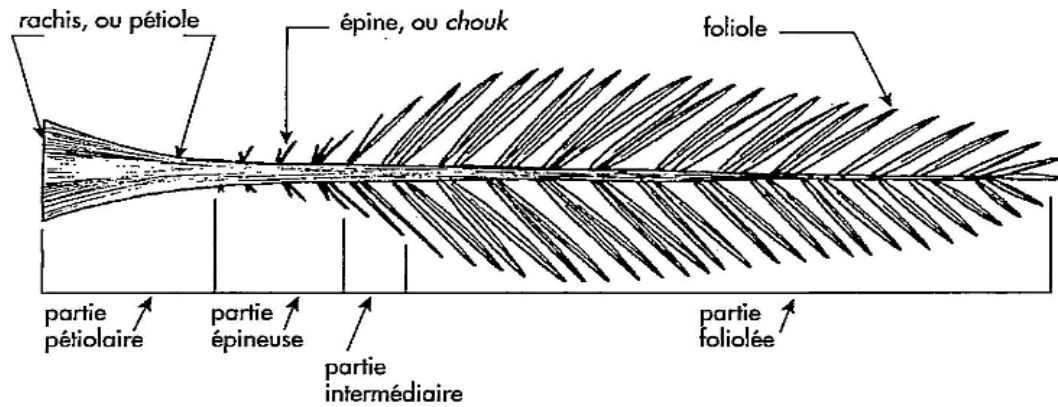
Le tronc cylindrique appelé aussi stipe ou tige, est non ramifié, lignifié et de couleur marron brun. Le tronc est généralement, monopodique et recouvert à sa surface par la base des palmes coupées, cornafs, recouvertes à leur tour par un fibrillum 'lif'. Ces cicatrices de la base des feuilles restent visible pendant des années. Quelques fois, certains cultivars peuvent avoir une forme du tronc tronconique, mais jamais ramifié. Sa hauteur peut atteindre plus de 30 mètres[6].

❖ Les bourgeons:

A l'aisselle de chaque palme, se trouve un bourgeon axillaire qui peut se développer pour donner naissance à un rejet, à la base du stipe ou aérien attaché au tronc, dénommé vulgairement "rkeb" dans la partie basale de l'arbre ou une inflorescence dans la partie supérieure. La plupart des bourgeons axillaires végétatifs finissent par avorter durant la phase juvénile du palmier. Le bourgeon apical ou terminal est responsable de la croissance en hauteur du palmier et du développement des feuilles et de bourgeons axillaires. Grâce aux très faibles variations de température jour et nuit au niveau de ce bourgeon et aux différences de température qui surgissent pendant les saisons froides et chaudes (allant jusqu'à 15°C) par rapport à l'extérieur du bourgeon, ce dernier permet au palmier dattier de tolérer et de s'adapter à l'hostilité des conditions sahariennes[6].

❖ Les feuilles:

Les feuilles du dattier sont appelées palmes ou djérids, elles ont une forme pennée et sont insérées en hélice, très rapprochées sur le stipe par une gaine pétiolaire bien développée « cornaf » enfouie dans le « lif » Figures (I.3). Les palmes sont en nombre variable sur palmier. Le palmier le mieux tenu contient de 50 à 200 palmes. De nombreuses palmes constituent la couronne[4].



Figures I.3: Schéma d'une palme[7].

C- L'Appareil de reproduction (Les fleurs)

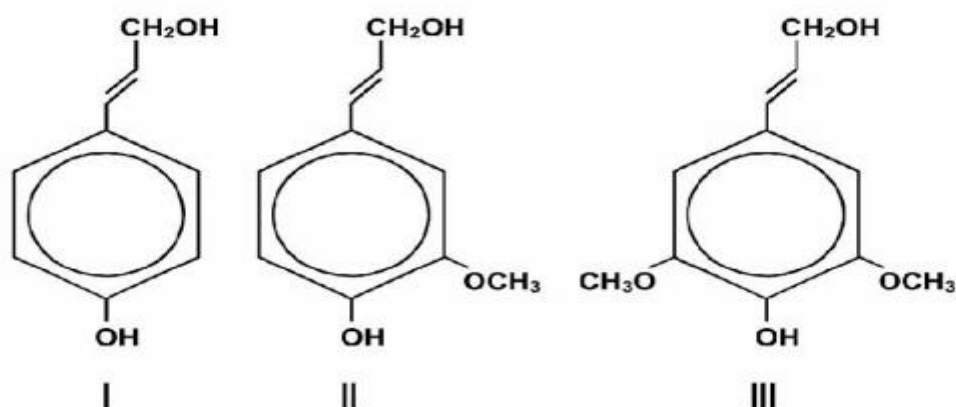
Les fleurs sont unisexuées à pédoncule très court, de couleur ivoire, jaune-verdâtre selon le sexe, le cultivar ou la variété, on distingue: les fleurs femelles; sont globulaire, d'un diamètre de 3 à 4 mm; constituée d'un calice court, de trois sépales soudés et d'une corolle, formée de trois pétales ovales et de six étamines avortées ou staminoïdes. Le gynécée comprend trois carpelles, indépendants à un seul ovule. Au moment de la pollinisation, un seul ovule est fécondé, ce qui aboutit au développement d'un seul carpelle qui, à son tour, évolue pour donner à maturité, le fruit appelé datte. Les autres ovules avortent et tombent après la pollinisation. Alors pour les fleurs mâles; d'une forme légèrement allongée et est constituée d'un calice court, de trois sépales soudés et d'une corolle formée de trois pétales et de six étamines. Les fleurs mâles sont généralement, de couleur blanc crème, à odeur caractéristique de pâte de pain [8].

I-1-4- La composition des déchets lignocellulosiques:

La cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont des composants fondamentaux pour les violations agricoles en général ou les résidus dits matériaux lignocellulosiques[9].

A- La lignine:

La lignine est une macromolécule complexe composée d'unités de type phénylpropanoïde. Après les polysaccharides, la lignine est le polymère le plus abondant dans la nature. Les trois unités primaires de la lignine sont l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapique[10].



Figures I.4: Structure des précurseurs de la lignine. (I): Alcool p-coumarylique; (II): Alcool coniférylique ; (III): Alcool sinapylique [10].

La lignine résulte de la polymérisation de sous unités liées entre elles par trois liaisons majeures : les liaisons arylglycérol-à-aryléther qui peuvent représenter jusqu'à 50% des liaisons et en moindre proportions les liaisons carbone-carbone et les liaisons Phénylcoumaranes[10].

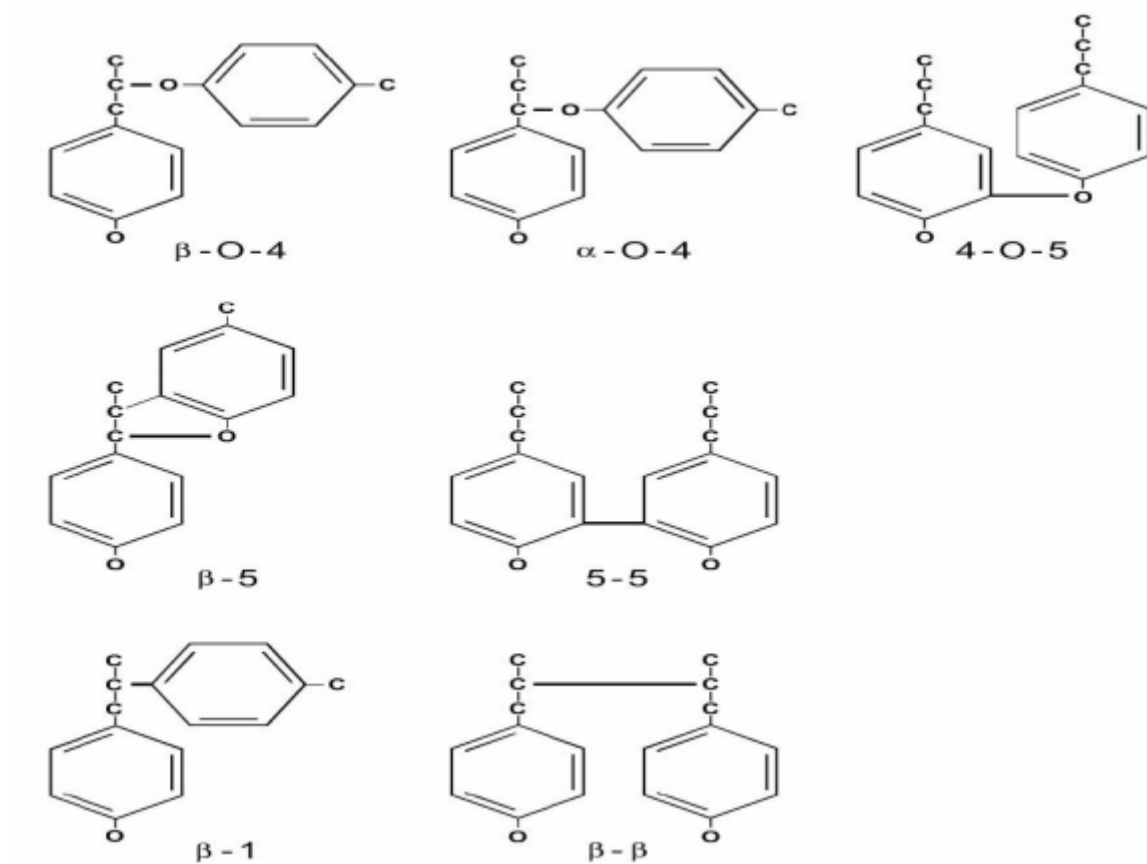
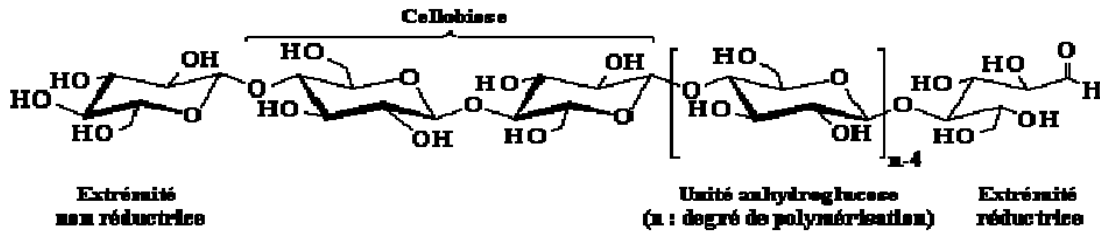


Figure I.5: Structure des liaisons principales dans la lignine [10].

B- La cellulose:

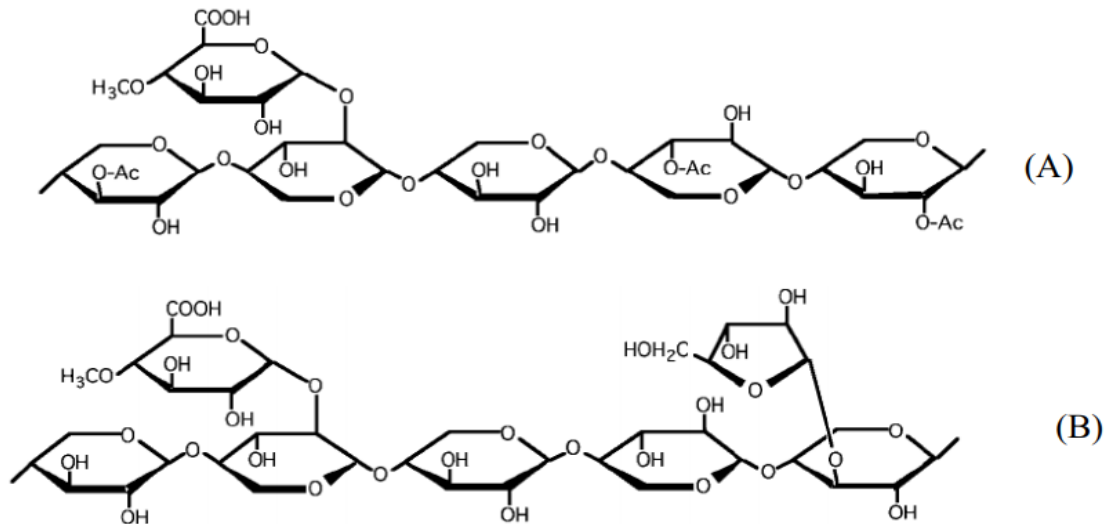
La cellulose est le constituant le plus abondant des parois des cellules du bois. En effet, ce polymère de glucose constitue la structure principale de nombreux végétaux. La teneur varie selon l'espèce végétale, d'environ 40% dans le bois à 95-99% dans les fibres de coton[10].



Figures I.6: Représentation de la chaîne de cellulose[11].

C- Les hémicelluloses:

Dans le bois, les hémicelluloses sont intimement liées à la cellulose. Les hémicelluloses sont des polyoses, dont les unités sont des pentoses, hexoses, acides hexauroniques et désoxyoses. Elles diffèrent de la cellulose par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes et par des ramifications sur la chaîne principale Figures (I.6):. En général, les hémicelluloses ont une structure amorphe ; leur teneur et leur composition varient en fonction des essences. On distingue différents types d'hémicelluloses : les xylanes, les mannanes, les glucanes, les galactanes et les pectines[12].



Figures I.7: Structure chimique partielle de deux hémicelluloses : (A) O-acétyl-4-Ométhylglucuronoxylane de feuillus et (B) Arabino-4-O-méthylglucuronoxylane de résineux[12].

I-2- Théorie d'adsorption:

I-2-1- Généralité:

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant[13].

I-2-2- Les types d'adsorption:

Selon les énergies de liaison mises en jeu, l'adsorption est divisée en deux types :

A- l'Adsorption chimique (ou chimisorption):

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

B- l'Adsorption physique (ou physisorption):

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée); elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un

site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées[1].

I-2-3- Mécanisme d'adsorption:

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption, les liaisons (composés-adsorbant) sont de deux types:

- ✓ Liaisons de fortes énergies ($>80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands.
- ✓ Liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués:

- ✓ Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions
- ✓ Adsorption par liaison hydrogène.
- ✓ Adsorption par les forces de Van der Waals.
- ✓ Rétention hydrophobe [14].

I-2-4- Isothermes d'adsorption:

A- Capacité d'adsorption:

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbant (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc....).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante:

$$Q = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \dots \dots \dots (I_1)$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg.g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg.L^{-1}) à $t = 0$.

C_t : Concentration du substrat (mg.L^{-1}) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution(L)

m : Masse du support (g)[15].

B- Concept d'isotherme d'adsorption:

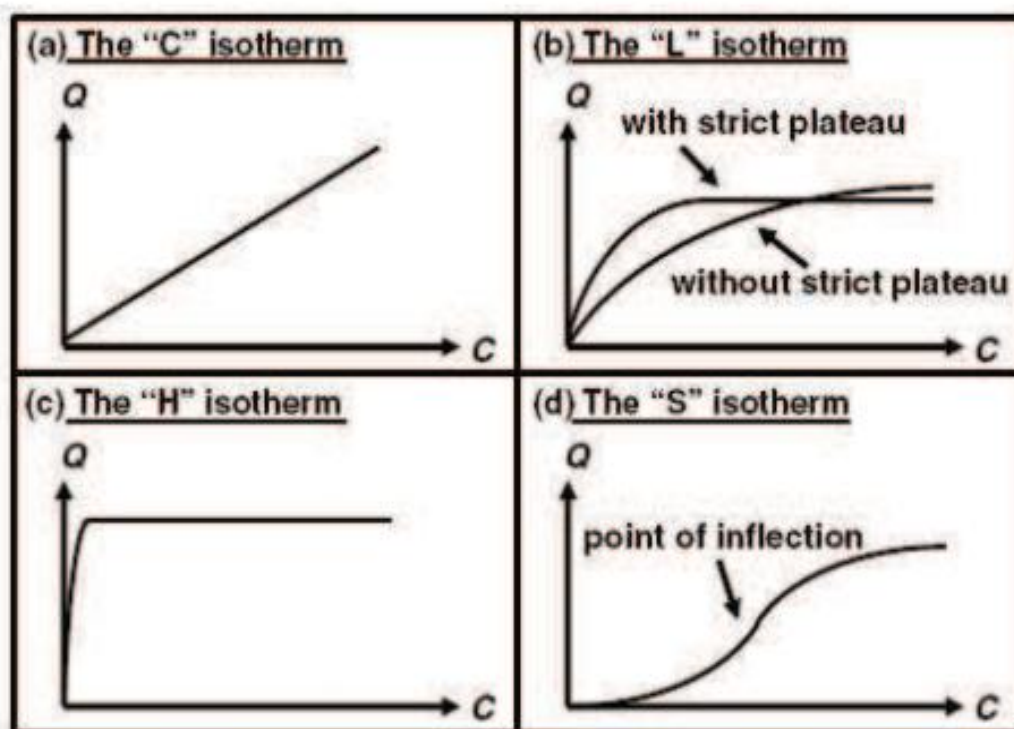
Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbent (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes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

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

Cependant, les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux[15].

C- Différents types d'isothermes d'adsorption:

Gilles et Coll ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées figure (I.7)[16].



Figures I.8: Les quatre types d'isothermes.

- ✓ **Les isothermes de type C:** Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine.

- ✓ **Les isothermes de type L:** Le modèle de Langmuir 'standard', indique une adsorption à plat de molécules bi – fonctionnelles.
- ✓ **Les isothermes de type H:** C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.
- ✓ **Les isothermes de type S:** La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés[16].

D- Modèles d'adsorption:

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

❖ Modèle de Langmuir:

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max} K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} \dots \dots \dots (I_2)$$

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l), Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

Q_{max} : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg)[15].

❖ Modèle de Freundlich:

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution dilués. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. L'équation de Freundlich s'écrit comme suit:

$$Q_e = \frac{x}{m} = K_f . C_e^{1/n} \dots \dots \dots (I_3)$$

K_f et n sont des constantes de Freundlich qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température et sont uniques pour un composé donné. K_f caractérise le pouvoir adsorbant du support et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant[17].

❖ **Modèle de Temkin:**

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich).

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante:

$$Q_e = (RT/b) \ln(AC_e) \dots \dots \dots (I_4)$$

$$Q_e = B \ln A + B \ln C_e \dots \dots \dots (I_5)$$

$Q_e = B \ln A + B \ln C_e$ où $B = (RT/b)$, Q_e (mg .g⁻¹) et C_e (mg.L⁻¹) sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration d'équilibre. En outre, T est la température absolue en K et R la constante des gaz parfaits : 8.314 J. mol⁻¹. K⁻¹. La constante B est liée à la chaleur d'adsorption[18].

❖ **Modèle d'Elovich:**

L'équation de ce modèle est de nature cinétique. Elle diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption, le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches, à l'équilibre le modèle d'Elovich s'écrit comme suit:

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = K_e C_e e^{(-Q_e/Q_{max})} \dots \dots \dots (I_6)$$

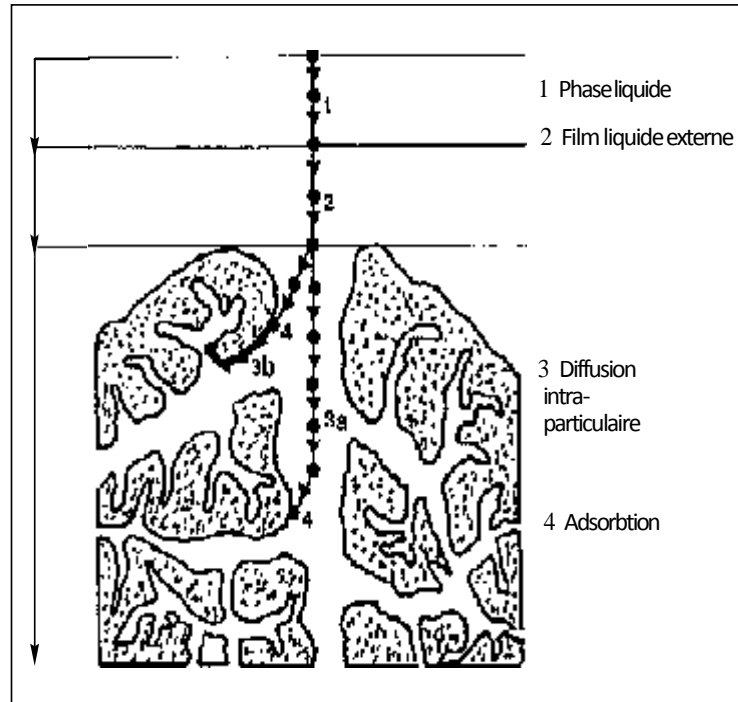
Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg .g⁻¹)

Q_{max} : capacité maximale d'adsorption (mg .g⁻¹)

K_e : constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (L.mg⁻¹)[19].

I-2-5- Cinétique d'adsorption:

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figures(I.8) fait intervenir les étapes suivantes:



Figures I.9: Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux; d'après WEBER et SMITH [14].

1^{ère} étape (la diffusion externe): le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

2^{ème} étape (la diffusion interne): le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).

3^{ème} étape: la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide Intra - particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s).

4^{ème} étape : l'adsorption.

Le calcul de la constante d'adsorption (K_{ads}) est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple, celui de Lagergren:

Avec :

$$\frac{dQ}{dt} = K_{ads} (Q_e - Q_t) \cdot a \dots \dots \dots (I_7)$$

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t .

K_{ads} : Constante de vitesse d'adsorption du substrat.

α : Ordre de la réaction.

Dans le cas où $\alpha = 1$ (cas le plus fréquent) une linéarisation peut conduire à la détermination de la constante K_{ad} à condition que les valeurs expérimentales soient vérifiées. Après intégration l'équation 3 devient :

$$\frac{dQ_e}{Q_e - Q_t} = K_{ad} \cdot dt \rightarrow \ln(Q_e - Q_t) = -K_{ad} \cdot t + \ln Q_e \dots \dots \dots (I_8)$$

K_{ads} : déterminée graphiquement en représentant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps[14].

I-3- Pollution des eaux:

I-3-1- Généralité:

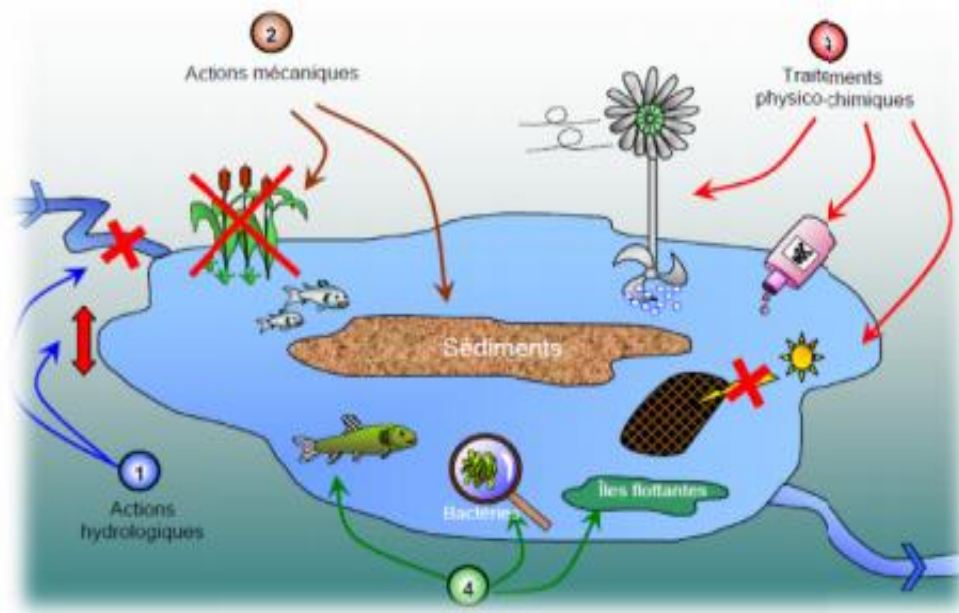
La pollution des eaux par des matières diverses, organiques ou non: colorants, métaux lourds et d'autres substances toxiques est un problème mondial et un réel danger pour la flore et la faune aquatiques et cause de sérieux problèmes à l'humanité. La réduction de la teneur de ces micropolluants toxiques est extrêmement importante en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux. Dans ce chapitre nous présentons, quelques généralités sur la pollution de l'eau[20].

I-3-2- Définition:

La pollution de l'eau est actuellement en tête des problèmes de l'environnement, car l'eau est l'interface entre l'air et le sol, subit donc les dégradations de ces deux milieux [21]. L'eau compte tenu de ses propriétés physico-chimiques est trop souvent utilisée par l'homme comme un vecteur d'évacuation de la majorité de ses déchets, ainsi polluée, elle devient un vecteur de pollution[22].

La pollution de l'eau est peut être observée dans:

- Les nappes ou les sources d'eaux par suite d'infiltration d'eaux usées.
- Les eaux de surfaces qui sont souillées par les déversements des eaux non traitées.
- Les canalisations et les réseaux d'alimentations en eau[20].



Figures I.10: photo de Pollution de l'eau[23].

I-3-3- Les origines de la pollution:

Quatre catégories sont à distinguer selon l'origine des substances polluantes[20].

A- La pollution domestique:

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.)[24].

B- La pollution industrielle:

Elle provient des usines, elle est caractérisée par la présence d'une grande diversité des polluants, selon l'utilisation de l'eau tels que: les hydrocarbures (raffinerie), les métaux (traitement de la surface) et les produits chimiques de diverses industries[20].

C- La pollution naturelle:

Certains auteurs considèrent que divers phénomènes naturels, comme l'éruption volcanique, sont aussi à l'origine de la pollution[25].

D- La pollution agricole:

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau, ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé[3].

I-3-4-Différents types de pollution de l'eau:

A- Pollution physique:

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution

thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires)[24].

B- Pollution chimique:

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eaux, par exemple: les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autres sels, ainsi que des ions métalliques. Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses[23].

Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories: les substances chimiques dites indésirables, les pesticides, les produits apparentés, les détergents et les colorants et autres éléments toxiques [21].

C- Pollution biologique:

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.)[24].

I-3-5- Les paramètres de pollution des eaux:

A- Les matières en suspension (MES):

Elles désignent toutes les matières organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau pour donner une eau trouble. Les MES diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent[3].

B- Les sels minéraux:

Les sels minéraux représentent des polluants majeurs de par les masses mises en jeu ainsi que par leurs effets biologiques. Ils affectent la potabilité des eaux superficielles, même pour usages industriels si leur concentration est assez importante [3].

I-4- Les colorants:

I-4-1- Définition:

- Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués, Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) [26].
- Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes[27].

I-4-2- Utilisation des colorants:

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement:

- pigments (industrie des matières plastiques)
- encre, papier (imprimerie)
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire)
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment)
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques)
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- carburants et huiles (industrie automobile etc.,...)
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc[24].

I-4-3- Classification des colorants:

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité[15].

A- Classification technologique ou (appellation usuelle) :

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

- Le nom générique de la classe d'application
- La couleur
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index "[28].

B- Classification technique:

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [24]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques.

❖ Les colorants naturels:

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Le jaune est le colorant naturel le plus répandu, mais l'indigo et le pourpre sont aussi présents en grande quantité dans le règne végétal[29].

❖ Les colorants synthétiques:

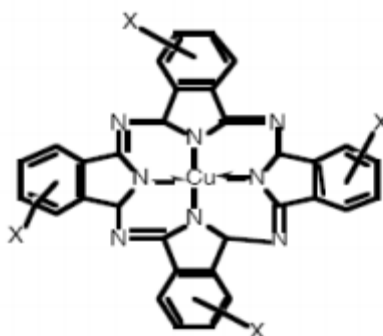
Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur de textile. L'affinité entre le textile et les colorants varie selon la structure chimique des colorants et le type des fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Ces colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique [30].

C- Classification chimique:

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

❖ Les colorants phtalocyanines:

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.)[31].

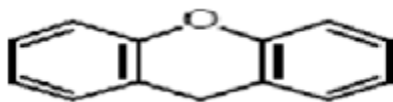


Figures I.11: Exemple de colorant phtalocyanines.

❖ Les colorants xanthènes:

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident

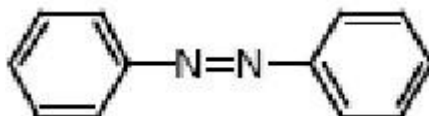
maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression[1].



Figures I.12: Exemple de colorant xanthènes.

❖ **Les colorants azoïques:**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïques ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes[32].



Figures I.13: Exemple de colorant Azoïque

❖ **Les colorants indigoïdes:**

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise[33].

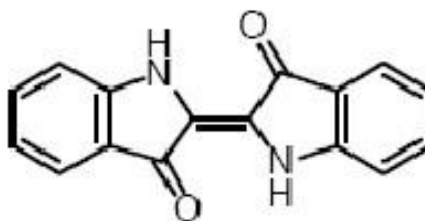


Figure I-14 : Exemple de colorant indigoïdes

❖ **Les colorants anthraquinoniques:**

Ces colorants sont du point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino[32].

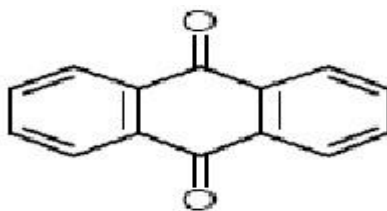


Figure I-15 : Exemple de colorant anthraquinoniques

❖ **Les colorants nitrés et nitrosés:**

Ces colorants forment une classe de colorants 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 (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [33].

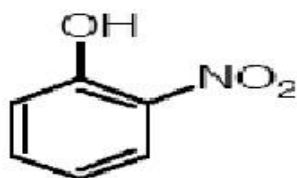


Figure I-16 : Exemple de colorant nitré

Chapitre II

Matériels et méthodes

II-1- Préparation du matériau adsorbant:

II-1-1- Origine du matériaux:

Les feuilles des palmiers dattiers (*Phoenix L. Dactylifera*) figure (II.1) collectées sur les champs agricoles locaux d'Oued-souf (en Algérie), ont été coupées en petits morceaux puis lavées avec de l'eau bidistillée pour enlever le sable et les poussières. Puis le matériau a été séché à l'étuve à 65°C pendant 24 h pour évaporer l'humidité.



Figures II.1: Aspect de la feuille de palmier dattier.

II-1-2- Traitement du matériau:

A- Le Broyage:

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille. La figure (II.2) représente de échantillon feuilles de palmiers après broyage.



Figures II.2: Aspect de la feuille de palmier dattier après broyage.

B- Tamisage:

Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal 0.5 mm. Seuls les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis de 0.5 mm ont été considérés pour les essais d'adsorption.

C- Lavage:

Le lavage a été effectué par mise en contact d'une masse de matériau obtenu après broyage avec une quantité d'eau distillée. La suspension obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 8 h à une vitesse de 400 tr/min. Cette opération a permis l'élimination des résidus de broyage.



Figures II.3: Image de lavage de l'échantillon feuilles de palmiers dattiers.

D- Le séchage:

Après lavage, les matériaux ont été séchés à une température modérée entre 60 et 65°C dans une étuve (BINDER), jusqu'à l'obtention d'une masse constante.



Figures II.4: les feuilles des palmiers dattiers avant et après séchage.

II-2- Caractérisation du matériaux:**II-2-1- L'humidité:**

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve. On met 1 g de feuilles de palmiers dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repèse[18].

Le taux d'humidité (H%) peut être calculé par la formule suivante :

$$H\% = \frac{(M_3 - M_2)}{M_1} \cdot 100 \dots \dots \dots (II_1)$$

Où :

M_1 : la masse initiale du FPD utilisée en (g).

M_2 : La masse du creuset rempli après séchage en (g).

M_3 : La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

II-2-2- La masse volumique apparente ρ_a (g/cm³):

Cette grandeur est mesurée en disposant dans une éprouvette graduée, une masse d'un feuilles des palmiers dattiers m_f (g) jusqu'à occuper un volume V_T (cm³). Une fois pesée la masse volumique apparente est calculée par l'équation suivante [34]:

$$\rho_a = \frac{m_f}{V_T} \dots \dots \dots (II_2)$$

II-2-3- pH:

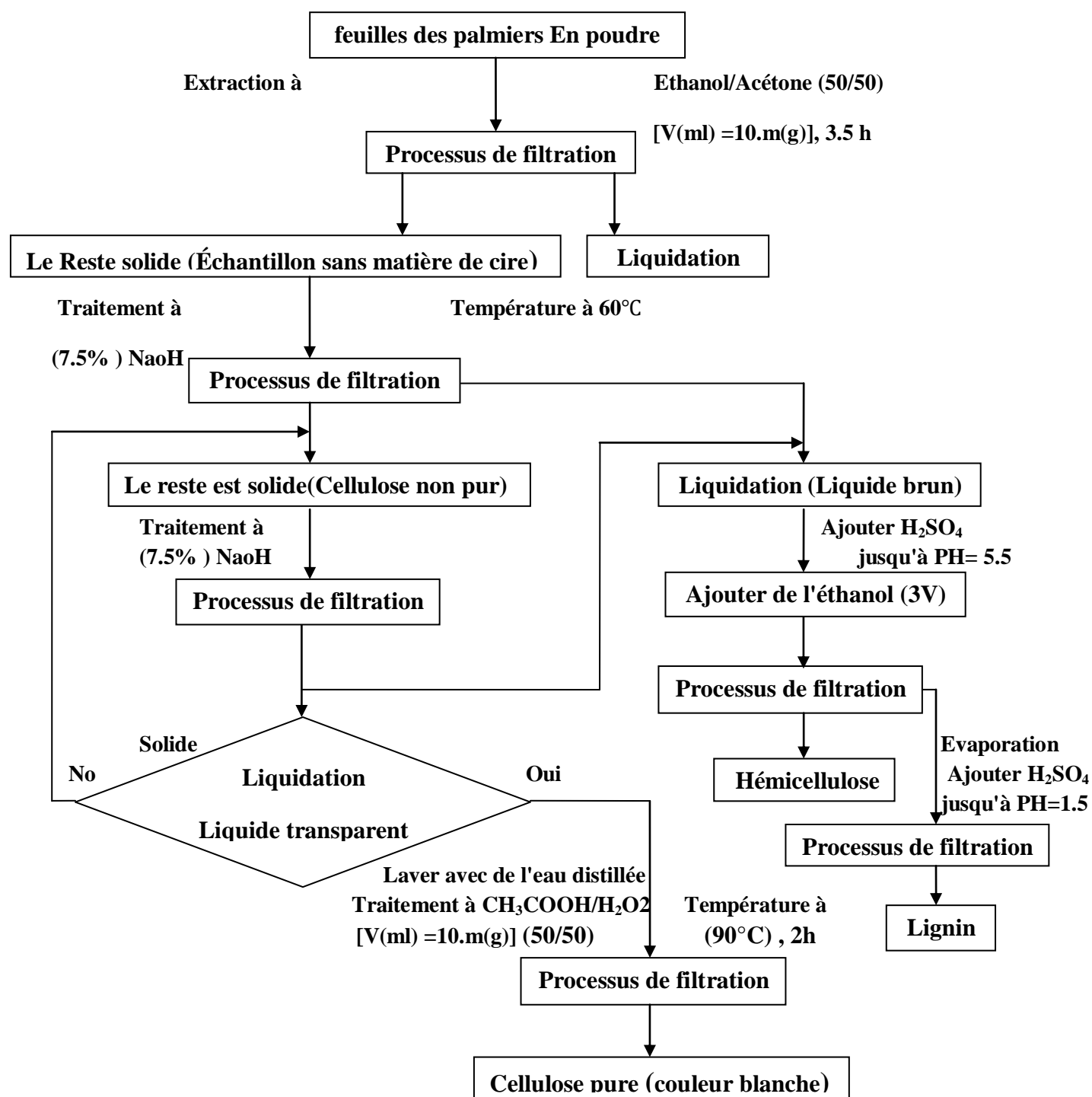
Le pH est mesuré avec un pH- mètre (consort multi-paramètre analyser c3020) dans le filtrat de 1g de feuilles de palmiers mis en contact avec 35 ml d'eau bidistillée préalablement agitées pendant 6 heures.



Figures II.5: Agitation des feuilles de palmiers dattiers et de leur filtration, puis mesure du pH.

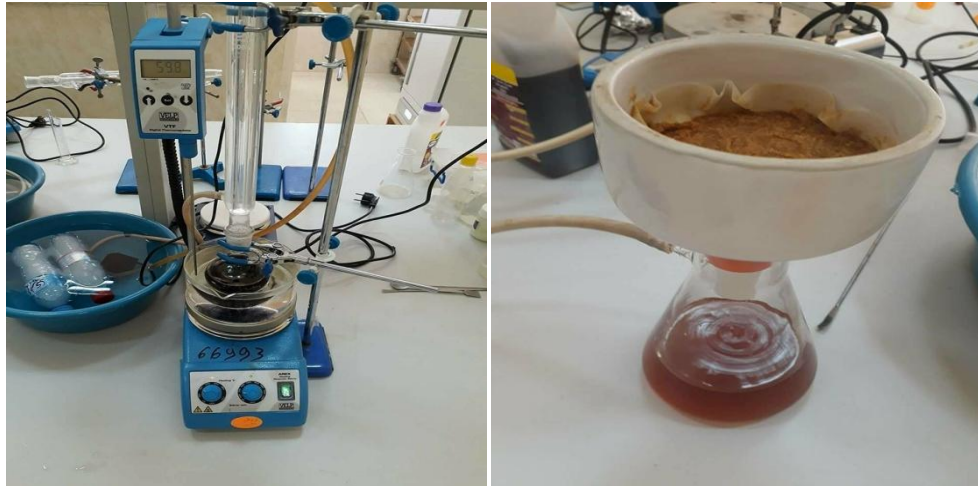
II-2-4- Taux de cellulose, hémicellulose et lignine:

Le schéma de la figure (II.6) résume l'extraction de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine.

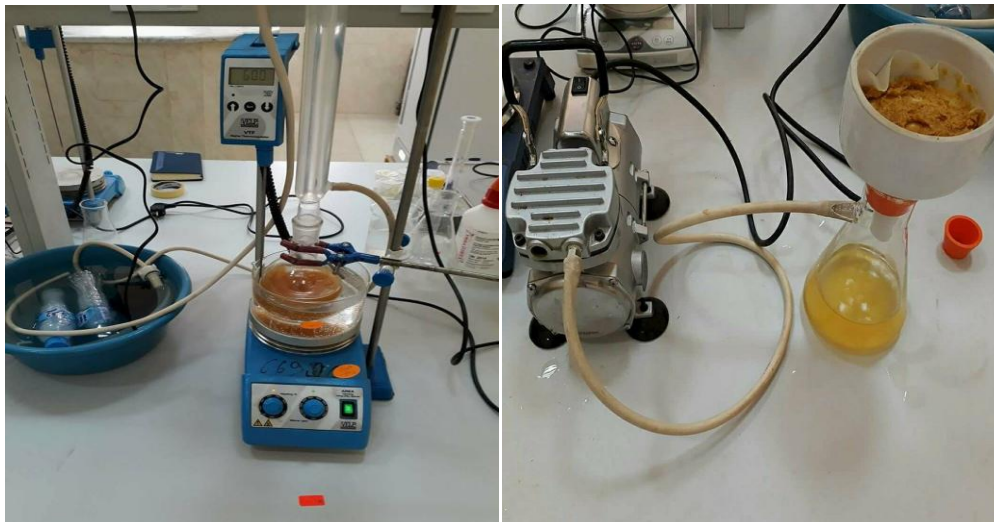


Figures II.6:un plan montrant la méthode d'extraction matériaux lignocellulosiques[9].

Etape 1:



Etape2:



Etape3:



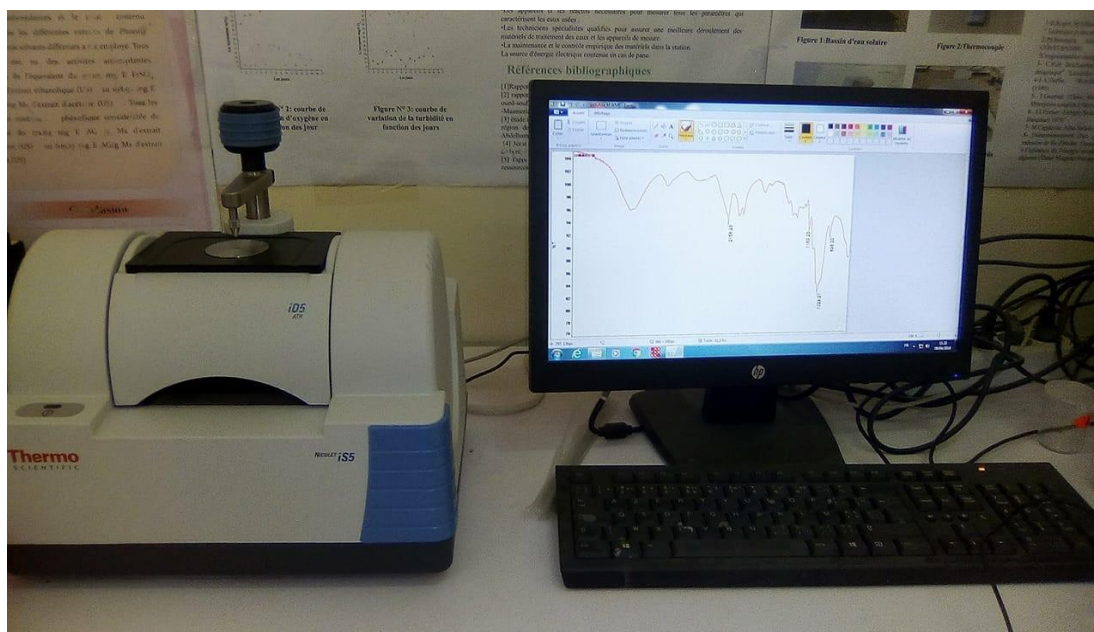
Figures II.7: Les étapes de l'extraction de la cellulose.



Figures II. 8: Une image du dépôt de hémicellulose et de la solution de lignine.

II-2-5- Spectroscopie Infrarouge IR:

Cette technique de caractérisation peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface. Elle consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau dans le domaine spectral infrarouge de nombre d'ondes 550 à 4000 cm^{-1} , lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière[34].




Figures II.9: Spectromètre infrarouge utilisé.

II-3- Présentation de colorant:

Le choix de colorant étudiés BM répond aux critères suivants : leurs solubilités élevée dans l'eau, l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible, dans un but de comparaison de leur adsorption, le colorant ont été choisis différemment au point de vue structure. Le BM cationique. Le BM est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Le tableau (II.1) représente les principales propriétés physico-chimiques du colorant[1].

Tableau II.1: Principales caractéristique physico-chimique du BM[1].

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants Basiques
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$
Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium
Masse molaire (g/mol)	320 g/mol
Dimensions (Å°)	15 (diamètre)
λ_{max}	668nm
Structure	

II-4- Préparation des solutions:

La solution mère de BM à 500 mg/l ont été préparée par dissolution de leur sel dans de l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées qui vont de 30 à 500 mg/l pour les essais d'adsorption. De courbe d'étalonnage des colorant ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles dans les essais d'adsorption des colorants sur les feuilles de palmiers dattiers.

II-5- Essais d'adsorption du BM:

II-5-1- Effet de pH:

L'effet du pH sur le taux d'adsorption du BM, a été étudié sur une large gamme de pH = 2 - 10. Avec une concentration initiale de 100mg/L, une masse de l'adsorbant de 0.2 g et à température ambiante. Le pH de la solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCL (0.1) ou de NaOH (0.1). Les mélanges sont soumis à une agitation constante pendant 90 min.

Le mélange est filtré et la quantité absorbée est déterminée, ce qui est la valeur la plus élevée Il a une valeur de compatibilité.

II-5-2- Effet du temps de contact:

Cette étape plus important pour connaître la temps d'équilibre de la réaction d'adsorption. On prépare des série de échantillons contient 50ml de solution de BM avec concentration 100mg/l. Chaque échantillon est mélangé avec une masse 0.2 g de feuille de palmier dattier. La température et pH sont constant, et la vitesse d'agitation égale 400 tr/min, le temps de contact entre 10 et 100 minute.

II-5-3- Effet la concentration initiale:

Dans une série des béchers, on met une masse $m = 0.2$ g de feuille de palmier dattier dans 50ml de solution de Bleu Méthylène à différent concentration. Les essais ont été effectués à la température ambiante, sous une agitation fixe, la concentration initiale varie de 30 à 500 mg/l.

Le temps de contact a été pris égal a 90 minutes, au du quel l'équilibre entre les différentes phases est atteint. Les mélanges ont été filtrés ensuite analysés par UV- visible.

II-5-4- Effet de la température:

L'influence de la température à été étudiée avec des solution de colorant (50ml) à un pH = 6 pour BM, plongée dans un bain marie thermostaté pour préserver la température désirée constante, les valeurs des températures étudiées étaient (25,40 et 55), Le temps de contact est de 90 min.

II-5-5- Analyses du BM par spectrophotométrie UV-visible:

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (SP - uv500DB). Le longueur d'onde du maximum d'absorption du BM sont de 668 nm[35].

L'étalonnage se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer une série de solution de concentrations bien déterminées (3 - 15 mg/l). La droite d'étalonnage représentant la densité optique DO en fonction de la concentration C[36].



Figures II.10: L'appareille de spectrophotomètre UV-Visible.

II-6- Modélisation de l'adsorption:

II-6-1- L'isotherme:

A- Modèle de Langmuir:

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m C_e} \dots \dots \dots (II_3)$$

Avec:

C_e (mg/L): la concentration à l'équilibre

Q_e (mg/g): la quantité adsorbée à l'équilibre

Q_m (mg/g): la quantité maximale adsorbée

K_L (L/mg): la constante de Langmuir[35].

B- Modèle de Freundlich:

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit[17]:

$$\log Q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \dots \dots \dots (II_4)$$

C- Modèle de Temkin:

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante:

$$Q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(AC_e) \dots \dots \dots (II_5)$$

$$Q_e = B \ln A + B \ln C_e \dots \dots \dots (II_6)$$

$Q_e = B \ln A + B$ où $B = (RT/b)$, q_e (mg.g⁻¹) et C_e (mg.L⁻¹) sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration d'équilibre. En outre, T est la température absolue en K

et R la constante des gaz parfaits : $8.314 \text{ J. mol}^{-1} . \text{ K}^{-1}$. La constante B est liée à la chaleur d'adsorption[18].

D- Modèle d'elovich:

La forme linéaire du modèle d'Elovich est donnée sous la forme suivante[19]:

$$\frac{\ln Q_e}{C_e} = \ln K_e Q_{max} - \frac{Q_e}{Q_{max}} \dots \dots \dots \text{(II_7)}$$

II-6-2- Etude cinétique:

A- Modèle de pseudo premier ordre:

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [30].

La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_l(Q_e - Q_t) \dots \dots \dots \text{(II_8)}$$

Avec:

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g)

t : Temps de contact (min)

k_l : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

Après intégration et application des condition initiales l'équation est par l'équation suivant:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_l . t \dots \dots \dots \text{(II_9)}$$

B- Modèle de pseudo second ordre:

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

Ce modèle, est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \dots \dots \dots \text{(II_10)}$$

Où:

Q_t : est la quantité du colorant adsorbée au temps t (mg. g^{-1})

Q_e : est la capacité maximum d'adsorption du pseudo-second ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

k_2 : est la constante cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

Le pseudo-second ordre a donc été examiné par la suite en traçant t/q_t en fonction du temps[19].

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \dots \dots \dots (\text{II}_11)$$

Avec:

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

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

C- Modèle d'elovich:

Elle peut être exprimée par:

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta Q_t) \dots \dots \dots (\text{II}_12)$$

Où:

α : la vitesse initiale d'adsorption ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$) et β : la constante de désorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovich il a été supposé que $\alpha \beta t=1$ et que $q_t=0$ à $t=0$, donc on obtient:

$$Q_t = \frac{1}{\beta \ln(\alpha\beta)} + \frac{1}{\beta \ln t} \dots \dots \dots (\text{II}_13)$$

On trace $Q_t = f(\ln t)$ on peut déterminer les valeurs de α et β [15].

D- Modèle de diffusion intra particule:

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante:

$$Q_t = K_{int} t^{1/2} \dots \dots \dots (\text{II}_14)$$

où:

K_{int} : la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$).

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

Le coefficient de diffusion D est déduit de la formule suivante:

$$T_{1/2} = \frac{0.03r_0^2}{D} \dots \dots \dots (\text{II}_15)$$

où:

$T_{1/2}$: temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en seconde.

r_0 : diamètre des grains de l'adsorbant en cm.

D : coefficient de diffusion intra particule ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)[18].

II-6-3- Etude thermodynamique:

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T \Delta S_{\text{ads}} \dots \dots \dots \text{(II_16)}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \dots \dots \dots \text{(II_17)}$$

Où T est la température en degrés Kelvin, R ($8.314 \times 10^{-3} \text{ KJ. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est la constante des gaz parfaits et K_c est le coefficient de distribution déterminé comme suit:

$$K_c = \frac{Q_e}{C_e} \dots \dots \dots \text{(II_18)}$$

Avec:

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g^{-1})

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/L)[34].

Chapitre III

Résultats et

Discussions

III-1- Résultats des caractérisation du matériaux de feuille de palmier dattier:

Rappelons que les feuilles des palmiers dattiers est caractérisé par:

Le tableau III.1: caractérisation du matériaux.

La teneur en humidité H	3 %
Une masse volumique apparente ρ_a	0.194 g/cm ³
pH de feuille de palmier dattier pH	5.87
La teneur de cellulose	19.979 %
La teneur d' hémicellulose	15.56 %
La teneur de lignine	24.395 %

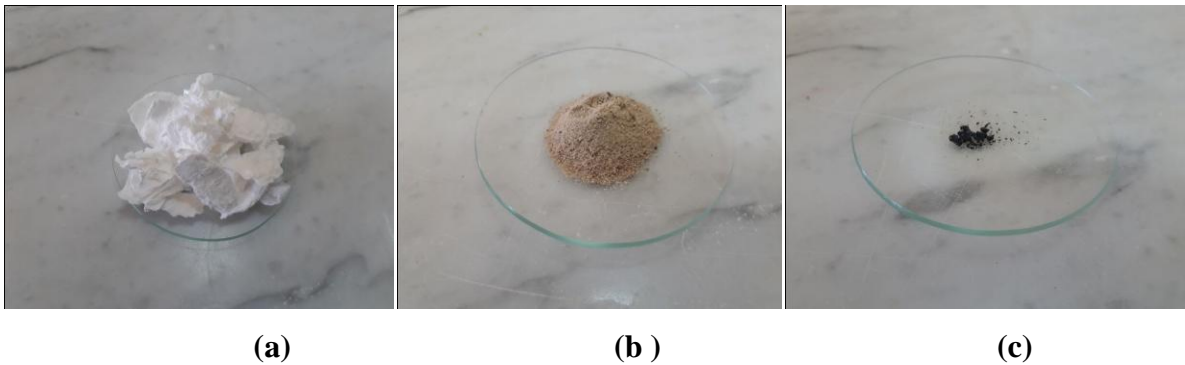


Figure III.1: Une image de l'extrait de cellulose (a), lignine (b) et hémicellulose (c).

❖ Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF):

Les études par spectroscopie – infrarouge (en transmission) des feuilles des palmiers dattiers ont été effectuées sur un spectromètre FT-IR (nombre d'onde compris entre 400 et 450 cm⁻¹). Des pastilles constituées d'un mélange de feuille de palmier dattier et de bleu du méthylène (BM).

L'analyse du spectre infrarouge des feuilles des palmiers dattiers nous a permis d'identifier cinq signaux majoritaires Figure (III.2):

- A. Une large bande à **3342.70cm⁻¹** correspondant à l'allongement des groupements **O-H**[37].
- B. Les signaux **2917.31cm⁻¹** correspondant respectivement aux liaisons **C-H** symétrique et asymétrique.
- C. Le signal **1705 cm⁻¹** correspondant aux liaisons **C=O** des fonction acides carboxyliques.
- D. Les signaux **2849.17cm⁻¹** correspondent aux liaisons **C-H** des cycles aromatiques[38].
- E. Une large bande **1054.08cm⁻¹** caractéristique représente l'élongation de **C-O**[39].

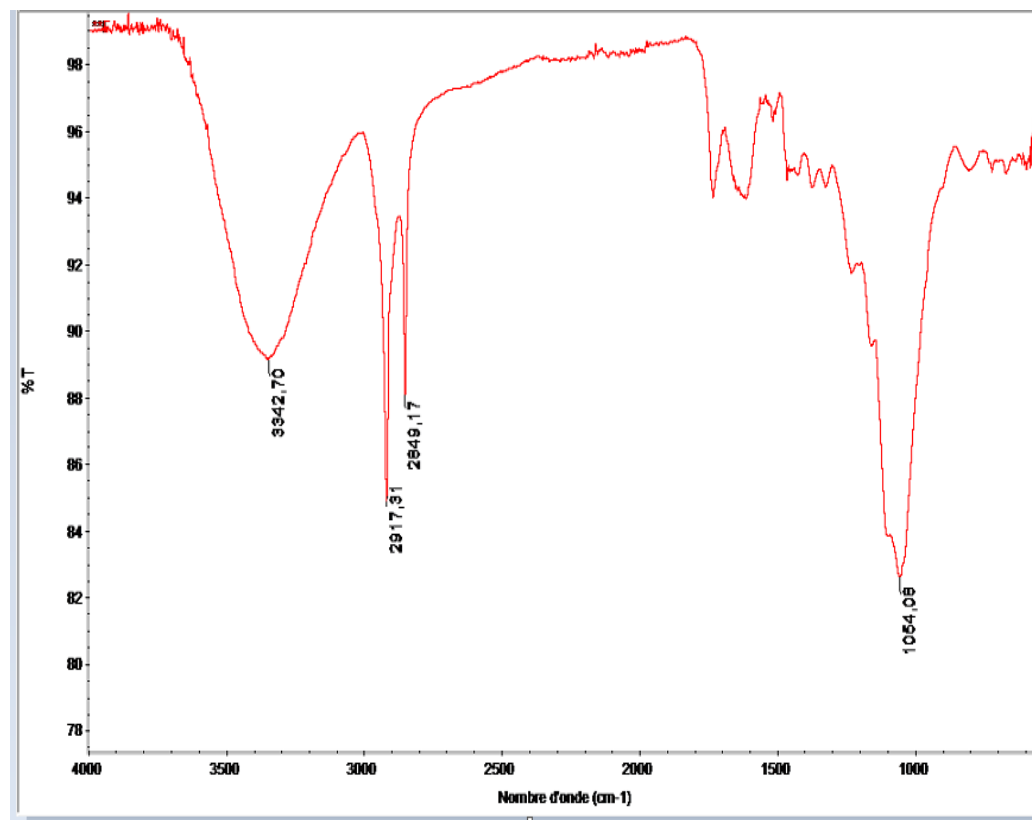


Figure III.2: Spectre infrarouge de feuille de palmier dattier

Le tableau III.2: Résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et nombre d'ondes.

	Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Feuille de palmier dattier	O-H	Elongation	3342.70
	C-H	Elongation	2917.31
	C=O	Elongation	1705
	C-H	Elongation	2849.17
	C-O ; C-C	Elongation	1054.08

III-2- Résultats d'adsorption:

III-2-1- Courbe d'étalonnage:

L'analyse de colorant étudié BM a été réalisée par spectrophotométrie UV- Visible. Le tableau (III.2) indique les longueurs d'onde maximum (λ_{\max}) pour ce colorant.

Tableau III.3: Valeurs de λ_{\max} du colorant.

Colorant	Bleu de Méthylène
λ_{\max} (nm)	668

Le courbe d'étalonnage établis à partir des solution diluées du colorant sur la base de la longueur d'onde indiquée, montrent figure (III.3) une bonne linéarité et la possibilité d'analyser ce colorant par cette méthode. La loi de B er-Lambert, est respect ee ainsi.

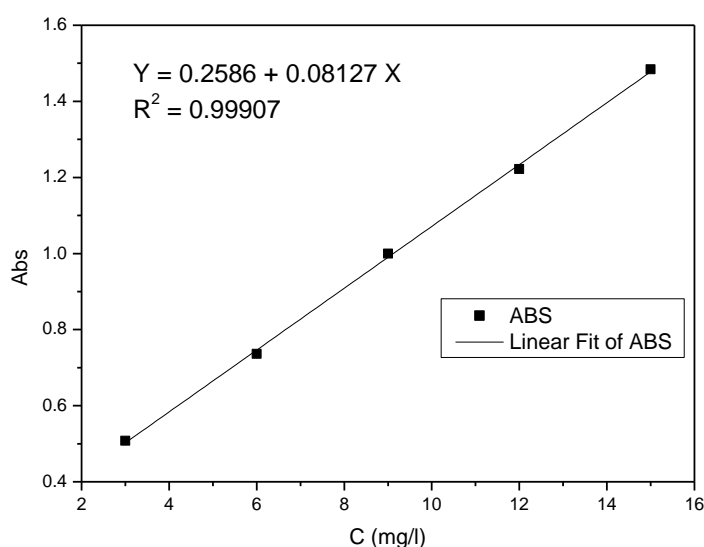


Figure III.3: Courbe d'étalonnage du BM à 668 nm.

III-2-2- L'effet du pH de l'adsorbant:

les résultats obtenus sont présentés sur le tableau(02) en annexe et la figure (III.4).

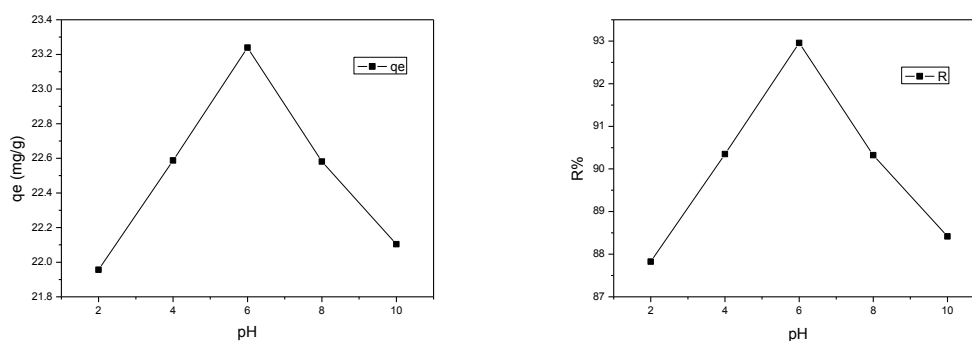


Figure III.4: Influence de pH sur l'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier

$C_0 = 100$ mg/l, $m = 0.2$ g, $t = 75$ min, $v_{agi} = 400$ T/min, $V = 50$ ml.

nous constatons d'après la figure (III.4) que le rendement d'élimination est au maximum pour un pH = 6.

III-2-3- L'effet du temps de contact de l'adsorbant:

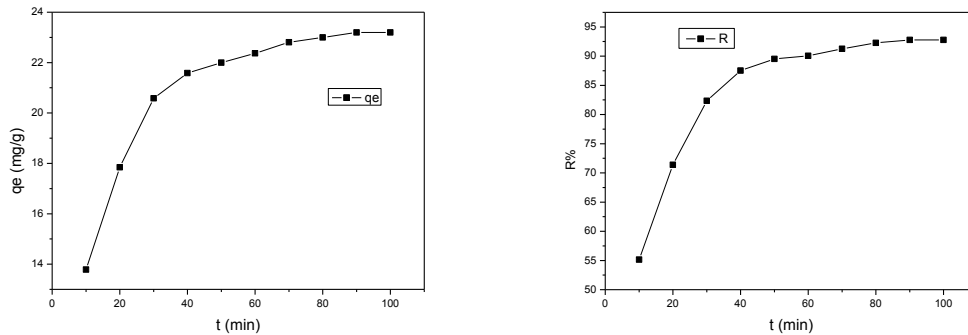


Figure III.5: Influence du temps de contact sur l'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier

$$C_0 = 100 \text{ mg/l}, m = 0.2 \text{ g}, V = 50\text{mL}, v_{\text{agi}} = 400 \text{ T/min}, t = 100 \text{ min.}$$

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption de BM augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation.

Nous pouvons considérer selon les résultats obtenus que l'adsorption de BM consiste en deux étapes distinctes. L'adsorption est tout d'abord rapide et transitoire, ensuite elle devient stable au bout de 90 minutes ou le régime permanent est atteint.



Figure III.6: Essai au bleu de méthylène avant et après adsorption.

III-2-4- L'effet de la concentration initiale de l'adsorbant:

Dans cette étude, nous avons suivi le même protocole expérimental adapté précédemment (chap. II) en faisant varier la concentration de 30 mg/l jusqu'à 500 mg/l le temps a été fixé a 90 min, au bout duquel l'équilibre est atteint.

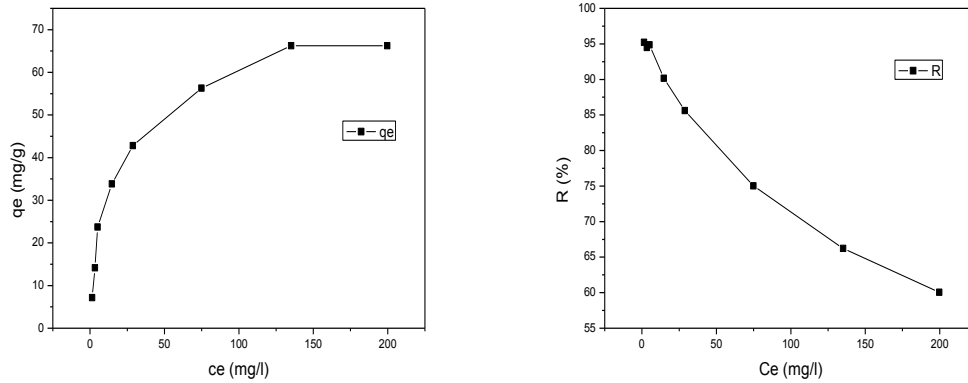


Figure III.7: Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier

$$m = 0.2 \text{ g}, V = 50\text{mL}, V_{\text{agi}} = 400 \text{ T/min}, t = 90 \text{ min.}$$

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption des feuilles des palmiers dattiers augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. Au-delà d'une concentration de 400 mg/l on observe un palier dû à la saturation des sites actifs des adsorbant en présence d'une teneur élevée en colorant.

III-2-5- L'effet de la température de l'adsorbant:

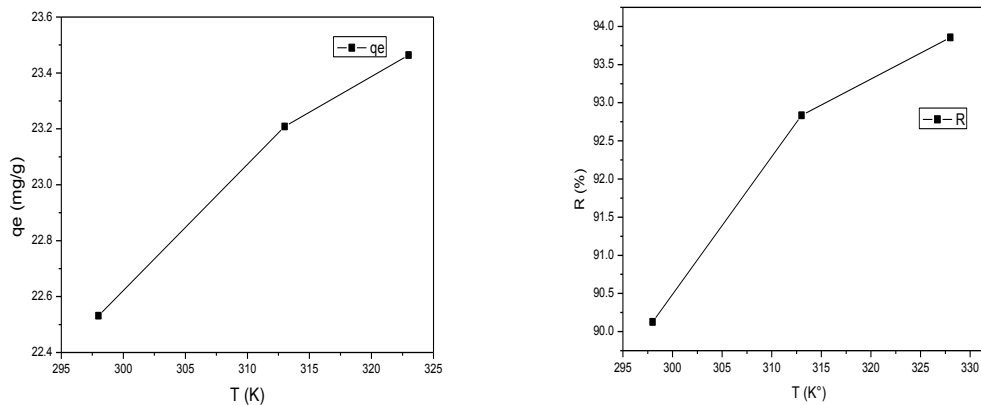


Figure III.8: Influence de la température sur l'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier

$$C_0 = 100 \text{ mg/L}, m = 0.2 \text{ g}, V = 50\text{mL}, V_{\text{agi}} = 400 \text{ T/min.}$$

La figure (III.8) représente l'influence de la température sur l'adsorption de ce colorant. Lorsque nous utilisons différentes températures à 90 minutes d'agitation, la capacité d'adsorption feuille de palmier dattier en fonction du température augmente.

III-2-6- Modélisation des résultats:

A- Modélisation de la cinétique:

La modélisation de la cinétique a pour objectif principale d'étudier et de bien décrire le processus d'adsorption de BM sur le feuille de palmier dattier en appliquant les différents modèles suivants:

- ❖ Le modèle du pseudo – premier ordre;
- ❖ Le modèle du pseudo – second ordre;
- ❖ Le modèle d'elovich;
- ❖ Le modèle de diffusion intra – particule;

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (III.3) Suivant dans lequel, nous avons donné les différentes constantes des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbée maximales théoriques, expérimentales et les coefficient de corrélation R^2 .

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption[40,41, 42].

❖ Le modèle du pseudo premier ordre:

Après intégration de l'équation de pseudo premier – ordre (chapitre II).

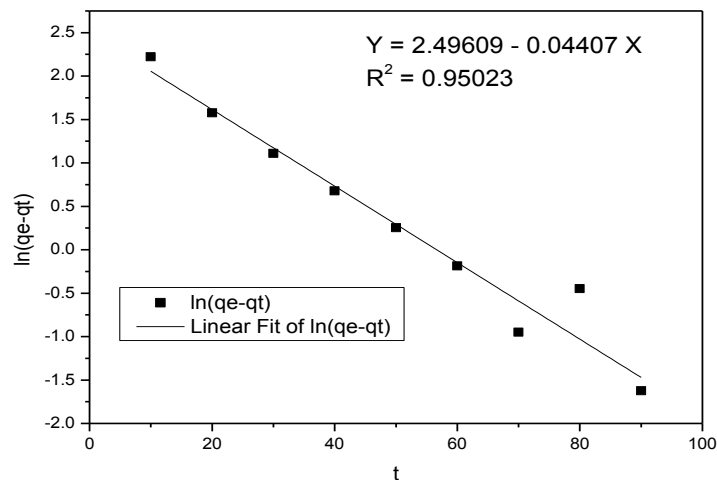


Figure III.9: Modèle du pseudo – premier ordre.

❖ Le modèle du pseudo deuxième ordre:

L' intégration de l'équation cinétique de pseudo second – ordre donne la relation linéaire(chapitre II) :

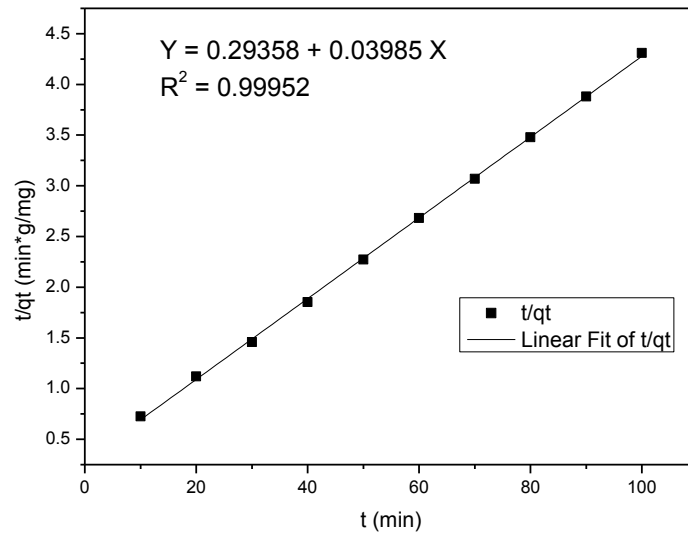


Figure III.10: Modèle du pseudo – second ordre.

❖ **Modèle d'elovich:**

L'équation d'elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes [43]. La forme linéaire de cette équation (chapitre II).:

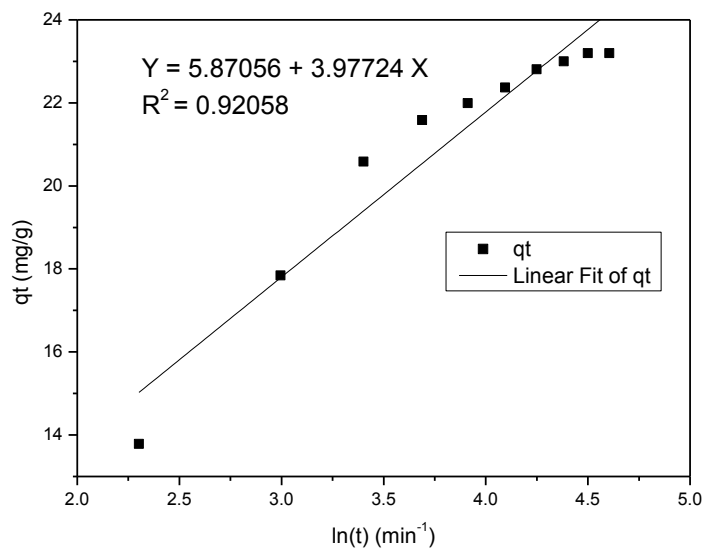


Figure III.11: Modèle d'elovich.

❖ **Modèle de diffusion intra – particulaire:**

$$Q_t = K_{int} t^{1/2}$$

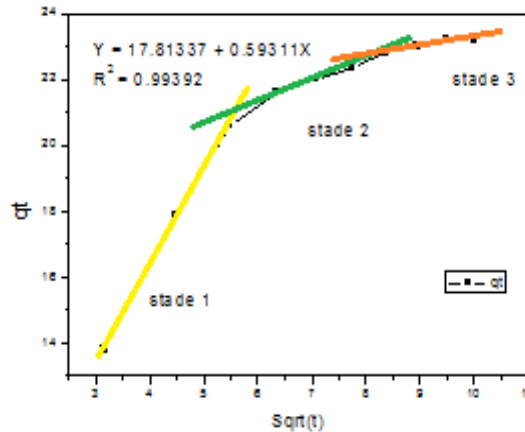


Figure III.12: Modèle diffusion intra - particulaire.

La première partie, plus nette, est l'adsorption de surface externe ou l'étape d'adsorption instantanée. La deuxième partie est l'étape d'adsorption progressive, où la diffusion intra-particulaire est contrôlée par la vitesse. La troisième partie est l'étape finale d'équilibre où la diffusion intra - particulaire commence à ralentir en raison des concentrations d'adsorbat extrêmement faibles dans la solution. La figure (III.12) montre un tracé de la forme linéarité du modèle de diffusion intra - particulaire aux concentrations étudiées. Comme le montre la figure (III.12), l'adsorption de la surface externe est présentée à l'étape 1, qui est terminée avant le 30 minutes, puis le stade de contrôle de la diffusion intra - particulaire (stade 2) est atteint et continue de 40 à 70 minutes. Enfin, l'adsorption à l'équilibre (stade 3) commence après 70 minutes. En général, la pente de la ligne à l'étape 2 est appelée constante de vitesse de diffusion intra-particulaire[44].

En fait cette série de cinétique d'adsorption, nous a permis de calculer les constantes cinétique de chaque modèle. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (III.3).

Tableau III. 4: Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de BM sur feuille de palmier dattier.

Modèle du pseudo-premier ordre	K_1 (min^{-1})	0.04407
	Q_e (mg.g^{-1})	12.13495
	R^2	0.95023
Modèle du pseudo-second ordre	K_2 ($\text{g.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$)	$5.40916 * 10^{-3}$
	Q_e (mg.g^{-1})	25.09410
	R^2	0.99952
Modèle d'elovich	α ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	17.40260
	β (g. mg^{-1})	0.25143
	R^2	0.92058
Modèle de diffusion intra-particulaire	K_{int} ($\text{mg/g.min}^{1/2}$)	0.59311
	R^2	0.99392

A partir du tableau (III.3), nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle du pseudo – second ordre avec un facteur de corrélation ($R^2 = 0.99952$), on peut en déduire donc que le modèle du pseudo – second ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption de BM sur le feuille de palmier dattier.

B- Modélisation de l'isotherme d'adsorption:

Les modèles qui utilisés sont: le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Temkin, le modèle de d'elovich, et dont les équations définissant ces modèles ainsi que leurs transformées linéaires sont représentés précédemment dans le chapitre (I, II).

❖ Modèle de Langmuir:

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier modélisé par l'équation de Langmuir linéaire (chapitre II):

Est représenté dans le tableau (10) en annexe et les courbes est présentée dans la figure (III.13).

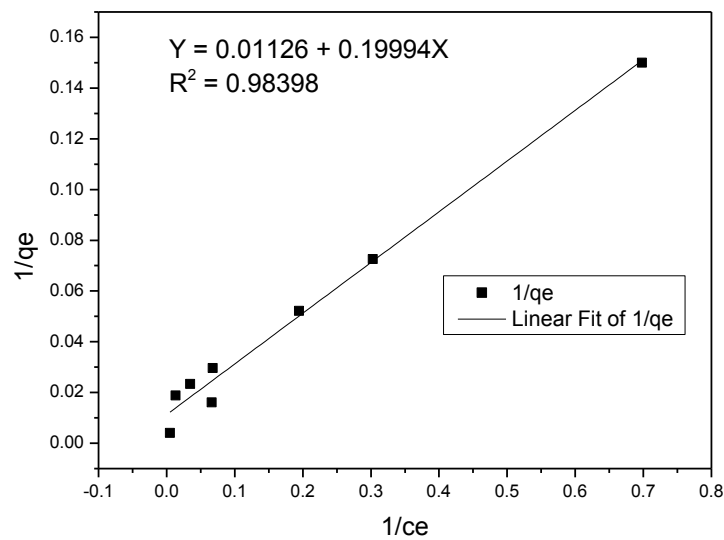


Figure III.13: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir du BM sur feuille de palmier dattier.

❖ **Modèle de Freundlich:**

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier modélisé par l'équation de Freundlich linéaire est représenté le tableau (10) en annexe et le courbe présentée dans la figure (III.14) (chapitre II)..

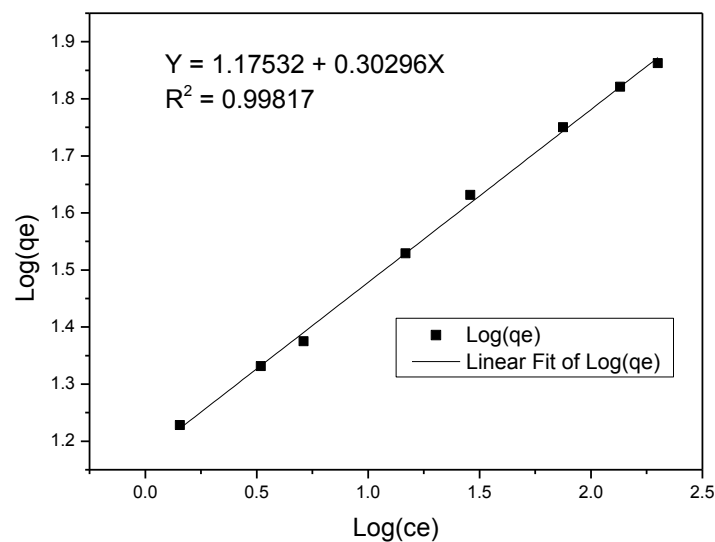


Figure III.14: Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich du BM sur feuille de palmier dattier.

❖ **modèle de Temkin:**

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier modélisé par l'équation de Temkin linéaire:

$$Q_e = (RT/b) \ln(Ac_e)$$

Est représenté dans le tableau (11) en annexe et les courbes est présentée dans la figure (III.15).

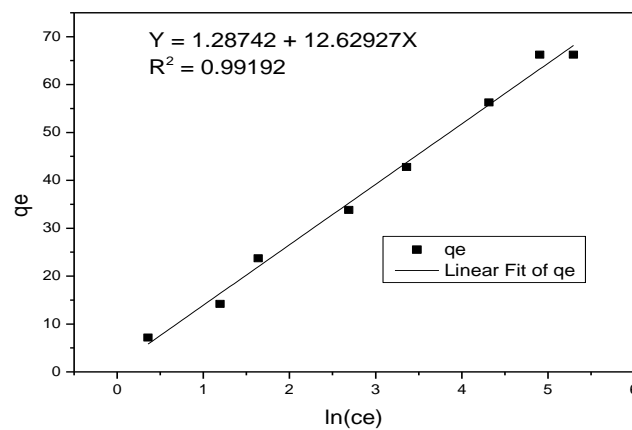


Figure III.15: Modélisation linéaire par le modèle de Temkin du BM sur feuille de palmier dattier.

❖ **modèle d'elovich:**

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier modélisé par l'équation de d'elovich linéaire (chapitre II):

Est représenté dans le tableau (12) en annexe et les courbes est présentée dans la figure (III.16).

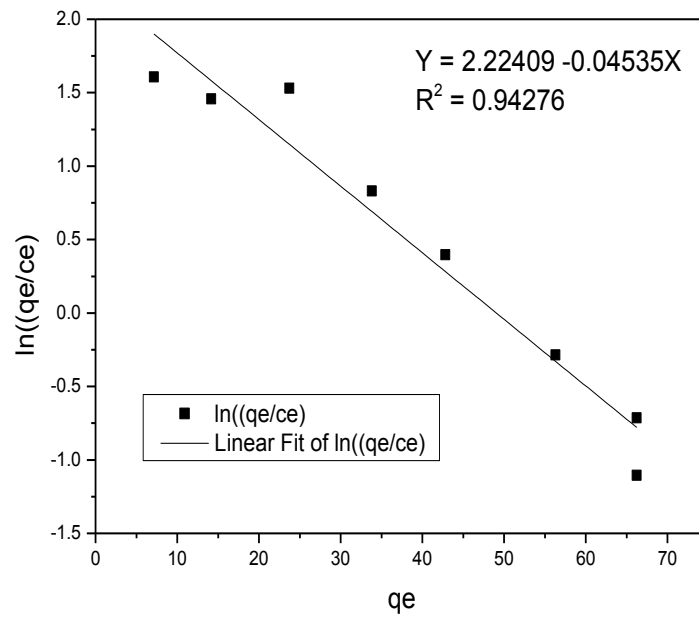


Figure III.16: Modélisation linéaire par le modèle de d'elovich du BM sur feuille de palmier dattier.

Les allures obtenues montrent que le processus d'adsorption de colorant pourraient se produire particulièrement en monocouche. Les principaux paramètres, caractérisant chaque modèle, sont résumés dans le tableau (III.4) :

Tableau III.5: Constantes des différents modélisation des isotherme d'adsorption de BM sur feuille de palmier dattier.

Le modèle de Langmuir	K_L (l/mg)	0.05677
	Q_{max} (mg/g)	88.80994
	R²	0.98398
Le modèle de Freundlich	K_F	14.9733
	n	3.30076
	R²	0.99712
Le modèle de Temkin	A	1.10730
	B	12.62927
	R²	0.99192
Le modèle d'elovich	Q_{max} (mg/g)	22.05071
	Ke (l/mg)	1.10612
	R²	0.94276

A partir des résultats obtenus, après la modélisation des isothermes d'adsorption (langmuir, frendlich, temkin, d'elovich), on observe que le modèle de Frendlich est les modèles le plus favorable pour décrire l'isotherme d'adsorption de la feuille de palmier dattier.

C- Etude thermodynamique:

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées . Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption de colorant par le feuille de palmier dattier.

$$\ln K_C = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/R) \cdot 1/T$$

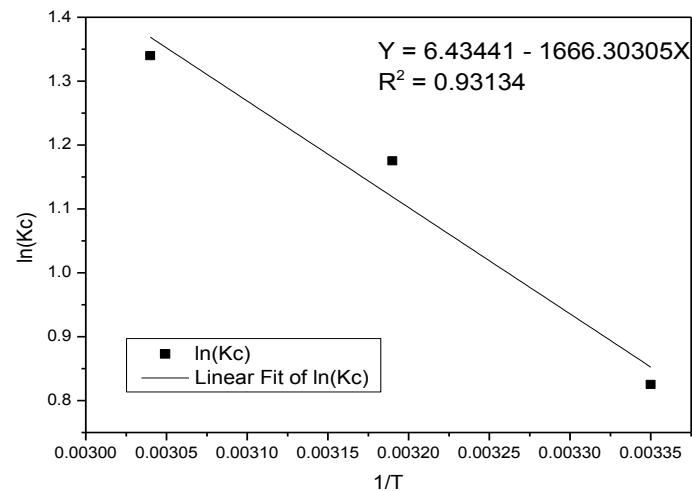


Figure III.17: Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption.

L'évolution de $\ln K_C$ en fonction de $1/T$ Tableau (III.5) nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbat étudiés.

Tableau III.6: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier.

$T(K^0)$	$K_C(l/g)$	$\Delta G^\circ(Kj/mol)$	$\Delta H^\circ(Kj/mol)$	$\Delta S^\circ(j/mol.K)$	R^2
298	2.282091	-2.08807	13.85364	53.49568	0.93134
313	3.238582	-2.8905			
328	3.818382	-3.69294			

Les valeurs négatives de ΔG° pour les différentes températures expérimentées indiquant le caractère spontané du processus d'adsorption. L'augmentation des valeurs de ΔG° avec l'élévation de la température justifie l'adsorption favorable à haute température.

La valeur positive de ΔS° indique le désordre élevé dans le système de solution d'interface solide/soluté pendant le processus d'adsorption. La valeur positive de ΔH° montre que l'adsorption est endothermique[39]. La valeur de l'enthalpie standard de l'adsorption (<40 kJ/mol) montre qu'il s'agit d'une physisorption[30].

Conclusion

Conclusion générale

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des feuilles des palmiers dattiers à partir de déchets de la l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile (élimination des colorant cationique BM).

Avant d'étudier la possibilité d'éliminer le colorant, les matériaux ont été caractérisés par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la teneur en humidité, la masse volumique apparent, la teneur de cellulose, la teneur d'hémicellulose, la teneur de lignine et pH. Les caractérisations du matériaux ont montré que le feuille de palmier dattier en grain présentent des propriétés bien distincte.

L'étude de l'adsorption de bleu méthylène sur les feuilles des palmiers dattiers a été suivi en fonction des différents paramètres physico – chimiques tels que: le pH, le temps de contact, la concentration, la température. Des études cinétique et thermodynamique ont été réalisées afin de suivre le processus d'intercalation de bleu méthylène. Différents modèles mathématiques tels que (Langmuir, Freundlich, Temkin, d'elovich, pseudo premier ordre, pseudo second ordre et la diffusion intra particule) ont été réalisées.

Les résultats obtenus dans ce travail ont permis de montrer que :

- Le bleu de Méthylène (100 mg/l) s'adsorbe relativement bien sur ce support avec un temps de contact de 90 minutes qui correspond à 92.78% d'adsorption.
- Nous pouvons constater que les cinétiques présentent deux étapes distinctes. La premier étape est rapide tandis que la deuxième est stable. Le temps de contact nécessaire pour obtenir un équilibre est environ une 90 minute.
- Les résultats obtenus les isothermes de feuille de palmier dattier sont de type L.
- Le pH le plus favorable pour meilleur adsorption avoisine la valeur de 6.
- Les modélisation des isothermes a montré que le modèle de Freundlich est le modèle le plus favorable pour décrire l'isotherme d'adsorption de feuille de palmier dattier.
- La modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que le Modèle du pseudo- second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'intercalation de BM dans les feuille de palmier dattier. Dans ce modèle, les coefficients de corrélation sont des 0.99952.

Enfin, il est intéressant d'élargir cette étude par des essais d'adsorption supplémentaires sur d'autre paramètres et avec quelque polluants, et de faire une étude comparative entre différents

Conclusion générale

supports tels que les feuille de palmier dattier et utilisant d'autre méthodes de caractérisation pour mieux contrôler la structure de feuille de palmier dattier.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **Melle NAIT MERZOUG Nesrine**, application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, thèse de magister, université Mohamed chérif Massaadia Souk-Ahras, faculté des sciences et la technologie, 2014.
- [2] **O. BAGHRICHE, K. DJEBBAR, T. SEHILI**, étude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux, université Mentouri de Constantine, faculté des sciences exactes, a – n°27 volume-b, juin. (2008), pp. 57-62.
- [3] **KHALFAOUI AMEL Épouse DERBAL**, étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane, thèse de doctorat, université Mentouri de Constantine, faculté des sciences de l'ingénieur, 2012.
- [4] **OUCIF KHALED Mohammed Tayeb**, Mise en valeur des dérivés de dattes de la région d'Oued Souf pour la production de bioéthanol, Thèse de doctorat en Sciences, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2017.
- [5] **Melle DJOUDI Imene**, Contribution à l'identification et à la caractérisation de quelques accessions du palmier dattier (*Phoenix Dactylifera*.l) dans la région de Biskra, thèse de magister, Université Mohamed Kheider Biskra, 2013.
- [6] **Moulay Hassane Sedra**, Le Palmier Dattier base de la mise en valeur des oasis au Maroc, Techniques phoénicoles et Création d'oasis.
- [7] **Gilles Peyron**, 2000, Cultiver le palmier-dattier, GRIDAO, montpellier.
- [8] **Mme ABSI Rima**, analyse de la diversité variétale du palmier dattier (*phoenix dactylifera* l.): cas des Ziban (région de sidi Okba), mémoire de magister, université Mohamed Khider Biskra, 2013.
- [9] **قواميد مسعود**, المساهمة في دراسة تشخيص و تثمين مخلفات نخيل الغرس اطروحة محضرة لنيل شهادة [9] دكتوراه علوم كلية الرياضيات وعلوم المادة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، ٢٠١٥
- [10] **Melle Bendjelloul Meriem**, conception d'adsorption a propriétés de surface modulables par des procédés de modifications chimiques pour l'élimination de colorants acides en solution aqueuses, thèse de doctorat, université Abdelhamid ibn Badis – t Mostaganem, faculté des sciences et de la technologie, 2017.
- [11] **Mr. KHENNAOUI Badis**, étude, synthèse et obtention de matériaux composites à partir de cellulose de Polyacrylamide et de polystyrène, thèse de magister, université Mentouri Constantine, faculté des sciences, 2009.

- [12] **Mohamed JEBRANE**, fonctionnalisation chimique du bois par transesterification des esters d'enol, thèse de doctorat, l'université bordeaux 1, 2009.
- [13] **Mustapha DJEBBAR**, argile de Maghnia: purification et adsorption de polluants, thèse de doctorat, université d'Oran, faculté des sciences, 2014.
- [14] **Nouzha BOUZIANE**, élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, magister en chimie, université Mentouri de Constantine, faculté des sciences exactes département de chimie, 30 mai 2007.
- [15] **Benamraoui Faouzia**, élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, thèse de magister, université Ferhat Abbas Sétif-1 ufas (Algérie) , faculté de technologie, 2014.
- [16] **E. Errais**, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anionique, Thèse de doctorat, Université de strasbourg, 2011.
- [17] **L.amirouche, outioua**, Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des poly phénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro – ondes, Magister, université mouloud Mammeri de TIZI – OUZOU, 2011.
- [18] **REFFAS ABDELBAKI**, étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse de doctorat, université Mentouri-Constantine, faculté des sciences de l'ingénieur, 2010.
- [19] **Nour BOUANIMBA**, étude 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_2 , thèse de doctorat, université - Constantine 1, faculté des sciences exactes, 2014.
- [20] **BENDEDDOUCHE Mohammed**, traitement des métaux lourds dans le port de ghazaouet impact sur la sardine, mémoire de master, 2017.
- [21] **Bouziani M.**, (2000)- L'eau de la pénurie maladie. Ed. IBN-KHALDOUN, Oran: 59-64. Bureau d'étude et de réalisation des ouvrages U.R.T.O, PADV de Hassi ben abdellah Phase 1 : rapport d'orientation : p1-4.
- [22] **Emilain K.**, (2004), Traitement des pollutions industrielles, p 1-24.
- [23] **BENNANA MOHAMED**, étude de la pollution de l'eau et du littoral du lac de hassi ben abdellah, master académique, domaine sciences et technologie, filière génie des procédés, 2013.
- [24] **OUBAGHA NOURA**, décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, thèse de magister, université mouloud Mammeri tizi ouzou, faculté

des sciences, 2011.

[25] **Calvet, R., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Charnay, M.P., Coquet, Y.**, Les pesticides dans le sol, conséquences agronomiques et environnementales ; Edition FRANCE AGRICOLE, p 37, 2005.

[26] **ABIDI Nejb**, interactions argiles naturelles-effluents teinturiers-Influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants, Thèse de doctorat, Spécialité : Géochimie de l'Environnement, 2015.

[27] **Messemeche Faiza**, étude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, Mémoire de Master , Université Med Khider Biskra, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie , 2014.

[28] **BOUSNOUBRA Ibtissem**, 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, thèse de doctorat, université des frères Mentouri-constantine1, faculté des sciences exactes,2017.

[29] **Chetioui Souheyla**, structures et propriétés physico chimiques de substances colorantes de synthèse, Mémoire de Magister en Chimie, Option : Cristalochimie,2010.

[30] **A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E.K. Lhadi, M. Bensitel**, étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers , Received 2014, Revised 22 July 2014, Accepted 22 July 2014.

[31] **Lamri NAIDJA**, élimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, magister en chimie, université Mentouri de Constantine, faculté des sciences exactes, 2010.

[32] **A. Abdessemed**, étude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Mémoire de Magister, université Mentouri, Constantine,(2009).

[33] **N. Barka**, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat, université Ibn Zohr- Agadir, (2008).

[34] **CHAOUCH Noura**, utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées, thèse de doctorat, université hadj lakhdar – Batna, faculté des sciences, 2014.

[35] **F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane**, étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur un biomatériau à base de cactus, faculté des sciences, université ibn Zohr, Agadir. , b. p. 8106 cité Dakhla, Agadir, Maroc, 2014.

[36] **Bekakra khaoula, Boutayeb kaouther**, étude de l'élimination du colorant rouge Congo par l'adsorption sur charbon actif, master, université echahid hamma lakhdar, faculté de technologie, 2017.

- [37] **Mahmoud Trachi, Nassima Bourfis, Salem Benamara, Hassina Gougam**, "préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*prunus amygdalus*) amère", BASE [en ligne], volume 18, 2014.
- [38] **Ibrahim Tchalaka, L. Moctar Bawa, G. Djaneye – Boundjon, K. S. Doni et Pnambo**, optimisation du procédés de préparation des charbons actifs par voie chimique (H_3PO_4) à partir des tourteaux de karité et des tourteaux de coton, *Int.J.Biol.Chem.Sci.*(61): 461 – 478, February 2012.
- [39] **Sana NOUACER**, application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau, thèse de doctorat, université badji mokhtar – Annaba, faculté des sciences, 2015.
- [40] **Vipasiri Vimonses, Shaomin Lei, Bo Jin, Chris W.K. Cho, Chris Saint**, kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo red adsorption by clay materials, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 354 – 364.
- [41] **B.H. H ammed**, equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. *colloids and surfaces a: physicochemical.eng. aspects* 307 (2007) 45 – 52.
- [42] **J.P. Wang, H.M.Feng, H.Q.Yu**, analysis of adsorption characteristics of 2,4- dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber . *J.Hazardous materials* 144(2007) 200 – 207.
- [43] **Rudzinski, W, Panczyk, T**, 2002, the langmurian adsorption kinetics revised: a farewell to the xxth century theories, *adsorption*, 8, 23 -34.
- [44]] **M. GOUAMID, M.R. OUAHRANI , M.B. BENSACI**, adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of méthylène blue from aqueous solutions using date palm leaves, faculty of sciences & technology, Kasdi Merbah university of Ouargla 30000, Algeria.

Annexe

Annexe

Tableau(01) : Etalonnage des solution.

C(mg/l)	3	6	9	12	15
abs	0.508	0.736	1	1.222	1.484

Tableau(02) : donnés expérimentales Influence de pH sur l'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier.

pH	2	4	6	8	10
C_e	12.17423	9.651778	7.043189	9.676387	11.58361
q_e	21.95644	22.58706	23.2392	22.5809	22.1041
R	87.82577	90.34822	92.95681	90.32361	88.41639

Tableau(03) : donnés expérimentales Influence du temps de contact sur l'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier.

t(min)	q_e(mg/g)	R%
10	13.78368	55.13473
20	17.84422	71.37689
30	20.58447	82.33789
40	21.58447	82.35119
50	21.9955	89.42869
60	22.3664	89.46561
70	22.80859	90.26201
80	22.9992	91.26209
90	23.19614	92.78455
100	23.19614	92.78455

Tableau(04) : donnés expérimentales Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier.

$C_e(\text{mg/l})$	$q_e(\text{mg/g})$	R%
1.43226	7.14193	95.22579
3.30257	14.17436	94.49571
5.13732	23.71567	94.86268
14.7336	33.8166	90.1776
28.7905	42.80238	85.60475
74.8985	56.27538	75.03383
135.1114	66.22215	66.22215
199.7539	66.22215	60.04922

Tableau(05) : donnés expérimentales Influence de la température sur l'adsorption du BM sur feuille de palmier dattier.

T(K°)	298	313	328
$q_e(\text{mg/g})$	22.53168	23.20844	23.46376
R%	90.12674	92.83377	93.85505

Tableau(06) : paramètre équationnels du modèle du pseudo – premier ordre.

t(min)	$\ln(q_e - q_t)$
10	2.22203
20	1.17746
30	1.10999
40	0.67727
50	0.25285
60	-0.18664
70	-0.94791
80	-0.44791
90	-1.62486

Tableau(07) : paramètre équationnels du modèle du pseudo – second ordre.

t(min)	t/qt(min .g/mg)
10	0.725496
20	1.120811
30	1.457409
40	1.853184
50	2.273192
60	2.682595
70	3.069019
80	3.478382
90	3.879956
100	4.311062

Tableau(08) : paramètre équationnels du modèle de diffusion intra – particulaire.

Sqrt(t)	qt
3.16228	13.78368
4.47214	17.84422
5.47723	20.58447
6.32456	21.58447
7.07107	21.9955
7.74597	22.3664
8.3666	22.80859
8.94427	22.9992
9.48683	23.19614
10	23.19614

Tableau(9) : paramètre équationnels du modèle d'elovich.

ln(t)	q_t
2.30259	13.78368
2.99573	17.84422
3.4012	20.58447
3.68888	21.58447
3.91202	21.9955
4.09434	22.3664
4.2485	22.80859
4.38203	22.9992
4.49981	23.19614
4.60517	23.19614

Tableau(10) : détermination des isothermes de Freundlich et Langmuir.

c_e	q_e	1/c_e	1/q_e	Log(c_e)	Log(q_e)
1.43226	7.14193	0.698197	0.15002	0.156021	1.22816
3.30257	14.17436	0.302794	0,07255	0.518852	1.3315
5.13732	23.71567	0.194654	0,05217	0.710736	1.375035
14.7336	33.8166	0.067872	0,029571	1.168308	1,529129
28.7905	42.80238	0.034733	0,023363	1.459249	1,631467
74.8985	56.27538	0,013351	0,01877	1.874473	1.750318
135.1114	66.22215	0,066175	0,0161	2,130691	1.821003
199.7539	66.22215	0,005006	0,00401	2.300495	1,8621975

Tableau(11) : paramètre équationnels du modèle de Temkin.

Ln(c_e)	q_e
0.359253	7.14193
1.194700	14.17436
1.636531	23.71567
2.690130	33.8166
3.360045	42.80238
4.316133	56.27538
4.906099	66.22215
5.297086	66.22215

Tableau(12) : paramètre équationnels du modèle d'elovich.

q_e	Ln(q_e/c_e)
7.14193	1.606729
14.17436	1.456733
23.71567	1.529604
33.8166	0.830820
42.80238	0.396548
56.27538	-0.285877
66.22215	-0.713086
66.22215	-1.104073

Tableau(13) : paramètre équationnels d'étude thermodynamique.

1/t	0.00336	0.00319	0.0031
Log k_c	0.82509	1.17514	1.33983

ملخص

تعتبر أوراق نخيل التمر (السعف) واحدة من النفايات الموجودة بكميات كبيرة في صحراءنا و التي لا بد من التخلص منها أو تثمينها و استعمالها في مجالات أخرى، الهدف من هذه الدراسة هو استغلال أوراق نخيل التمر و تطبيقها في إزالة صبغة أزرق المثلين بواسطة الإدمصاص. هذه النفايات الطبيعية تنتمي إلى مجموعة المنتجات اللجنوسليلوزية الوفيرة و الاقتصادية التي يمكن أن تنافس المواد التقليدية: الكربون، و السليكا، و الألومينا....الخ.

تم دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للمادة المازة و دراسة تأثير مختلف المعايير على عملية الإدمصاص و التي تتمثل في درجة الحموضة، زمن التلامس، التركيز الأولي، درجة الحرارة، حيث أظهرت اختبارات الإدمصاص في ظل ظروف مخبرية محددة نسبة إزالة 92.78% للصبغة في زمن تلامس قدره 90 دقيقة. وأظهرت دراسة تأثير درجة الحرارة على أن الإدمصاص فيزيائي و ماص للحرارة، وكانت تجارب الإدمصاص مطابقة لنموذج فرندليش (Freundlich) و نموذج الرتبة الثانية الوهمية (Pseudo deuxième ordre) للصبغة المستعملة.

الكلمات المفتاحية: الإدمصاص، أزرق المثلين، نخيل التمر، الحركية، إيزوتارم.

Résumé

Les feuilles de palmier dattier sont l'une des grandes quantités de déchets dans notre désert qui doivent être éliminés, valorisés ou utilisés dans d'autres régions, Le but de cette étude est d'exploiter les feuilles de palmier dattier et son application à l'élimination du colorant du bleu de méthylène par adsorption. Ces déchets naturels appartiennent à une gamme de produits lignosilulosiques abondants et économiques qui peuvent concurrencer les matériaux conventionnels: carbone, silice, alumine ... etc.

Les propriétés physico-chimiques de feuilles de palmier dattier et l'effet de différents paramètres sur le processus d'adsorption, à savoir le pH, le temps de contact, la concentration initial et la température ont été étudiées. Lorsque des tests d'adsorption dans des conditions de laboratoire spécifiques ont révélé 92.78% d'élimination du colorant dans un temps de contact de 90 minutes. Une étude de l'effet de la température a montré que l'adsorption était physique et endothermique, et les expériences d'adsorption étaient identiques au modèle de Freundlich et au pseudo second ordre.

les mots clés: Adsorption, Bleu de méthylène, Palmier dattier, Cinétique, Isothermes.

Abstract

Date palm leaves are one of the largest quantities of waste in our desert that must be eliminated, valorized or used in other regions, The purpose of this study is to benefit form it as maximum as possible. T and use it to the removal of the dye form methylene blue by the adsorption. This natural waste belongs to a range of abundant and economical lignosilulosic products that can compete with conventional materials: carbon, silica, alumina, etc.

The physico-chemical properties of date palm leaves and the effect of different parameters on the adsorption process, namely pH, contact time, initial concentration and temperature were studied. When adsorption tests under specific laboratory conditions revealed 92.78% dye removal in a contact time of 90 minutes. A study of the effect of temperature showed that the adsorption was physical and endothermic, and the adsorption experiments were identical to the Freundlich model and the pseudo second.

Key words: Adsorption, Methylene blue, Date palm, Kinetics, Isotherms