

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

Thème :

Etude de traitement et de caractérisation des adsorbants naturels et
essais de rétention des polluants organique et inorganique.

Présenté par :

M. HAMMAD Karim

Et

M. SALHI Abdessamie

Sous la direction du Professeur ABDELMALEK CHERGUI

Présenté et soutenus publiquement le 23/06/2016

Composition du jury :

Président :	M. R. KERBACHI	Professeur à l'ENP
Promoteurs :	M. A. CHERGUI	Professeur à l'ENP
	Mme. W. GHILOUBI	Expert a L'INCC
	Mme. S. KHENCHELAOUI	Doctorante à l'ENP
Examineur :	M. H. BALOUL	MAA à l'Université Boumerdes

ENP 2016

DEDICACE

Aux deux êtres qui me sont les plus chers au monde, mes parents, ma mère qui m'a toujours soutenue,
et mon père qui a tout fait pour que je ne manque de rien, Que Dieu vous protège

A mes frères et sœurs

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENT

Nous rendons grâce à Dieu, miséricordieux de nous avoir soutenu et donné la volonté, la persévérance et l'obstination pour réaliser ce travail. Nous exprimons nos profonds remerciements à notre encadreur, le monsieur CHERGUI Abdelmalek, maître de conférences à l'Ecole National Polytechnique, pour l'aide qu'il nous a apportée, pour sa patience, sa confiance, son encouragement, et son œil critique qui nous a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections de notre mémoire, nous le remercions vivement.

On tient à remercier notre Co-promotrice Madame GHILLOUBI Wassila, expert à l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie, pour son soutien technique et moral, si précieux, sa disponibilité et ses qualités scientifiques dont on a pu profiter. On la remercie aussi pour nous avoir accueillies au sein de son équipe, pour la confiance qu'elle nous a témoignée et pour avoir mis à notre disposition des moyens performants pour réaliser notre travail.

On tient à remercier notre Co-promotrice Madame KHENCHELAOUI SAABRINA Doctorante à l'ENP pour son aide et pour ses conseils.

Il serait inconcevable d'oublier tout l'enseignement que nous ont transmis les professeurs de notre école à leur tête Monsieur KHERBACHI Rabah, professeur l'Ecole National Polytechnique, qui nous fait l'honneur de présider ce jury. Nous tenons à remercier vivement Monsieur H. BALOUL, doctorant l'école national polytechnique pour avoir accepté de consacrer de son temps pour examiner ce travail.

Nos remerciements vont à tous les membres du Laboratoire de Toxicologie de l'Institut National de Criminalistique et Criminologie de la Gendarmerie Nationale (INCC) de Bouchaoui tout particulièrement, Monsieur BOUMRAH Yacine, Monsieur HEROUACH Ahmed, Monsieur BOUCHAMA Sami, monsieur BELHADJ Redouan et tout le personnel de l'INCC pour leur soutien et la bonne ambiance partagée.

Enfin, une pensée concerne bien évidemment tous nos proches, nos amis et en particulier, nos parents, nos frères et sœurs et toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce projet.

Merci à tous

ملخص:

يندرج هذا العمل في المساهمة لتثمين نفايات الزراعة الصلبة (نوى التمر) لغرض استعمالها في معالجة المياه الملوثة وبالأخص النفايات السائلة الناجمة عن الصناعة. تم اختبار نوى أربع فصائل من التمر كمادة مازة لأيونات النحاس (II) Cu و أزرق الميثيلين على الشكل الأصلي، والمتعامل مع الصودا والموجات فوق الصوتية. بعد التشخيص الفيزيائي والكيميائي للمواد المازة، أجريت تجارب الإمتزاز في النظام الغير مستمر. حركية الإمتزاز تتبع نموذج شبه ثنائي الرتبة.

الكلمات المفتاحية: الإمتزاز؛ أزرق الميثيلين؛ أيونات النحاس (II)؛ نوى التمر

Abstract:

This work is a contribution to the valorization of an Agricultural Solid Waste (the date stones) in the treatment of wastewater, particularly in industrial effluents and surface treatment. The date stones of four varieties were tested as adsorbents of copper (II) and methylene blue. After a physicochemical characterization of the adsorbents, adsorption experiments in batch were studied. In batch system, the adsorption kinetics obeys the second pseudo-order model.

Keywords: Adsorption; Methylene blue; copper (II) ions; date stones.

Résumé :

Ce travail est une contribution à la valorisation d'un déchet solide provenant de l'agriculture (les noyaux de dattes) dans le traitement des eaux usées, particulièrement dans les effluents industriels. Les noyaux de quatre variétés de dattes ont été testés comme adsorbants du cuivre (II) et du bleu de méthylène sous leurs formes natifs, traités par la soude et par ultrasons. Après une caractérisation physico-chimique des adsorbants, des expériences d'adsorption en batch ont été réalisées. En système batch, la cinétique d'adsorption obéit au modèle de pseudo second ordre.

Mots clés : Adsorption ; Bleu de Méthylène ; Ions Cu(II) ; Noyaux de dattes.

Sommaire :

Liste des tableaux	08
Liste des figures	09
Liste des abréviations	11
Liste des symboles	12
Introduction générale	15
1 Chapitre 1 : Généralités sur l'adsorption :	16
1.1 Définition de l'adsorption	16
1.2 Adsorbants :	16
1.3 Types d'adsorption	16
1.3.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)	16
1.3.2 Adsorption physique (ou physisorption)	16
1.4 Comparaison entre les deux types d'adsorption	17
1.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	17
1.5.1 La température	17
1.5.2 <i>Nature de l'adsorbant</i>	17
1.5.3 Type d'adsorbant	18
1.5.4 Nature de l'adsorbat	18
1.5.5 Nature du milieu dont le produit devra être adsorbé	18
1.6 Description du mécanisme d'adsorption	18
1.7 Les isothermes d'adsorption	19
1.7.1 Classifications des isothermes d'adsorption :	19
1.7.2 Modélisation des isothermes	20
1.7.3 ISOTHERME DE LANGMUIR	21
1.7.4 Modèle de Freundlich	21
1.7.5 Modélisation de la cinétique de l'adsorption	22
2 Généralités sur le palmier dattier	25
2.1 Introduction	25
2.2 Classification botanique	25
2.3 Morphologie	26
2.4 Ecologie	26
2.4.1 Les exigences écologiques :	26
2.4.2 Les exigences édaphiques	27
2.4.3 Les exigences hydriques	27
2.5 Les noyaux de dattes	27

2.5.1	Définition	27
2.5.2	Caractéristiques morphologiques des dattes :	28
2.5.3	Formation et maturation de la datte :	28
2.5.4	Les principales variétés de dattes étudiées	29
2.5.5	Valorisation des sous-produits de Datte :	31
3	Généralités sue les métaux lourds et les colorants :	36
3.1	Les métaux lourds	36
3.1.1	Définition des métaux lourds	36
3.1.2	Propriétés physico-chimiques des métaux lourds	36
3.1.3	Toxicité des métaux lourds	36
3.2	Le cuivre	37
3.2.1	Généralités et sources	37
3.2.2	Impact de cuivre sur la santé humaine	37
3.2.3	L'impact du cuivre sur l'environnement	38
3.3	Les colorants :	38
3.3.1	Origine des colorants	38
3.3.2	Classification des colorants :	38
4	Matériel et Méthodes	44
4.1	Introduction	44
4.2	Variétés de l'adsorbant	44
4.3	Produits Chimiques :	44
4.4	Matériel utilisé :	44
4.5	Protocoles expérimentaux :	45
4.5.1	Préparation des adsorbants (Poudre de noyaux de dattes) :	45
4.5.2	Activation des noyaux de dattes :	45
4.5.3	Test d'adsorption de BM et Cu ²⁺ en batch :	46
4.6	CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	48
4.6.2	Mesure de capacité d'adsorption des ions cuivreux par SAA :	50
4.6.3	Observation de la surface par le Microscopie électronique à balayage	52
4.6.4	Spectroscopie infrarouge :	53
4.6.5	Méthode d'analyse par diffraction des rayons X :	54
5	Résultats et discussion :	57
5.1	Introduction :	57
5.2	Caractérisation des adsorbants :	57
5.2.1	Etude Comparatif des résultats obtenus par les analyses FT-IR et MEB avant et après traitement de l'adsorbant :	57

5.3	Essai d'adsorption du Cu^{2+} et BM :	64
5.3.1	Cas des ions Cu^{2+} :	64
5.3.2	Cas du Bleu de méthylène :	68
5.3.3	Analyse de la structure des matériaux utilisés avant après adsorption	72
5.4	Comparaisons avec quelques travaux sur l'adsorption de bleu de méthylène et le cuivre :	80
	Conlusion generale	82
	Referances	84
	Annexe	92

Liste des tableaux :

Tableau 1- 1 Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [5]	17
Tableau 2- 1 Stades d'évolution de la datte [35].	29
Tableau 2- 2 Caractéristiques chimiques de Deglet-Nour	30
Tableau 2- 3 Caractéristiques chimiques de Degla-Baida	30
Tableau 2- 4 caractéristiques chimiques de Ghars [38]	30
Tableau 2- 5 Caractéristiques chimiques de Mech-degla [38] :	31
Tableau 2- 6 Caractéristiques chimiques des noyaux de dattes [42] :	32
Tableau 3- 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [70] :	39
Tableau 3- 2 Principales caractéristique physico-chimique du Bleu de Méthylène [78].	41
Tableau 4- 1: Les produits chimiques utilisés dans nos expériences	44
Tableau 4- 2 liste des équipements utilisés	44
Tableau 4- 3 Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du pH.....	46
Tableau 4- 4 Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact.	47
Tableau 4- 5 Conditions opératoires à l'étude de l'influence de la concentration initiale du polluant	48
Tableau 4- 6 Les conditions opératoires pour préparer la gamme d'étalonnage de bleu de méthylène	50
Tableau 4- 7 conditions opératoires pour la préparation de la gamme d'étalonnage de cuivre :	52
Tableau 5- 1 Les bandes d'absorption Infrarouge et les groupements correspondants possibles pour les quatre variétés de noyaux de dattes	58
Tableau 5- 2 Vibrations des liaisons ainsi que les groupements fonctionnels correspondants :	59
Tableau 5- 3 Les principaux groupements des pics donnés par toutes les variétés en basant sur la littérature.	75
Tableau 5- 4 Paramètres des modèles pseudo premier ordre et de pseudo second ordre	78
Tableau 5- 5 Paramètres de modèles pseudo premier ordre et de pseudo second ordre	80
Tableau 5- 6 Etudes portant sur l'adsorption de Cu(II) sur les différents adsorbants.....	80
Tableau 5- 7 Etudes portant sur l'adsorption de BM sur les différents adsorbants.	81

Liste des figures

Figure 1- 1 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [11].	19
Figure 1- 2 Classes des isothermes d'après Gilles et Coll.	20
Figure 2- 1 Palmier dattier	25
Figure 2- 2 Fruit et graine du dattier [31].	28
Figure 3- 1 exemple de colorant Azoïque	39
Figure 3- 2 exemple de colorant triphénylméthane.	39
Figure 3- 3 Exemple de colorant indigoïde.	40
Figure 3- 4 Exemple de colorant xanthène.	40
Figure 3- 5 Exemple de colorant phtalocyanine.	40
Figure 3- 6 Exemple de colorant nitré.	41
Figure 4- 1 Schéma d'une cellule d'absorption.	49
Figure 4- 2 Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène	50
Figure 4- 3 Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique [90].	51
Figure 4- 4 Courbe d'étalonnage de cuivre	52
Figure 4- 5 Les compartiment et le principe de fonctionnement de MEB	53
Figure 5- 1 les spectres IR des adsorbants des quatre variétés de dattes à l'état natif	57
Figure 5- 2 Spectres IR de des adsorbants DN(a),GH(b), DB(c) et MD (d) avant et après activation	58
Figure 5- 3 Images données par le MEB des DN, GH, MD et DB à l'état natif et traité	63
Figure 5- 4 Diffractogrammes donnée par DRX de l'adsorbant DN avant et après traitement chimique par NaOH	63
Figure 5- 5 Influence du pH initial sur la capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} sur les quatre adsorbants	64
Figure 5- 6 Influence du temps de contact sur l'adsorption des ions Cu^{2+}	65
Figure 5- 7 Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} pour les quatre variétés non traitées à pH égal à 5.	66
Figure 5- 8 Influence de la concentration initiale des ions Cu^{2+} sur la capacité d'adsorption pour pour l'adsorbant Deglat-Nour à pH égal à 5.	67
Figure 5- 9 Influence du pH initial sur la capacité d'adsorption du Bleu de méthylène sur la variété DN	68
Figure 5- 10 Influence du temps de contact sur l'adsorption du Bleu de méthylène à pH 6	69
Figure 5- 11 Influence de la concentration initiale du Bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption pour la variété DN à pH 6	70
Figure 5- 12 Influence de la concentration à l'équilibre du Bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption pour la variété DN à pH 6	70
Figure 5- 13 Taux d'élimination du BM par les adsorbants DN natif, DN-US et DN-NaOH pour une concentration initiale de 500 mgL^{-1} et à pH 6.	71
Figure 5- 14 Taux d'adsorption du Bleu de méthylène sur les adsorbants issus des quatre variétés de noyaux de dattes ($\text{Co}=500 \text{ mgL}^{-1}$, pH 6)	72

Figure 5- 15 Spectres DRX de l'adsorbant DN-NaOH avant et après adsorption par BM et par Cu ²⁺	73
Figure 5- 16 Spectres IR de des adsorbants DN-Natif avant et après adsorption	74
Figure 5- 17 Spectres IR de des adsorbants DN-NaOH avant et après adsorption	74
Figure 5- 18 Spectres IR de des adsorbants DN-US avant et après adsorption.....	74
Figure 5- 19 Images données par le MEB des adsorbant DN-Natif, DN-NaOH, DN US avant et après adsorption	76
Figure 5- 20 Model pseudo premier ordre $\text{Log}(q_e - q_t) = f(t)$	77
Figure 5- 21 Model pseudo second ordre $t/q = f(t)$	78
Figure 5- 22 Model pseudo premier ordre $\text{Log}(q_e - q_t) = f(t)$	79
Figure 5- 23 Model pseudo second ordre $t/q = f(t)$	79

Liste des abréviations

IUPAC : L'Union internationale de chimie pure et appliquée

DN : Deglet-Nour

DN-Natif : adsorbant issue de la variété Deglet-Nour non traité

DN-US : adsorbant issue de la variété Deglet-Nour traité par ultrason

DN-NaOH : adsorbant issue de la variété Deglet-Nour traité avec la soude

DB : Degla-Beida

DB-Natif : adsorbant issue de la variété Degla-Beida non traité

DB-US : adsorbant issue de la variété Degla-Beida traité par ultrason

DB-NaOH : adsorbant issue de la variété Degla-Beida traité avec la soude

MD : Mech-Degla

MD-Natif : adsorbant issue de la variété Mech-Degla non traité

MD-US : adsorbant issue de la variété Mech-Degla traité par ultrason

MD-NaOH : adsorbant issue de la variété Mech-Degla traité par la soude

GH : GHARS

GH-Natif : adsorbant issue de la variété GHARS traité non traité

GH-US : adsorbant issue de la variété GHARS traité par ultrason

GH-NaOH : adsorbant issue de la variété GHARS traité par la soude

SAA : Spectrométrie d'absorption atomique

MEB : microscope électronique à balayage

FTIR : infrarouge à transformée de Fourier

DRX : diffractométrie des rayons X

Liste des symboles

b : constante de Langmuir (constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant),

C : concentration de soluté en solution au temps t (mgL^{-1}),

C₀ : concentration initiale du métal en solution (mgL^{-1}),

K₁ : constante de vitesse d'adsorption (s^{-1}), Si la cinétique est d'ordre 1,

K₂ : constante de vitesse d'adsorption ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), Si la cinétique est d'ordre 2,

K : constante de Freundlich, associée à la capacité d'adsorption ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$),

n : constante de Freundlich, associée à l'affinité de l'adsorption,

q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$),

q_e : capacité d'adsorption ultime ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$),

q_m : capacité maximale d'adsorption ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$),

t : temps (min),

m : masse de l'adsorbant (g),

g : gramme,

min : minute,

mg : milli gramme,

L : litre.

V : volume de l'échantillon (L).

X : masse de soluté adsorbée (mg).

Introduction générale

A l'heure actuelle, Les problèmes de pollution prennent de plus en plus d'ampleurs alarmantes et ce suite au rythme spectaculaire des activités industrielles qui génèrent des quantités immenses des polluants organique et inorganique. Les inquiétudes s'intensifient de jour en jour, surtout en termes de contamination des ressources en eau potable.

Les principaux polluants inorganiques sont les métaux lourds qui sont des espèces hautement toxiques, ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes et ils sont difficiles à éliminer par le corps humain ce qui cause des maladies incurables.

De son côté, l'industrie textile génère des eaux résiduaires chargées de nombreux micropolluants organiques, notamment certains détergents et colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants.

Le traitement des eaux fait appel à un ensemble de techniques variées et complexes que les usines d'épuration ont de plus en plus de difficultés à maîtriser à des coûts raisonnables. Il est donc particulièrement judicieux de mettre au point un procédé économique pour effectuer la dépollution des eaux industrielles chargées en divers polluants.

Les recherches se sont donc orientées vers des procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs...) et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts.

Notre travail présente un double aspect environnemental, d'une part la valorisation de quatre variétés de noyaux de dattes (Deglet-Nour, Degla-Baida, ghars, Mech-Degla) provenant du sud Algérien, et d'autre part, l'étude de l'efficacité adsorbante de ses matériaux sous leurs états natifs et/ou traités, à l'adsorption des polluants organiques et inorganiques en vue de dépollution des eaux usées industrielles et domestiques.

Pour cela, nous avons structuré notre travail en cinq chapitres :

- Dans le chapitre 1 quelques notions de base sont données sur l'adsorption.
- Des généralités sur les palmiers dattiers, les dattes, ainsi que les différentes méthodes de valorisation des noyaux de datte sont traités en chapitre 2.
- Le chapitre 3 donne des généralités sur la pollution organique et inorganique et leur impact sur l'environnement et la santé humaine.

- Le matériel et les méthodes utilisés pour la réalisation des différentes expériences ainsi que les principes de fonctionnement de chaque technique de caractérisation utilisé sont décrits dans le chapitre 4.
- Les résultats expérimentaux obtenus accompagnés d'interprétation et de discussion sont présentés en chapitre 5.

Ce travail se termine par une conclusion générale et perspective.

Chapitre 1

Généralités sur l'adsorption

1 Chapitre 1 : Généralités sur l'adsorption :

1.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption [1].

1.2 Adsorbants :

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso-poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) [1].

1.3 Types d'adsorption

1.3.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat 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. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [2]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol [3].

1.3.2 Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [2]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [4]. La physisorption est rapide et réversible.

1.4 Comparaison entre les deux types d'adsorption

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. L'ensemble de ces critères est regroupé dans le Tableau 1-1.

Tableau 1- 1 Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [5]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals ou liaison hydrogène	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparé à la Température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température D'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile (voir impossible)
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 20 kcal/mole	Comprise entre 20 et 200
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et Monocouches	Formation en monocouche

1.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

1.5.1 La température

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les adsorptions sont dans leurs grandes majorités des processus exothermiques.

La physiosorption est toujours exothermique, la chimiosorption est usuellement exothermique. Cependant, il est possible de rencontrer des processus de chimiosorption endothermique [6].

1.5.2 Nature de l'adsorbant

En règle générale, les solides polaires tels que l'alumine et le silicate adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Les solides non polaires, tels que le charbon, adsorbent de préférence des substances non polaires [7,8].

1.5.3 Type d'adsorbant

Le type d'adsorbant est caractérisé par :

- Le volume total des pores ;
- La distribution de la grandeur des pores ;
- La surface développée du matériau [7,9].

1.5.4 Nature de l'adsorbat

Il est caractérisé par [7,9] :

- Sa polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire ;
- Son poids moléculaire ;
- Sa taille moléculaire.

1.5.5 Nature du milieu dont le produit devra être adsorbé

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante [10].

1.6 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure 1-1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

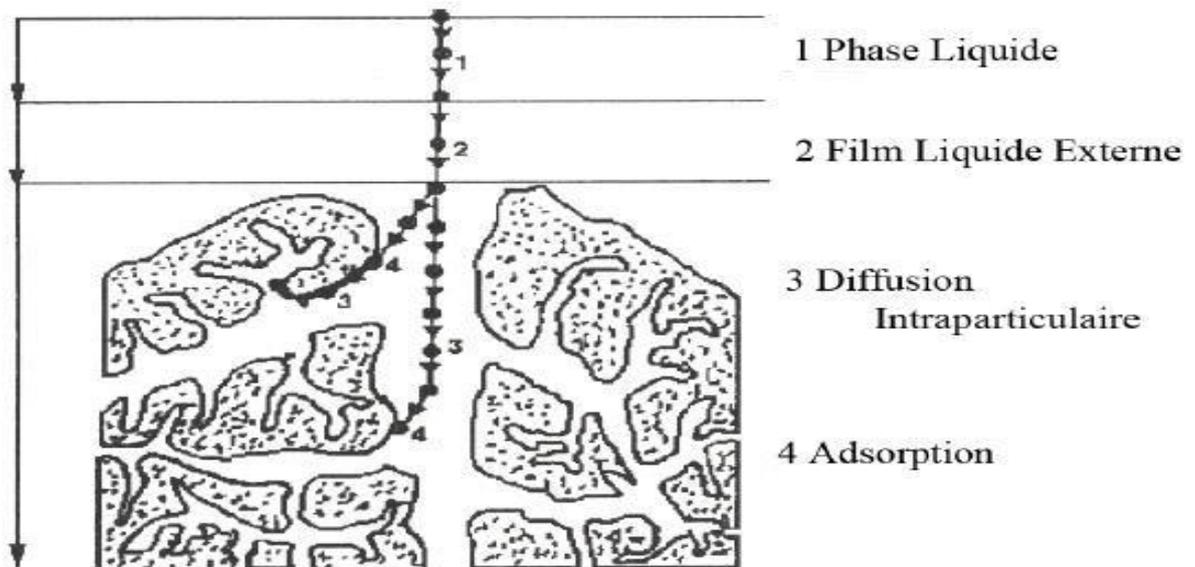


Figure 1- 1 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [11].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

1.7 Les isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

1.7.1 Classifications des isothermes d'adsorption :

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées en quatre principales classes et qui sont (Figure 1-2) [12] :

- **Les courbes de type S (Sigmoïde)** : S'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

- **Les isothermes de type L (dite Langmuir)** : Sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- **Les isothermes de type H (haute affinité)** : S'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du Soluté.
- **Les isothermes de type C (Partition constante)** : Sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [13]

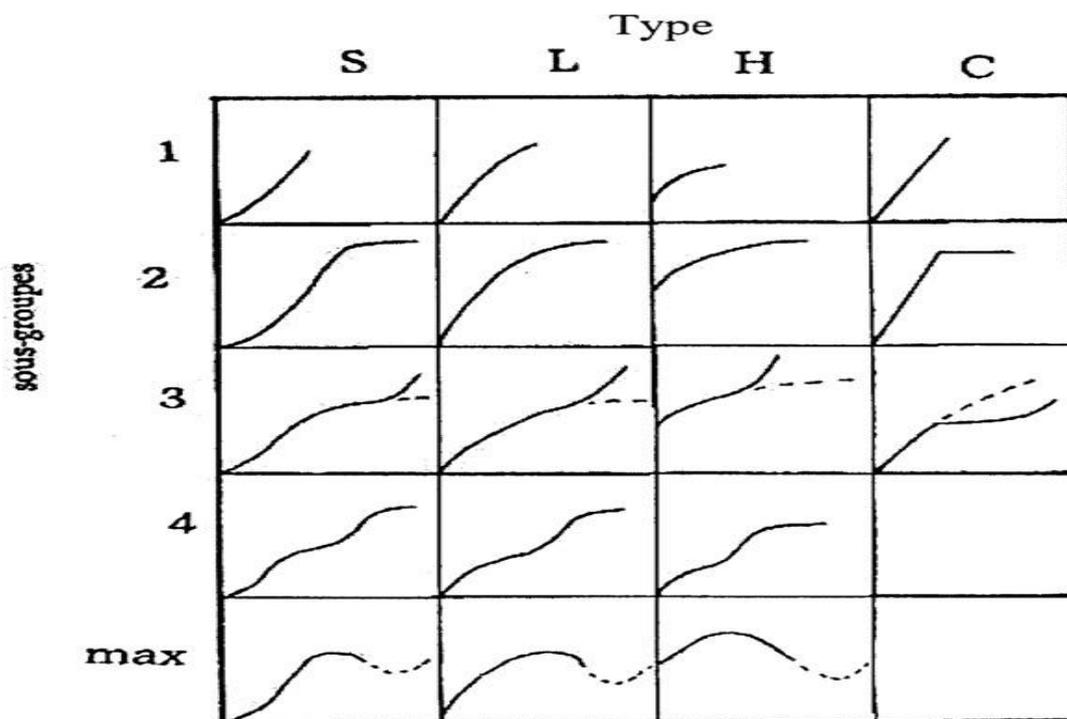


Figure 1- 2 Classes des isothermes d'après Gilles et Coll.

1.7.2 Modélisation des isothermes

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbée (par unité de masse d'adsorbant) et la concentration en solution. Une telle courbe est obtenue à partir des résultats d'essais effectués au laboratoire, à une température constante.

La quantité de soluté adsorbé est calculée selon la relation (1-1) [14] :

$$q_e = X/m = (C_0 - C_e) V/m \quad (1-1)$$

C_0 : concentration initiale de la solution (mg L^{-1}).

C_e : concentration à l'équilibre (mg L^{-1}).

V : volume de l'échantillon (L).

X : masse de soluté adsorbée (mg).

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

Une isotherme est une courbe qui représente la variation de (X/m) en fonction de C_e .

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter cet équilibre d'adsorption nous citons en l'occurrence : le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir.

1.7.3 ISOTHERME DE LANGMUIR

L'isotherme de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes [9] :

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber.
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques.
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche.
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans ce cas d'adsorption en monocouche, l'équation (1-2) de Langmuir à l'équilibre s'écrit :

$$q_e = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e} \quad (1-2)$$

C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg L^{-1})

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg g^{-1})

b : paramètre de Langmuir.

q_m : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg g^{-1})

L'équation (1-2) est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1-3)$$

En traçant la droite $C_e/(X/m) = f(C_e)$ on détermine la valeur de la capacité maximum de la monocouche [15].

1.7.4 Modèle de Freundlich

Ce modèle développé pour l'adsorption de gaz et adapté aux liquides, en remplaçant la pression partielle par la concentration.

La relation de Freundlich a été largement utilisée pour les synthèses hétérogènes et en particulier pour décrire les phénomènes d'adsorption de composés organiques sur le charbon actif.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, repose sur l'équation (1-4) empirique suivante [14] :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (1-4)$$

K_f et n : sont des constantes de Freundlich caractéristiques d'un système et des conditions opératoires donnés.

K_f : Caractérise le pouvoir adsorbant.

$1/n$: Affinité du soluté pour l'adsorbant.

La valeur de (n) décrit la nature de l'adsorption :

- Lorsque $0,1 < n < 1$, l'adsorption est favorable.
- Lorsque $n \gg 1$, l'adsorption est plus importante.
- Lorsque $n=1$, il y'aurait une répartition constante du soluté entre l'adsorbant et la phase liquide.
- Lorsque $n=0$, l'adsorption est irréversible.

Les constantes, déterminées en test batch, sont affectées par de nombreux facteurs comme les propriétés du matériau, le pH et la température de la solution.

L'équation (1-4) de Freundlich est linéarisable de la manière suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1-5)$$

En portant $\ln (q_e)$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_f$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_f et n .

1.7.5 Modélisation de la cinétique de l'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas de figure peuvent se présenter :

1. Le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection - dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre.
- Sur la diffusion : la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

Nous présentons ci-dessous quelques modèles de cinétique d'adsorption [16].

1.7.5.1 *Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre*

Il a été supposé que dans ce modèle 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 déduit à partir du modèle établi par Lagergreen.

La loi de vitesse (1-6) s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1-6)$$

- q_t : est la quantité de soluté adsorbé au temps t .
- q_e : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre.
- k_1 : une constante cinétique. Après intégration on obtient l'équation.

Après intégration on obtient l'équation (1-7) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1-7)$$

1.7.5.2 *Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre*

L'équation du pseudo second ordre (1-8) 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.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1-8)$$

- q_t : est la quantité de soluté adsorbé au temps t (mgg^{-1}).
- q_e : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mgg^{-1}).
- k_2 : une constante cinétique.

Après intégration on obtient l'équation (1-9) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1-9)$$

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second ordre taux k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t [17].

Chapitre 2

Généralités sur le palmier dattier

2 Généralités sur le palmier dattier

2.1 Introduction

Le palmier dattier : *Phoenix dactylifera* L., provient du mot « Phoenix » qui signifie dattier chez les phéniciens, et *dactylifera* dérivé du terme grec «dactulos» signifiant doigt, allusion faite à la forme du fruit [18].



Figure 2- 1 Palmier dattier

Le dattier est un arbre probablement originaire du golfe persique, cultivé dans les régions chaudes et humides. C'est une espèce dioïque, monocotylédone arborescente, appartenant à une grande famille d'arbres à palmes et produit des dattes [19].

2.2 Classification botanique

La place du palmier dattier dans le règne végétal est rappelée ci-dessous [20] :

- **Groupe** : Spadiciflores
- **Ordre** : Palmale
- **Famille** : Palmacées
- **Sous famille** : Coryphoïdées

- **Tribu** : Phoenicées
- **Genre** : Phoenix
- **Espèce** : Dactylifera L.

Le genre Phoenix comporte au moins douze espèces, la plus connue est le dactylifera, dont les fruits "dattes" font l'objet d'un commerce international important [21].

2.3 Morphologie

C'est un grand palmier de 20 à 30 m de haut et de 30 à 90cm (selon les variétés) de largeur, au tronc cylindrique (le stipe), portant une couronne de feuilles, les feuilles sont pennées divisées et longues de 4 à 7 m. L'espèce est dioïque et porte des inflorescences mâles ou femelles, les fleurs femelles aux trois carpelles sont indépendantes, dont une seule se développe pour former la datte (le fruit) [22].

2.4 Ecologie

Le palmier dattier est cultivé comme arbre fruitier dans les régions chaudes arides et semi-arides. Cet arbre peut s'adapter à de nombreuses conditions grâce à sa grande variabilité [23].

Le dattier est une espèce thermophile, il exige un climat chaud, sec et ensoleillé. C'est un arbre qui s'adapte à tous les sols. Il est sensible à l'humidité pendant la période de pollinisation et au cours de la maturation [24].

2.4.1 Les exigences écologiques :

2.4.1.1 Les exigences climatiques :

- **La température :**

Le palmier dattier est une espèce thermophile. Son activité végétative se manifeste à partir de 7 à 10°C selon les individus, les cultivars et les conditions climatiques. Elle atteint son maximum de développement vers 32°C et commence à décroître à partir de 38°C. La floraison se produit après une période fraîche ou froide [25].

- **La lumière :**

Le dattier est une espèce héliophile. Il est cultivé dans les régions à forte luminosité. L'action de la lumière favorise la photosynthèse et la maturation des dattes. Il faut éviter les densités trop fortes qui favorisent l'émission des rejets plutôt que la maturation des dattes [26].

- **L'humidité de l'air**

Les faibles humidités de l'air stoppent l'opération de fécondation et provoque le dessèchement des dattes au stade de maturité, au contraire les fortes humidités provoquent des pourritures des inflorescences et des dattes, respectivement au printemps et à l'automne. Donc le dattier est

sensible à l'humidité de l'air [27]. Les meilleures dattes sont récoltées dans les régions où l'humidité de l'air est moyennement faible (40%) [28].

- **Le vent**

Les vents ont une action mécanique et un pouvoir desséchant. Ils augmentent la transpiration du palmier, entraîne la brûlure des jeunes pousses et le dessèchement des dattes. Les vents ont aussi une action sur la propagation de quelques prédateurs des palmiers dattiers comme l'Ectomyeloiscératoniae [29].

2.4.2 Les exigences édaphiques

Le palmier dattier s'accommode aux sols de formation désertique et subdésertique très divers, qui constitue les terres cultivables de ces régions. Il croit plus rapidement en sol léger qu'en sol lourd, où il entre en production plus précocement. Il exige un sol neutre, profond, bien drainé et assez riche, ou susceptible d'être fertilisés [27].

2.4.3 Les exigences hydriques

Bien que le palmier dattier est cultivé dans les régions les plus chaudes et plus sèches du globe, il est toujours localisé aux endroits où les ressources hydriques du sol sont suffisant pour subvenir assez aux besoins des racines. Les besoins du palmier en eau dépendent de la nature de sol, des variétés ainsi que du bioclimat. La période des grands besoins en eau du palmier se situe de la nouaison à la formation du noyau de fruit [29].

2.5 Les noyaux de dattes

2.5.1 Définition

La datte est une baie, de forme généralement allongée, leurs dimensions sont très variables de 1,5 à 8 cm de longueur et d'un poids de 2 à 20 g. Leur couleur va du blanc jaunâtre au sombre très foncé presque noir, en passant par les ambres, rouges et bruns. La datte contient une seule graine dite "noyau" et sa partie comestible, est dite "chair" ou "pulpe" (figure 2-2). Elle se compose de :

- ❖ Partie comestible, représentée par le mésocarpe dont la consistance peut être selon les variétés, le climat ainsi que la période de maturation :
 - Molle : le mésocarpe est très humidifié avec peu de saccharose (31% d'eau).
 - Demi molle : telle que la Deglet Nour (18% d'eau).
 - Sèche : telle que la Degla Beida, Hamraia et la Mech Degla (12% d'eau).
- ❖ Partie non comestible, formée par la graine ou le noyau, ayant une consistance dure. Le noyau représente 10 % à 30 % du poids de la datte [30].

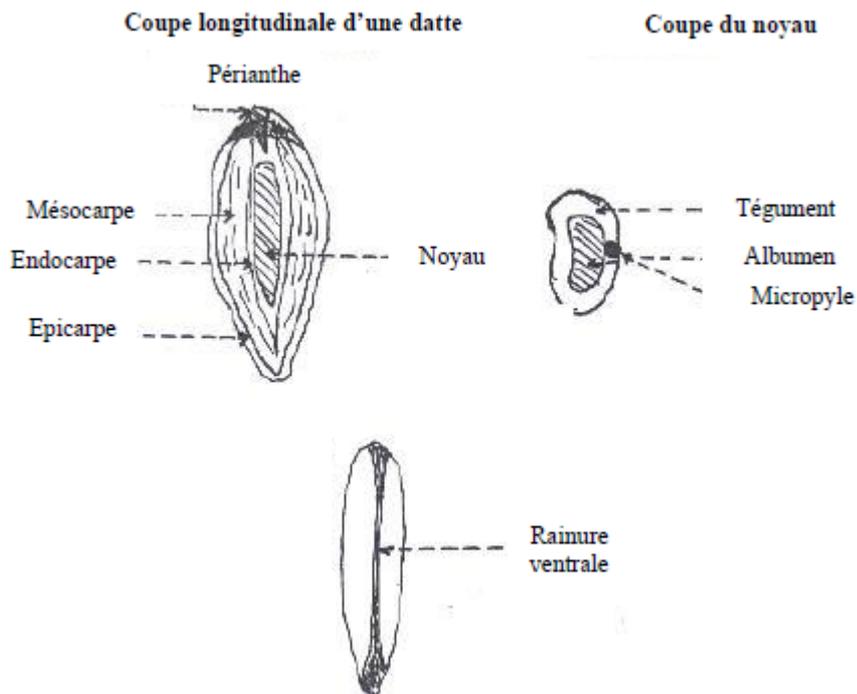


Figure 2- 2 Fruit et graine du dattier [31].

2.5.2 Caractéristiques morphologiques des dattes :

La datte est constituée d'une partie charnue (la chaire) et d'un noyau. Les dattes des cultivars présentent des caractéristiques morphologiques différentes. Les dattes se varient selon la couleur, la forme et le goût. Une datte est dite de qualité physiologique acceptable, quand elle présente [32] :

- Aucune anomalie et aucun endommagement.
- Un poids supérieur ou égal à 6 g.
- Un poids en pulpe supérieur ou égale à 5 g.
- Une longueur supérieure ou égale à 3,5 cm.

2.5.3 Formation et maturation de la datte :

Les fleurs fécondées, à la nouaison, donnent un fruit qui évolue en taille, en consistance et en couleur jusqu'à la récolte [33].

Concernant ces stades de développement, de nombreux auteurs ont adapté la terminologie utilisée en Irak. Les différents stades peuvent être définis comme suit [34] :

- ❖ **Hababouk:** Ce stade commence juste après la fécondation et dure environ cinq semaines. A ce stade, le fruit est entièrement recouvert par le péricarpe et se caractérise par une croissance lente.

- ❖ **Kimiri:** Il se caractérise par la couleur verte, un grossissement rapide du fruit, une augmentation de la concentration en tanins et en amidon, une légère augmentation des sucres totaux et de la matière sèche. Ce stade dure neuf à quatorze semaines.
- ❖ **Khalal:** Au cours de ce stade, la couleur du fruit passe du vert au jaune clair, puis vire au jaune, au rose ou rouge selon les variétés. Cette phase est marquée par une augmentation rapide de la teneur en sucres totaux, de l'acidité active, par contre la teneur en eau diminue. Elle dure trois à cinq semaines.
- ❖ **Routab:** La couleur jaune ou rouge du stade khalal passe au foncée ou au noir. Certaines variétés deviennent verdâtres comme le khadraoui (Irak) et la Bouskri (Maroc). Ce stade se caractérise par :
 - La perte de la turgescence du fruit suite à la diminution de la teneur en eau.
 - L'insolubilisation des tanins qui se fixent sous l'épicarpe du fruit.
 - L'augmentation de la teneur en monosaccharides.
- ❖ **Tamr :** C'est le stade final de la maturation de la datte. Le fruit perd beaucoup d'eau, ce qui donne un rapport sucre/eau élevé.

Le **Tableau 2-1** présente les stades d'évolution de la datte et les appellations utilisées en Afrique du Nord et en Irak.

Tableau 2- 1 Stades d'évolution de la datte [35].

Pays	Stade de développement de la datte				
	I	II	III	IV	V
Irak	Hababouk	Kimiri	Khalal	Routab	Tamr
Algérie	Loulou	Khalal	Bser	Martouba	Tamr
Libye		Gamag	Bser	Routab	Tamr
Mauritanie	Zeï	Tafejena	Enguei	Blah	Tamr

2.5.4 Les principales variétés de dattes étudiées

Les variétés de dattes sont très nombreuses, seulement quelques-unes ont une importance commerciale. Elles se différencient par la saveur, la consistance, la forme, la couleur, le poids et les dimensions [36].

En Algérie, il existe plus de 940 cultivars de dattes [37], les principales variétés cultivées sont :

2.5.4.1 Deglet-Nour :

Deglet-Nour ou Doigts de lumière est la plus abondante des cultivars des oasis du Sud-est Algérien. De forme ovoïde, au stade 'Bser' la datte est de couleur rouge et variable au 'Tmar'. De consistance demi-molle à sèche. Sa maturation parvient aux mois d'octobre à novembre. La récolte se fait au mois de Novembre et on peut l'utiliser fraîche, conservée ou pilée. D'appréciation excellente, avec un goût exquis, leur commercialisation est très importante (la plus commercialisée des dattes) [38]. Le tableau 2-2 donne les caractéristiques chimiques de Deglet-Nour.

Tableau 2- 2 Caractéristiques chimiques de Deglet-Nour

Eau (%)	Sucre réducteurs % MS	Saccharose /MS	Sucre totaux % MS
25.52	22.81	46.11	71.37

2.5.4.2 Degla-Baida :

Le sens du nom c'est la datte blanche. Cultivar abondant dans les palmeraies du Sud-est Algérien, non consommée et utilisée en confiserie. Mode de conservation en sacs d'appréciation excellente et commercialisé surtout au sud du Sahara et le Sahel [38].

Le tableau 2-3 donne les caractéristiques chimiques de Degla-Baida.

Tableau 2- 3 Caractéristiques chimiques de Degla-Baida

Eau (%)	Sucre réducteurs % MS	Saccharose /MS	Sucre totaux % MS
13.3	42	4.34	85.28

2.5.4.3 Ghars

Ghars est une datte pâteuse et collante, de forme cylindrique, au stade «Bser» la datte est de couleurs jaune, et marron ou ambrée au stade «Tmar». De consistance molle à demi-molle, le poids de 20 fruits est de 94 à 340 g. Elle parvient à maturation vers Août-Septembre. La récolte se fait au mois de Septembre et on peut l'utiliser fraîche et en confiserie ou conservée écrasée puis pilée dans des sacs. Elle est d'une appréciation excellente avec une commercialisation importante [38].

Le tableau 2-4 donne les caractéristiques chimiques de Ghars.

Tableau 2- 4 caractéristiques chimiques de Ghars [38]

Eau (%)	Sucre réducteurs % MS	Saccharose /MS	Sucre totaux % MS
13.00	42	30.36	74

2.5.4.4 Mech-Degla :

La plus populaire des dattes sèches pour ses qualités gustatives et facilité de conservation.

La datte est de forme sub-cylindrique, légèrement rétrécie à son extrémité : Elle est de taille moyenne : 3, 5*1,8cm et d'un poids de 6, 5g. Elle est du couleur plutôt beige claire teintée d'un marron peu prononcé [38].

Le tableau 2-5 donne les caractéristiques chimiques de Mech-degla.

Tableau 2- 5 Caractéristiques chimiques de Mech-degla [38] :

Eau (%)	Sucre réducteurs % MS	Saccharose /MS	Sucre totaux % MS
23	20.00	51.40	80.07

2.5.5 Valorisation des sous-produits de Datte :

2.5.5.1 Valorisation des déchets de datte :

Les déchets de datte sont riches en matière organique et peuvent être recyclés et transformés par des procédés technologique ou biotechnologique qui constituent une solution de choix pour remédier aux problèmes de pollution [9]. Les dattes de rebut, offrent une large gamme de sous-produits exploités par la population saharienne, à savoir [39] :

- Vinaigre, alcool et levures, par fermentation microbiologiques des dattes communes.
- Farine de datte utilisée dans la panification.
- Jus de dattes, par extraction, utilisé comme sucrerie.
- Pate de datte, pour la préparation des gâteaux et des plats alimentaires.

2.5.5.2 Caractéristiques physiques (morphologie) des noyaux de dattes

Une différence significative entre arbres (palmiers) provenant d'une même exploitation a été relevée sur le diamètre, le poids, la longueur du noyau [3]. De plus, cette différence peut être induite par les types de pollen utilisés par les phoeniculteurs [40].

Les études ont montré que le poids du noyau de dattes Algériennes (Ziban) peut varier d'un cultivar à un autre selon différents paramètres : Poids : 0,6–1,69g ; Diamètre : 0,58–1cm et longueur : 2,9–3,15 cm [41].

2.5.5.3 Compositions chimiques des noyaux de dattes

Quelques compositions chimiques des noyaux des dattes les plus communes sont mentionnées dans le Tableau 2-6 :

Tableau 2- 6 Caractéristiques chimiques des noyaux de dattes [42] :

Variétés	Eau %	Sucre réducteurs % MS	Saccharose/MS	Sucre totaux % MS
Deglet-Nour	25.52	22.81	46.11	71.37
Degla-Baida	13.30	42.00	34.34	85.28
Ghars	13.00	42.00	30.36	74.00
Mech-Degla	23.00	20.00	51.40	80.07

2.5.5.4 Valorisation par voie biotechnologique :

2.5.5.4.1 Production de biomasse des levures :

Les dattes peuvent servir de base à la fabrication de levures alimentaires, produits de haute teneur en protides (de 40 à 50%), très intéressants pour entrer dans la composition d'aliment pour les populations carencées en protides. Elles peuvent également fournir des levures de boulangeries [43].

De nombreux micro-organismes, bactéries, champignons filamenteux et levures sont susceptibles d'être produits en masse à partir de différents substrats carbonés. Le choix s'est porté sur les levures et plus précisément sur la souche *Saccharomyces cerevisiae*, afin de produire de la biomasse microbienne à partir des déchets de datte, car les levures ont joué, depuis la plus haute antiquité, un grand rôle en fromagerie. C'est un groupe de micro-organismes dont le taux de croissance est moins élevé que celui des bactéries, mais qui présente une facilité de mise en œuvre (fermentation industrielle) et un taux en principes nutritifs fort intéressant (lysine, vitamine de groupe B) [43].

2.5.5.4.2 Vin de datte :

Le vin de datte est connu depuis la plus haute antiquité. Le procédé de fabrication comporte plusieurs opérations à savoir l'extraction, fermentation, filtration et conditionnement [44].

2.5.5.4.3 Alcool de datte :

Il est possible de faire tout type d'alcool, de l'eau de vie à l'éthanol à partir de vin de datte. On peut obtenir de 30 à 34 litres d'alcool pur pour 100 kilos de datte, soit environ 70 litre d'eau-de-vie [44]. L'Algérie importe plus de 45000 hectolitres d'alcool et les besoins nationaux sont estimés à plus de 70000 hectolitres/an. Pour produire cette quantité d'alcool (45000 hectolitres), il suffit de transformer 12000 tonnes de dattes [45].

2.5.5.4.4 Vinaigre de dattes :

La fabrication du vinaigre de dattes peut se faire par simple infusion de dattes écrasées dans une eau à 35–40°C, en ajoutant des ferments. On obtient approximativement 300 à 400 litres de vinaigre à 6-7°C par 100 kg de datte [7]. Cette fermentation due à une bactérie du genre *Acétobacter* ou *Mycodermaaceti*. L'*Acétobacter* se développe dans les liquides alcooliques dont il transforme l'alcool éthylique en acétique par oxydation selon la réaction (1) [44].



2.5.5.5 Valorisation par voie technologique :

2.5.5.5.1 Farine de dattes :

En Algérie, les variétés sèches telles Degla-Baida et Tinaceur sont les plus utilisées pour la fabrication de la farine de dattes qui peut être utilisée en panification de biscuits ou bien consommée telle quelle [45].

2.5.5.5.2 Pates de dattes :

Ghars, Tantboucht, Ahmer et Deglet-Nour conviennent pour la fabrication d'une pâte qui représente l'une des matières essentielles pour la préparation des crèmes glacées, gâteaux et produits alimentaires pour nourrissons [46].

2.5.5.5.3 Sirop de dattes :

Le sirop de dattes peut être fabriqué avec n'importe quelle datte de qualité secondaire, avec les fruits trop aqueux, touchés par les oiseaux ou écrasés. C'est un produit stable d'une couleur plus ou moins brune [43]. Le sirop de la plupart des dattes est constitué d'une grande partie de fructose, glucose et d'une petite partie de saccharose et d'autres substances solubles. Ce produit est très riche en sucre totaux et leur teneur est très variable selon les variétés de dattes utilisées [45].

2.5.5.6 D'autre voie de valorisation des noyaux de dattes :

Il existe plusieurs possibilités de valorisation des noyaux de datte. Ces sous-produits peuvent être valorisés par production de biomasse et de certains métabolites, incorporation dans l'alimentation humaine ou animale, production de charbon actif et fractionnement pour en extraire des biomolécules dotées de propriétés fonctionnelles [47].

2.5.5.6.1 Incorporation dans l'alimentation humaine ou animale :

Ils sont utilisables dans l'alimentation humaine. Après torréfaction, ils peuvent en effet constituer un succédané du café et donnent une décoction d'une saveur et d'un arôme agréables. Ils sont surtout utilisés comme provende pour les animaux, leur valeur fourragère équivaut à celle du

kilogramme d'orge. Ils constituent donc un sous-produit des plus intéressants, qui ne doit pas être négligé et doit être récupéré au niveau des ateliers de traitement et de conditionnement. On augmente la digestibilité des noyaux en les réduisant en farine ou en semoule. Dans certains pays, on donne les noyaux à consommer aux animaux après trempage dans l'eau pendant plusieurs jours, ce qui augmente leur digestibilité et leur valeur nutritive [43].

2.5.5.6.2 Valorisation des noyaux de dattes par fractionnement des polysaccharides :

Les polysaccharides végétaux sont des macromolécules qui forment au contact de l'eau des solutions colloïdales ou des gels. Ces propriétés leur confèrent, outre l'intérêt industriel un intérêt médicinal évident.

La valorisation des noyaux de datte de la variété Degla-Baida, par fractionnement polysaccharidique, permet d'obtenir des gélifiants, épaississants ou viscosifiants pour les industries pharmaceutiques et alimentaires. Ces bio-polymères sont de plus en plus considérés comme des matériaux de base pour l'industrie chimique [48].

2.5.5.6.3 Production du charbon actif à partir des noyaux de dattes :

La valorisation des noyaux de datte de sud algérien pour la production du charbon actif, a montré que les charbons obtenus ont les mêmes caractéristiques (taux d'humidité, cendre, surface spécifique et volume poreux, etc.) à ceux fabriqués industriellement et pourraient alors être utilisés par exemple dans les filières de traitement des eaux [46].

2.5.5.6.4 Autres utilisations :

Les noyaux sont un sous-produit intéressant de dattes. En effet, il est possible de fabriquer de l'acide citrique et des protéines à l'aide des microorganismes suivants : *Candida lipolytica*, *Aspergillus oryzae* et *Candida utilis* [35].

Le noyau de dattes torréfié peut être additionné à une boisson traditionnelle décaféinée et peut se substituer au café dans certains cas [49].

Chapitre 3

Généralités sur les métaux lourds et les colorants

3 Généralités sur les métaux lourds et les colorants :

3.1 Les métaux lourds

3.1.1 Définition des métaux lourds

L'utilisation des termes « métaux lourds » ne fait pas référence à une gamme de concentration donnée, mais d'un point de vue purement physique à une propriété intrinsèque des éléments : Les métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), sont caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 gcm^{-3} [50].

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques :

- a) Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques [51]. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe) [52].
- b) Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

3.1.2 Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables [53].

3.1.3 Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non-dégradabilité.
- Leur toxicité à faible concentration.
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [54].

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. On peut citer comme exemple, le cas du Mn(VII) et de l'As (III) qui sont plus toxiques que le Mn(II) et l'As(V) [55].

L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des ligands [56]. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal [57].

3.2 Le cuivre

3.2.1 Généralités et sources

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu de numéro atomique 29. Sa masse molaire est de 63,546 g.mol⁻¹, il fond vers 1080 °C et il bout vers 2565 °C et sa densité est de 8,9 à 20 °C.

Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. [58].

Le cuivre est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd [59]. Il est présent dans la nature sous forme sulfurés comme la covellite (CuS), le chalcocite (Cu₂S), la chalcopyrite (CuFeS₂) et la bornite (Cu₃FS₃) ou oxydé sous forme malchite [CuCO₃(OH)₂], la chrysocolle [CuSiO₃.H₂O] et la chalcanthile [CuSO₄.H₂O].

C'est un métal qui est beaucoup utilisé pour la fabrication des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleurs. On l'utilise également dans la fabrication de toitures, les canalisations des eaux et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion. Il est aussi utilisé dans la fabrication des câbles électriques.

Ces dernières années, la production du cuivre a augmenté d'une manière vertigineuse grâce à ses caractéristiques mécaniques, chimiques et électriques. De ce fait, des quantités de cuivre ont augmenté dans l'environnement en polluant les eaux, le sol et l'air. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine [60].

3.2.2 Impact de cuivre sur la santé humaine

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie [61,62]. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, le limule, dont le sang est bleu [62]. Chez l'homme et les mammifères, régulés par le foie, le cuivre intervient dans la fonction immunitaire et contre le stress oxydant, son manque cause le syndrome de Menke [63]. Des études menées par des scientifiques montrent que des enfants exposés à long terme à des fortes concentrations du cuivre deviennent moins intelligents. Elles provoquent aussi la maladie de Wilson [64,65]. Cette maladie se manifeste

quand l'organisme humain reçoit des quantités importantes de cuivre et que le foie devient incapable de stocker son excès qui s'accumule en suite dans le cerveau et dans la cornée de l'œil.

3.2.3 L'impact du cuivre sur l'environnement

Le cuivre présent dans les milieux aquatiques provient en grande partie des sulfates de cuivre, utilisée en agriculture, et des rejets des eaux usées. Des études scientifiques menées récemment ont montré que la faune et la flore des milieux aquatiques sont menacées en présence de cuivre pour une concentration $> 25 \mu\text{g L}^{-1}$ [66].

Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes ($10\mu\text{g L}^{-1}$) [67], pour de nombreux organismes : algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques [61,62].

3.3 Les colorants :

3.3.1 Origine des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc.

Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés.

Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [68].

3.3.2 Classification des colorants :

3.3.2.1 Classification selon la nature chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [69]. Le tableau 3-1 donne les principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Tableau 3- 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [70] :

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitro (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

3.3.2.1.1 Les colorants azoïques

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par les groupe fonctionnel Azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) (figure 3-1) [71,72].

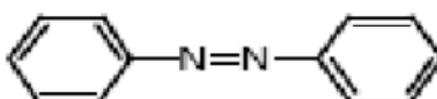


Figure 3- 1 exemple de colorant Azoïque

3.3.2.1.2 Les colorants triphénylméthanés :

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [73]. La figure 3-2 donne un exemple de colorants triphénylméthanés.

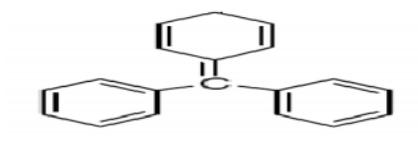


Figure 3- 2 exemple de colorant triphénylméthane.

3.3.2.1.3 Les colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ils sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales la figure 3-3 donne un exemple de colorant indigoïde [74,75].

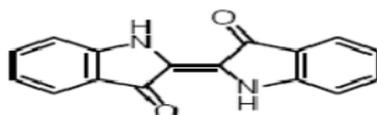


Figure 3- 3 Exemple de colorant indigoïde.

3.3.2.1.4 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 [76]. La figure 4-4 donne un exemple de colorant xanthènes.



Figure 3- 4 Exemple de colorant xanthène

3.3.2.1.5 Les 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.) [73]. La figure 3-5 donne un exemple de colorant phtalocyanine.

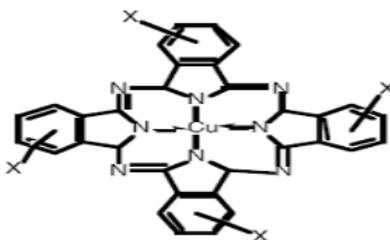


Figure 3- 5 Exemple de colorant phtalocyanine.

3.3.2.1.6 Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés 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) [73]. La figure 3-6 donne un exemple de colorant nitré.

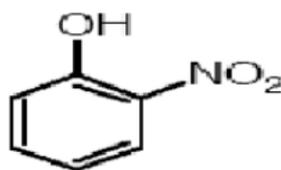


Figure 3- 6 Exemple de colorant nitré.

3.3.2.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application [77]. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente [73]. On distingue par exemple, les colorants basiques ou cationiques qui sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Un des colorants les plus importants de cette classe est le : Bleu de Méthylène.

Le tableau 3-2 représente les principales propriétés physico-chimiques du colorant Bleu de Méthylène.

Tableau 3- 2 Principales caractéristique physico-chimique du Bleu de Méthylène [78].

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants Basiques
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium
Masse molaire (g/mol)	320 g/mol
Dimensions (A°)	15 (diamètre)
λ_{max}	665nm
Structure	

Application des Colorants [79] :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;

- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

3.3.2.3 Toxicité et impact environnemental

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [80]. En effet, des chercheurs [81], ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [80,81].

En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [82]. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [83].

Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition d'hématome chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [84,85].

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles [86].
- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/L et 20mg/L respectivement [87].
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/L et 2 mg/L respectivement [88].

Chapitre 4

Matériel et Méthodes

4 Matériel et Méthodes

4.1 Introduction

Dans cette partie, il sera exposé toutes les méthodologies analytiques avec le matériel nécessaire à leurs applications. Les méthodologies concernent la préparation, l'analyse et la caractérisation du matériau étudié (particules de noyaux de dattes), des polluants et les différents essais d'adsorption.

4.2 Variétés de l'adsorbant

Nous avons utilisé comme matériau adsorbant quatre variétés de noyaux de dattes issues de la région de Biskra (Sud Est d'Algérie) :

- Deglet-Nour (DN).
- Degla-Beida (DB).
- Mech-Degla (MD).
- GHARS (GH).

4.3 Produits Chimiques :

Les produits chimiques utilisés durant toutes nos expériences sont donnés dans le tableau 4-1.

Tableau 4- 1: Les produits chimiques utilisés dans nos expériences

Produit	La marque	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	GPR RECTAPUR	241.6	99%
HNO ₃	Panreac	63.01	--
Bleu de Méthylène	Préparé par Institut Pasteur	320 g/mol	2%
NaOH	GPR RECTAPUR	40	99%

4.4 Matériel utilisé :

Le matériel utilisé dans nos différentes expériences est mentionné dans le Tableau 4-2 :

Tableau 4- 2 liste des équipements utilisés

Matériel	Références
Multi-Agitateur	Heidolph UNIMAX 2010
Balance	METTLER TOLEDO

Etuve	Thermo scientific
pH mètre	METTLER TOLEDO
SAA	Thermo electron corporation serie M6 GF95Z
MEB	FET Quanta 600
FTIR	Thermo Scientific Nicolet-6700-FTIR
DRX	DRX pour poudre modèle APD 2000
Ultrason	Fisher Scientific FB 15061
Spectrophotomètre	Thermo Spectronic

4.5 Protocoles expérimentaux :

4.5.1 Préparation des adsorbants (Poudre de noyaux de dattes) :

Après séparation des noyaux de dattes de leur pulpe, ils sont lavés abondamment avec l'eau de robinet et à l'eau distillée, puis ils sont mis à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures avant leurs broyages.

L'opération de broyage permet de réduire la taille des noyaux de dattes. Les fractions du broyat sont conservées dans des flacons fermés hermétiquement pour être par la suite utilisés comme adsorbants natifs et comme matière première pour l'activation des noyaux de dattes activés.

La séparation des fractions représentatives de l'échantillon broyé est effectuée par un tamiseur de différents tamis afin d'obtenir une classe granulométrique allant de $315\mu\text{m} < \text{Ø} < 400\mu\text{m}$. Finalement, la poudre obtenue est lavée avec de l'eau distillée et séchée à l'étuve à 105°C pendant 24 heures.

4.5.2 Activation des noyaux de dattes :

4.5.2.1 Activation chimique :

Une quantité de 30g de poudre a été traitée chimiquement avec une solution de la soude NaOH 0.1N (10g de poudre dans 200mL de soude), sous une agitation continue de $300 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 30min.

Ensuite, cette poudre a été lavée abondamment avec de l'eau distillée et enfin séchés à 105 °C pendant 24 heures dans l'étuve.

4.5.2.2 Activation par ultrason :

Une quantité de 30g de poudre a été mis dans l'eau distillée et exposée aux ondes sonores moyennant un appareil d'ultrason de type **Fisher Scientific FB 15061**, avec une fréquence de 37 kHz pendant une durée de 30 minute sous une température ambiante. A la fin de l'opération, le solide est récupéré et séché à 105 °C pendant 24heures à l'étuve.

4.5.3 Test d'adsorption de BM et Cu²⁺ en batch :

4.5.3.1 Influence du pH :

Afin d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption des polluants, nous avons procédé comme suit :

4.5.3.1.1 Cas de cuivre :

On met 100mL de la solution chargée en ions Cu²⁺ dans un erlenmeyer, on y ajoute 0,5g de l'adsorbant. On met le dispositif sous agitation pendant 3h (Tableau 4-3).

Le pH initial de la solution a été fixé à des valeurs comprises entre 1 et 6.

Le pH de solution a été ramené au pH désiré par ajout d'acide nitrique (HNO₃) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) selon le cas.

A la fin du processus d'adsorption, on mesure le pH final de la solution. Les solutions sont filtrées avec du papier filtre et le surnageant est récupéré et acidifié afin d'être analysés ultérieurement par la SAA.

La gamme de pH a été choisie de manière à éviter la précipitation de métal dans la solution, en tenant compte de la valeur de la constante de solubilité de l'hydroxyde de cuivre :

$$K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ à } T = 25^\circ\text{C}.$$

Tableau 4- 3 Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du pH

pH initial	1-6
Granulométrie des adsorbants	315 µm – 400 µm
Masse de l'adsorbant	0.5g
Concentration initial	260 mg L ⁻¹
Volume de la solution	100 mL
Température de l'expérience	Ambiante
Vitesse d'agitation	200 tr min ⁻¹
Durée de l'agitation	3 heures

4.5.3.1.2 Cas de bleu méthylène :

On met 100mL de la solution chargée en bleu de méthylène dans un erlenmeyer, on y ajoute 0,5g de l'adsorbant. On met le dispositif sous agitation pendant 3h.

Le pH de solution a été ramené au pH désiré par ajout d'acide nitrique (HNO₃) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) selon le cas.

A la fin du processus, on mesure le pH final de la solution. Les solutions sont filtrées avec du papier filtre et le surnageant est récupéré afin d'être analysés ultérieurement par le spectrophotomètre UV-VISIBLE

4.5.3.2 Influence du temps de contact

L'étude cinétique de l'adsorption des polluants par les différents adsorbants consiste à suivre l'évolution de la concentration résiduelle des polluants en fonction du temps.

Dans notre cas nous avons étudié la cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} et le bleu de méthylène sur l'adsorbant DN-Natif

Le tableau 4-4 donne les paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact.

Tableau 4- 4 Paramètres opératoires pour l'étude de l'influence du temps de contact.

pH initial	5 pour Cu^{2+} et 6 pour BM
Granulométrie des adsorbants	315 μm – 400 μm
Masse de l'adsorbant	5g L^{-1}
Concentration initial	260 mg L^{-1}
Volume de la solution	1L
Température de l'expérience	Ambiante
Vitesse d'agitation	200 tr min^{-1}
Durée de l'agitation	3 heures

4.5.3.3 Influence de la concentration initiale en métal et en bleu de méthylène

Pour tester la faisabilité d'un procédé de traitement d'effluent, il est important de déterminer le comportement de l'adsorbant en fonction de la concentration initiale en polluant, lors de l'isotherme nous avons fait varier la concentration initiale de 0 à 1000 mg L^{-1} pour le polluant inorganique (Cu^{2+}) et de 0 à 500 mg L^{-1} pour le polluant organique (Bleu de méthylène) au même pH initial égale à 5 pour le polluant inorganique et égale à 6 pour le polluant organique.

Nous avons procédé comme suit :

Dans des erlenmeyers, des volumes de 100 ml de solutions chargées en polluant ont été versées en y ajoutant des quantités de l'adsorbant sous une agitation constante pendant 3h. On mesure le pH final qui correspond à l'équilibre d'adsorption. Les échantillons ont été prélevés à la fin de processus d'adsorption et sont dilués et analysés avec les techniques appropriées pour calculer la capacité d'adsorption du polluant.

Le tableau 4-5 nous donne les conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la concentration initiale du polluant

Tableau 4- 5 Conditions opératoires à l'étude de l'influence de la concentration initiale du polluant

pH initial (polluant organique)	6
pH initial (polluant inorganique)	5
Granulométrie de l'adsorbant	315 μm – 400 μm
Masse de l'adsorbant	0.5g
Concentration initiale des ions Cu^{2+}	50 à 1000 mg L^{-1}
Concentration initiale de Bleu de méthylène	50 à 500 mg L^{-1}
Volume de la solution	100 mL
Vitesse d'agitation	200 tr min^{-1}
Température	Ambiante
Durée d'agitation	3h

4.5.3.4 Teste d'adsorption pour la caractérisation d'adsorbant :

Pour étudier l'influence de l'adsorption sur l'adsorbant une masse de 5g d'adsorbant est mise dans un litre de solution contenant une certaine concentration de polluant (Cu^{2+} et BM) sous une agitation de 200tr/min pendant une durée de contact suffisante pour un pH et à température ambiante.

A la fin de chaque essai, l'adsorbant est récupéré moyennent une filtration sur un papier filtre afin d'être caractérisé par les techniques qui vont citer ultérieurement.

4.6 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

Les principales techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons sont :

- La mesure de la capacité absorbante d'un polluant dans un milieu aqueux se fait par la spectroscopie d'absorption atomique pour le cuivre et par le spectrophotomètre pour le bleu de méthylène.
- La spectroscopie infrarouge avant et après adsorption pour toutes les adsorbants utilisés.
- Le microscope électronique à balayage avant et après adsorption.
- Diffraction de rayon X.

4.6.1.1 Mesure de capacité d'adsorption de bleu de méthylène par spectrophotomètre :

L'appareil utilisé pour le dosage de BM est un spectrophotomètre de types **Thermo Spectronic**. Il s'agit d'un appareil optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde d'absorption maximale bien déterminée qui est caractéristique de matériau, dans le cas du BM la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} est de 665nm.

Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise (Figure 4-1). La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est la loi de BEER-LAMBERT [89] :

$$I = I_0 \exp(-\epsilon \cdot C \cdot \ell) \quad (4-1)$$

I : l'intensité du faisceau émergent

I_0 : l'intensité du faisceau incident

C : concentration de la substance à analyser

ϵ : coefficient d'extinction moléculaire de la substance absorbante

ℓ : épaisseur de la cuve = 1 cm

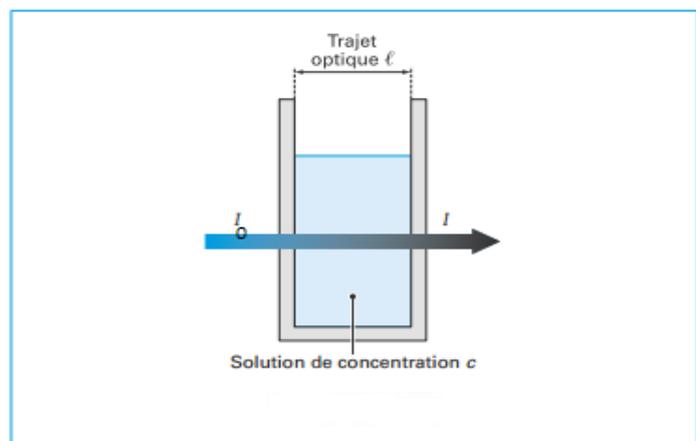


Figure 4- 1 Schéma d'une cellule d'absorption

Pour une substance donnée, la densité optique est proportionnelle à l'épaisseur de la cuve et à la concentration de la solution ; que l'on peut exprimer par la relation (4-2) :

$$D_0 = \epsilon C \ell = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log_{10} \frac{100}{(100-A)} \quad (4-2)$$

A : le pourcentage d'adsorption, calculer à partir de la relation (4-3).

$$A = 100 \frac{(I_0 - I)}{I_0} \quad (4-3)$$

La figure 4-2 représente la courbe d'étalonnage utilisée pour la détermination des concentrations de Bleu de méthylène

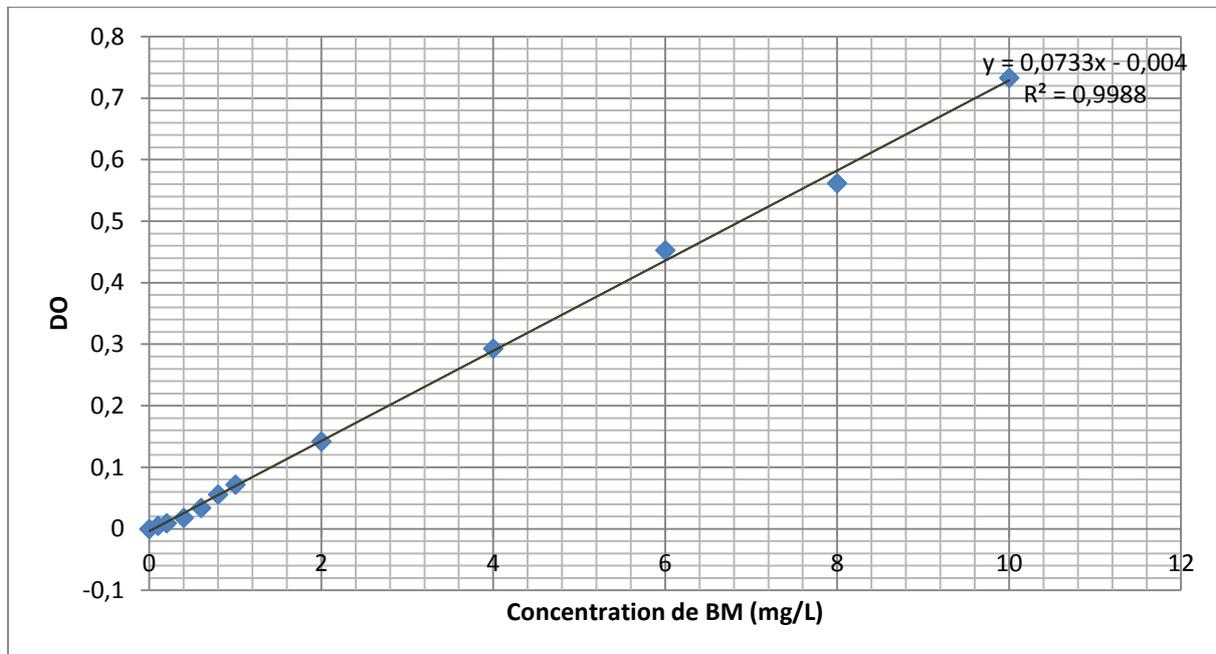


Figure 4- 2 Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

Les conditions opératoires pour préparer la gamme d'étalonnage sont données dans le tableau4-6

Tableau 4- 6 Les conditions opératoires pour préparer la gamme d'étalonnage de bleu de méthylène

Concentrations des gammes d'étalonnage	0 à 10 mg L ⁻¹
Température	Ambiante
Longueur d'onde λ_{\max}	660 nm

4.6.2 Mesure de capacité d'adsorption des ions cuivreux par SAA :

4.6.2.1 Principe :

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer-Lambert (équation 4-1). S'il y a plusieurs éléments à doser, on

réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

4.6.2.2 Schéma général d'une installation :

Tout instrument d'absorption atomique contient les mêmes éléments de base (figure 4-3), à savoir [90] :

- Une source de lumière (source primaire) qui produit une radiation ; caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde λ_0 ;
- Un système pour moduler le rayonnement provenant de la source ;
- Un atomiseur dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental ;
- Un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celle à la longueur d'onde λ_0 ;
- Un détecteur couplé à un système électronique pour enregistrer et traiter les signaux.

À côté de ces éléments essentiels, nous trouvons l'un ou l'autre complément suivant le degré de perfectionnement de l'appareil. Il peut s'agir :

- D'un diviseur de faisceau lumineux dans les appareils à double faisceau ;
- D'un correcteur d'absorptions non spécifiques ;
- D'un système permettant la visualisation des signaux spécifiques et non spécifiques.

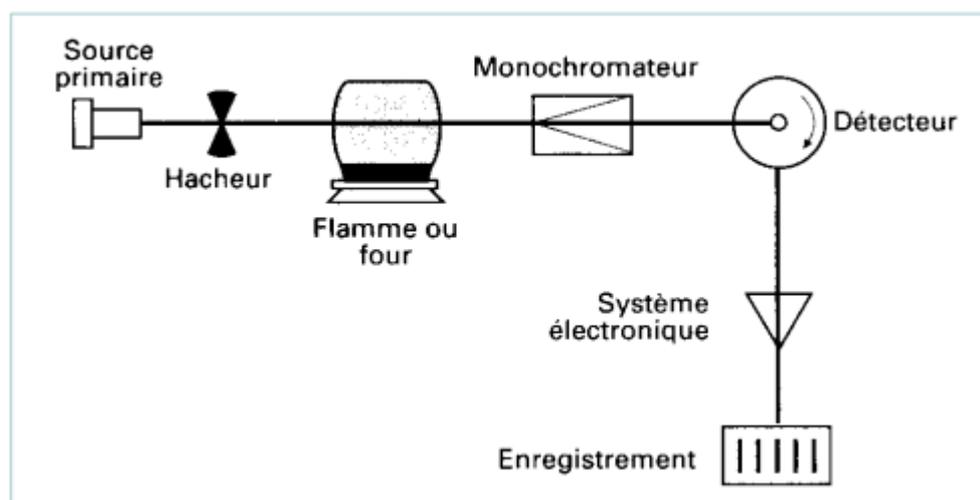


Figure 4- 3 Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique [90]

La figure 4-4 représente la courbe donnée par la gamme d'étalonnage utilisée pour déterminer les concentrations des solutions de cuivre

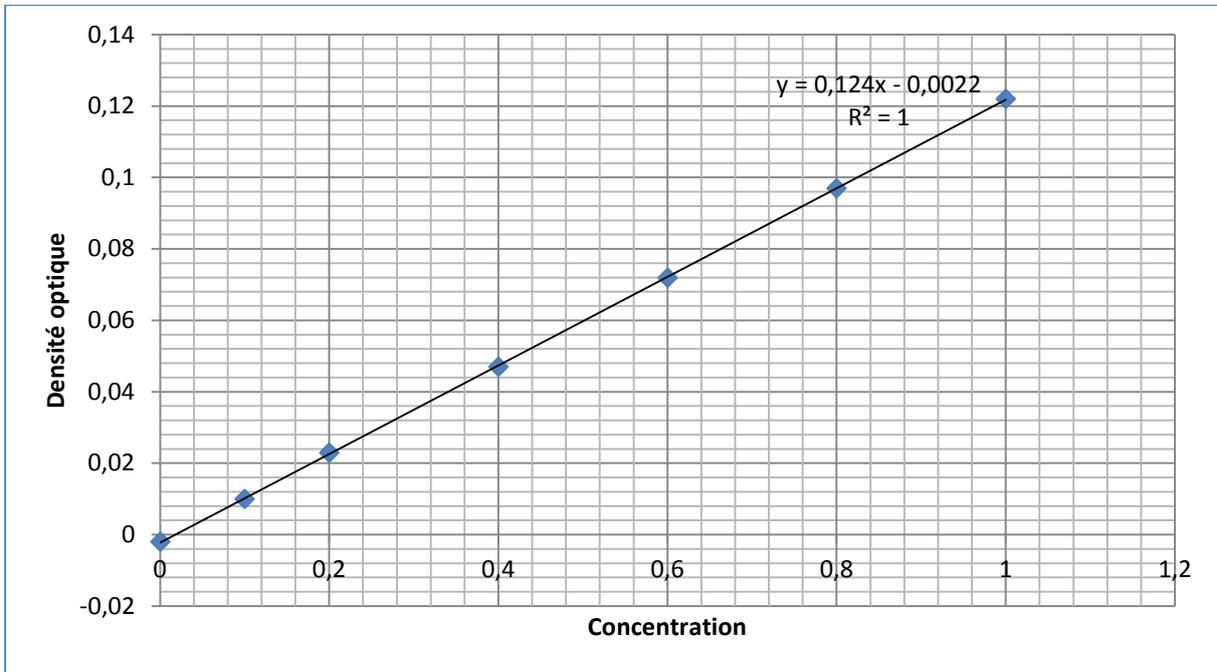


Figure 4- 4 Courbe d'étalonnage de cuivre

Les conditions opératoires sont données dans le tableau 4-7 :

Tableau 4- 7 conditions opératoires pour la préparation de la gamme d'étalonnage de cuivre :

Concentration de la gamme	0 à 1 mg/L
Température	Ambiante
Longueur d'onde λ_{\max}	324.8 nm
Temps de mesure	4.0 sec

4.6.3 Observation de la surface par le Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ [91].

La figure 4-5 représente un schéma des compartiments principaux de MEB et son principe de fonctionnement

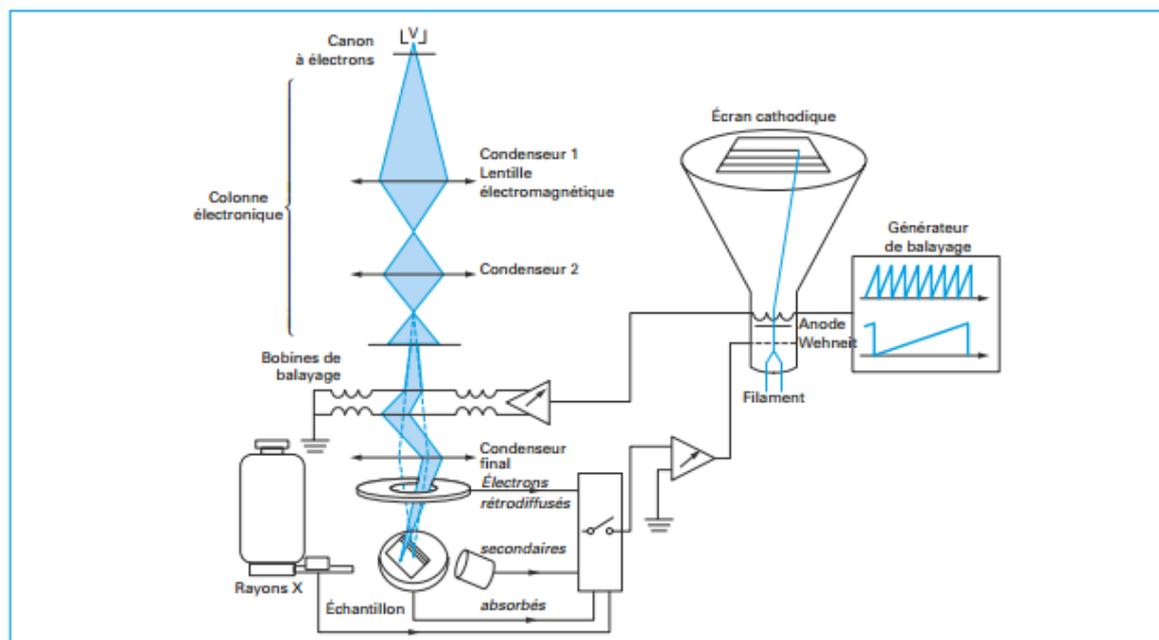


Figure 4- 5 Les compartiment et le principe de fonctionnement de MEB

La MEB utilisé dans ce travail est le model FET Quanta 600, il utilise en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface [91].

4.6.4 Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Le domaine infrarouge moyen ($4000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$) correspond au domaine d'énergie vibrationnel des molécules, états qui dépendent de certaines propriétés moléculaires telles que : la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes, etc.

Les molécules qui absorbent la lumière infrarouge doivent posséder des liaisons polarisées, La molécule placée dans un champ électromagnétique de fréquence ν , initialement à l'état quantique E , peut passer à l'état excité E' , si la condition de Bohr (condition de résonance) est satisfaite, c'est-à-dire si :

$$\Delta E = E' - E = h\nu$$

Où h est la constante de Planck.

L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre à transformée de Fourier de type Thermo Scientific Nicolet-6700 FT-IR en utilisant un mode d'analyse par transmission.

L'échantillon sous forme de poudre, finement broyée et tamisée est mélangée avec du KBr avec un rapport masse de 3/1. Le mélange, soumis à une pression de 5000 PSI, est mis sous forme de pastille aussi mince que possible pour qu'elle soit transparente aux rayons infrarouges.

4.6.5 Méthode d'analyse par diffraction des rayons X :

L'analyse minéralogique de notre matériau, réalisé par diffraction des rayons X (DRX), permet d'identifier les espèces minérales qui la constituent. Le principe de cette méthode est d'observer la diffraction par un réseau cristallin d'une onde électromagnétique incidente de longueur d'onde λ . Les rayons réfléchis sont reçus par un détecteur transmettant les impulsions à un potentiomètre qui enregistre les angles et trace un pic lorsqu'il y a réflexion suivant la loi de Bragg (4-4) [92]:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (4-4)$$

Avec,

- λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X ;
- d : distance réticulaire ;
- θ : angle de Bragg ;
- n : ordre de réflexion.

L'état cristallin du matériau est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h,k,l\}$. Les distances inter réticulaires sont de l'ordre de 0.15 Å à 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction des rayons X. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires. L'identification des phases a été réalisée en faisant correspondre les distances inter réticulaires aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination qualitative de la composition minéralogique de l'échantillon analysé [93].

L'analyse minéralogique par la diffraction des rayons X de nos échantillons a été effectuée sur un diffractomètre à poudre modèle ADP 2000 avec les caractéristiques suivantes :

- Générateur de rayons X Compact, type 3K5PC-RS232
- Anticathode de cuivre
- Cartes électroniques avec microprocesseur contrôlées par PC via port série RS 232.

- Puissance maximale : 3 kW, Tension et courant : 60 kV et 60 mA,
- Alimentation électrique : 230 Vac $\pm 10\%$. Stabilité du tube Haute Tension en courant :
- 0,01% pour 10% de fluctuation du secteur électrique.

L'appareil couplé à un micro-ordinateur muni d'un logiciel WinAcq32 version 2.0 qui permet un pilotage automatique.

La puissance utilisée est de 40 KV et l'intensité est de 30 mA pour $2\theta = 0-70^\circ$.

Chapitre 5

Résultats et discussions

5 Résultats et discussion :

5.1 Introduction :

La connaissance de la structure, la texture et la composition de l'adsorbant est nécessaire pour la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, la désorption, l'échange ionique ou autres. Ce chapitre décrit les résultats obtenus de la caractérisation des adsorbants DN, DB, MD et GH à l'état natif et à l'état traité utilisés dans le cadre de ce travail.

5.2 Caractérisation des adsorbants :

5.2.1 Etude Comparatif des résultats obtenus par les analyses FT-IR et MEB avant et après traitement de l'adsorbant :

5.2.1.1 Comparaison des spectres IR des Adsorbants à l'état natif

La figure 5-1 nous donne les spectres IR des adsorbants des quatre variétés de dattes à l'état natif.

La présence des différents groupements sur les quatre variétés de noyaux de dattes peut être confirmée par l'analyse IR (figure 5-1). L'étude des spectres des noyaux de dattes natifs montre l'apparition des bandes caractéristiques en l'occurrence ceux des groupements amines (amino acides, protéines, glycoprotéines, etc.), des groupements carboxyliques (acides gras, lipopolysaccharides, etc.), groupements alcools (Tableau 5.1).

Ces groupements fonctionnels ont été observés pour les différentes variétés de noyaux de dattes avec néanmoins des différences en ce qui concerne l'absorbance ou la transmittance relative aux groupements présents sur la surface de ses matériaux.

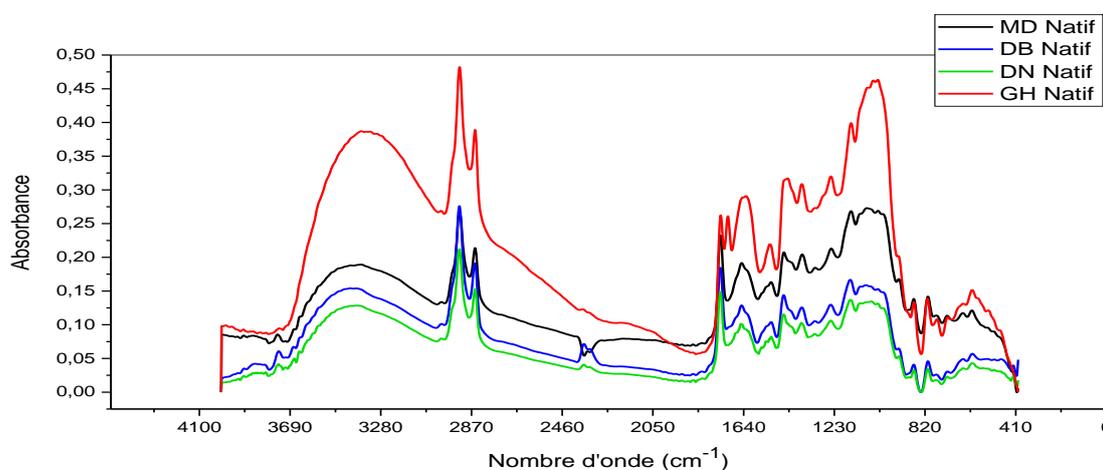


Figure 5- 1 les spectres IR des adsorbants des quatre variétés de dattes à l'état natif

Tableau 5- 1 Les bandes d'absorption Infrarouge et les groupements correspondants possibles pour les quatre variétés de noyaux de dattes

Longueur d'onde (cm ⁻¹)					Interprétation
DN-Natif	GH-Natif	DB-Natif	MD-Natif	La littérature	
3742.0		3741.3			Alcools O-H lié élongation Amines primaires N-H élongation Alcanes CH ₃ , CH ₂ élongation asymétrique Alcanes CH ₃ , CH ₂ élongation symétrique
3388.5	3369.7	3418.5	3368.1	3400-3200 3410	
2924.8	2923.9	2924.8	2923.9	~2960	
2854.3	2854.0	2854.9	2853.9	2900-2800	
		2361.4			C≡N Nitriles élongation Acide carboxylique C=O élongation
1745.2	1743.7 1711.1	1745.1	1744.7	1740-1720	
1652.1	1629.2	1649.0	1648.5	1620-1590	N-H déformation dans le plan (amine primaire) Déformation (C=C) des cycles aromatiques de la lignine
1515.2	1522.3	1515.6	1516.0	1470-1430	
1459.1	1440.3	1459.0	1457.7	1380-1370	CH ₂ et CH ₃ déformation dans le plan asymétrique CH ₂ et CH ₃ déformation dans le plan symétrique
1378.5	1376.9	1377.0	1375.1	1410-1310	
1246.0	1245.5	1246.1	1243.8		O-H déformation dans le plan C=O élongation acétyle(la lignine)
1156.8	1154.2	1158.0	1154.5	1200-1125	
1062.5	1033.3	1088.1	1082.8	1080-1020	Alcools C-O élongation C-O-C élongation Déformation hors =C-H du plan
870.2			870.9		
807.5			807.0		
606.9	606.8		608.2		

5.2.1.2 Comparaison des spectres IR des Adsorbants traités par NaOH et l'Ultrason avant adsorption :

Les vibrations des liaisons des groupements présentent sur la surface des quatre variétés de noyaux de dattes avant et après traitement donnent les spectres représentés dans la figure 5-2 et le Tableau 5-2 Les bandes d'absorption Infrarouge et les groupements correspondants possibles pour les quatre variétés de noyaux de dattes natifs et traités :

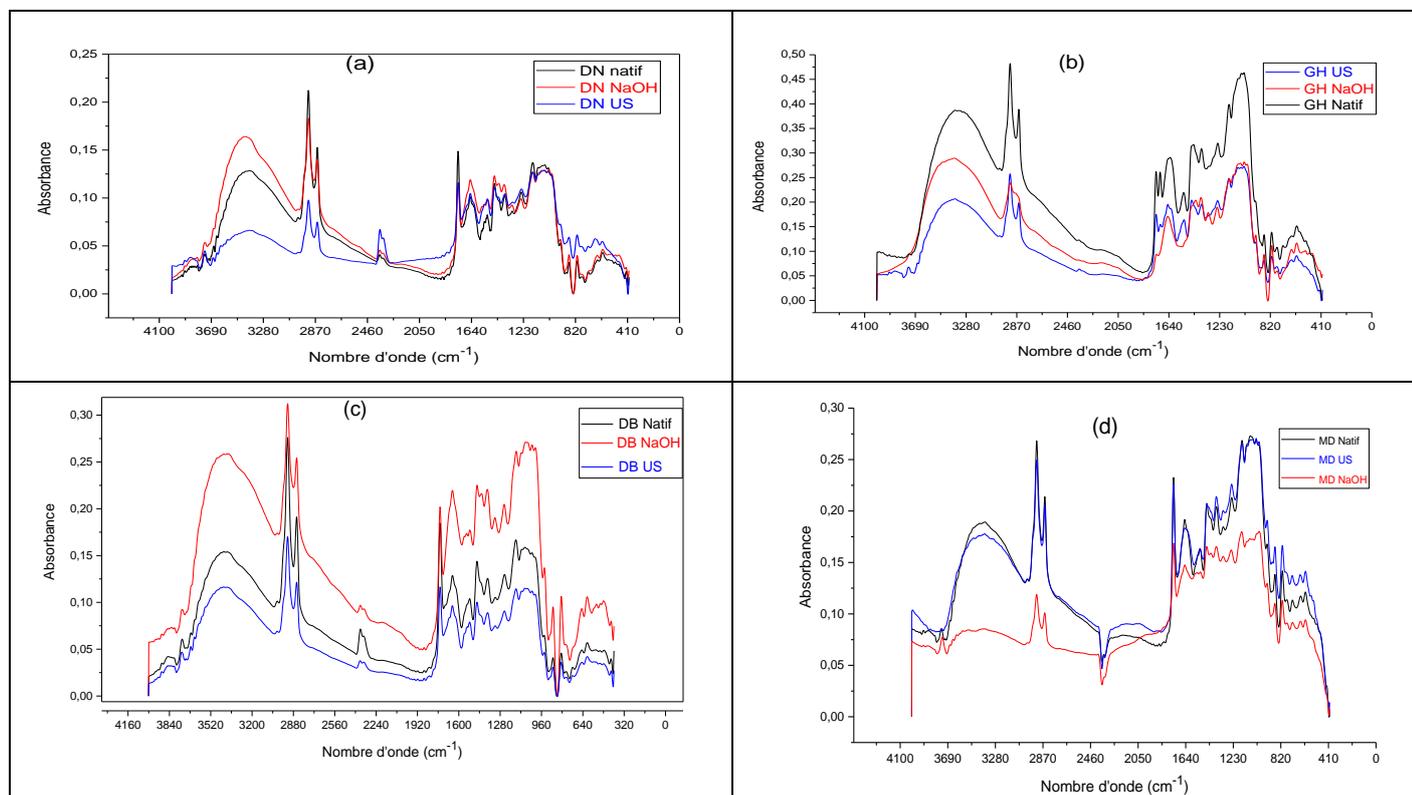


Figure 5- 2 Spectres IR de des adsorbants DN(a),GH(b), DB(c) et MD (d) avant et après activation

Tableau 5- 2 Vibrations des liaisons ainsi que les groupements fonctionnels correspondants :

Variété	Longueur d'onde (cm ⁻¹)				Interprétation
	Natif	US	NaOH	La littérature	
DN	3742.0				<p>Alcools O-H lié élongation Amines primaires N-H élongation Alcanes CH₃, CH₂ élongation asymétrique Alcanes CH₃, CH₂ élongation symétrique</p> <p>C≡N Nitriles élongation Acide carboxylique C=O élongation N-H déformation dans le plan (amine primaire) Déformation (C=C) des cycles aromatiques de la lignine CH₂ et CH₃ déformation dans le plan asymétrique CH₂ et CH₃ déformation dans le plan symétrique O-H déformation dans le plan C=O élongation acétyle(la lignine) Alcools C-O élongation C-O-C élongation Déformation hors =C-H du plan</p>
	3388.5	3391.1	3421.3	3400-3200 3410	
	2924.8	2924.3	2924.8	~2960	
	2854.3	2854.6	2855.1	2900-2800	
		2361.1	2362.6		
	1745.2	1744.6	1745.0	1740-1720	
	1652.1	1649.0	1648.6	1620-1590	
	1515.2	1514.5	1513.0		
	1459.1	1458.7	1458.8	1470-1430	
	1378.5	1375.0	1362.0	1380-1370 1410-1310	
	1246.0	1245.8	1248.7		
	1156.8	1157.1	1156.1	1200-1125	
	1062.5	1065.1	1032.0	1080-1020	
	870.2	871.9	871.0		
	807.5	807.6	806.7		
606.9	665.0	605.9			
GH	3369.7	3744.7 3368.7	3375.4	3400-3200 3410	<p>Alcools O-H élongation Amines primaires N-H élongation Alcanes CH₃, CH₂ élongation asymétrique Alcanes CH₃, CH₂ élongation symétrique</p> <p>Acide carboxylique C=O élongation</p> <p>N-H déformation dans le plan (amine primaire) Déformation (C=C) des cycles aromatiques de la lignine CH₂ et CH₃ déformation dans le plan asymétrique CH₂ et CH₃ déformation dans le plan symétrique O-H déformation dans le plan C=O élongation acétyle(la lignine) Alcools C-O élongation C-O-C élongation Déformation hors =C-H du plan</p>
	2923.9		2922.3	~2960	
	2854.0	2924.2 2854.4		2900-2800	
	1743.7				
	1711.1	1743.4		1740-1720	
	1629.2		1648.6	1620-1590	
	1522.3	1648.7			
	1440.3	1517.9	1423.6	1470-1430	
	1376.9	1456.7 1375.6	1380.8 1322.4	1380-1370 1410-1310	
	1245.5		1249.4		
	1154.2	1246.6		1200-1125	
	1033.3	1155.2 1033.4	1031.7 938.1	1080-1020	
			871.1		
		870.7	807.9		
	606.8	808.1 608.1	607.3		
DB	3741.3	3744.3	3389.0	3400-3200	<p>Alcools O-H lié élongation Amines primaires N-H élongation Alcanes CH₃, CH₂ élongation asymétrique Alcanes CH₃, CH₂ élongation symétrique</p> <p>C≡N Nitriles élongation Acide carboxylique C=O élongation N-H déformation dans le plan (amine primaire) Déformation (C=C) des cycles aromatiques de la lignine CH₂ et CH₃ déformation dans le plan asymétrique CH₂ et CH₃ déformation dans le plan symétrique O-H déformation dans le plan C=O élongation acétyle(la lignine) Alcools C-O élongation C-O-C élongation Déformation hors =C-H du plan</p>
	3418.5	3419.7		3410	
	2924.8	2924.9	2924.5	~2960	
	2854.9	2854.9	2855.0	2900-2800	
	2361.4	2363.7	1745.2	1740-1720	
	1745.1	1745.1	1649.2	1620-1590	
	1649.0	1649.6	1514.3		
	1515.6	1515.8	1458.1	1470-1430	
	1459.0	1458.6	1379.0	1380-1370	
	1377.0	1376.8	1320.4	1410-1310	
			1248.0		
	1246.1	1246.5	1155.2	1200-1125	
	1158.0	1156.8	1083.4	1080-1020	
	1088.1	1088.2	870.5		
		871.0	806.5		
	807.2	606.4			
	605.7	479.4			

MD	3368.1	3372.7	2924.7	3400-3200	Alcools O-Hlié élongation Amines primaires N-H élongation Alcanes CH3 , CH2 élongation asymétrique Alcanes CH3,CH2 élongation symétrique Acide carboxylique C=O élongation N-H déformation dans le plan (amine primaire) déformation (C=C) des cycles aromatiques de la lignine CH2 et CH3 déformation dans le plan asymétrique CH2 et CH3 déformation dans le plan symétrique O-H déformation dans le plan C=O élongation acétyle(la lignine) Alcools C-O élongation C-O-C élongation déformation hors =C-H du plan
			2854.9	3410	
	2923.9	2924.0		~2960	
	2853.9	2853.7	1745.3	2900-2800	
			1648.2		
	1744.7	1744.9		1740-1720	
	1648.5	1647.3	1458.9	1620-1590	
	1516.0	1516.7	1376.1		
	1457.7	1459.2		1470-1430	
	1375.1	1375.9	1247.8	1380-1370	
			1157.3	1410-1310	
	1243.8	1244.4	1006.3		
	1154.5	1155.0	871.8	1200-1125	
	1082.8	1032.3	807.3	1080-1020	
	870.9	870.6	607.8		
807.0	807.0				
608.2	607.6				

D'après la figure 5-2, nous constatons que les trois spectres IR des adsorbants Natif, traité par ultrason et traité par NaOH pour les quatre variétés de noyaux de dattes ont la même allure avec une variation de l'intensité de l'absorbance. La présence des larges bandes autour de 3391cm^{-1} , 3369cm^{-1} , 3368cm^{-1} et 3418cm^{-1} pour les variétés DN, GH, MD et DB respectivement correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des structures aromatiques et aliphatiques de phénol, groupe de la lignine et cellulose.

Les bandes qui apparaissent entre $2950-2800\text{cm}^{-1}$ correspondant à la vibration d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H de la cellulose.

Les pics vers 1745cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration de valence du (C=O) des acides carboxyliques présents dans la lignine.

Les pics qui apparaissent autour de 1649cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation dans le plan du (N-H) des amines. Les vibrations autour de 1515cm^{-1} sont attribuées à la déformation (C=C) des cycles aromatiques de la lignine, les pics observées vers 1459cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation asymétrique dans le plan de la liaison C-H de la cellulose et de la lignine.

Le pic observé autour de 1375cm^{-1} correspond à la vibration de déformation du (O-H) dans le plan, le pic observée vers 1246cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du (C=O) des acétyles dans la structure de la lignine, le pic autour de 1155cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du(C-O) des alcools dans la structure de la lignine et de la cellulose.

Les pics vers 1062cm^{-1} , 1088cm^{-1} , 1082cm^{-1} et 1033cm^{-1} pour les variétés DN, DB, MD et GH respectivement correspondent aux vibrations de valence des liaisons C-O et C-O-C de la cellulose.

Nous remarquons un déplacement des pics qui correspondent à la vibration d'élongation du groupement (O-H) des structures aromatiques et aliphatiques de phénol, groupe de la lignine et la cellulose, après le traitement par NaOH des adsorbants DN et GH vers des longueurs d'ondes supérieures à celles observées sur les adsorbants Natifs. Par contre pour les variétés DB et MD,

ce déplacement se fait vers des longueurs d'ondes inférieures à celles du Natif. Pour ce qui est de la variété MD, nous avons noté une disparition de ce pic après traitement par NaOH.

Nous remarquons aussi un déplacement de pic qui correspond à la vibration d'élongation du groupement C-O-C de la cellulose vers des longueurs d'ondes inférieures à celles des adsorbants natifs précisément dans le cas des variétés DN et MD.

Bien qu'on ait observé de légers changements sur certaines fréquences d'absorption, Il est difficile de proposer une interprétation précise de ces modifications mineures qui probablement sont dues aux niveaux de protonation par exemple des groupements carboxyliques et /ou des groupements alcools qui peuvent être modifiés (tableau 5-2) et aussi par l'effet de lessivage occasionné par le traitement chimique et par le traitement par ultrason.

Nous remarquons aussi l'apparition de pic caractéristique à la vibration d'élongation de la fonction nitriles ($C\equiv N$) vers 2361cm^{-1} après le traitement des adsorbants issus de la variété DN et la disparition de ce pic dans la variété DB après traitement par NaOH, Cette apparition des groupements nitriles à la surface de l'adsorbant DN peut s'expliquer par l'élimination de la cellulose après les traitements par la soude et par US.

5.2.1.3 Etude de la morphologie par Microscope électronique à balayage(MEB) avant adsorption :

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour décrire la microstructure de la surface des adsorbants étudiés avant et après traitement. Les résultats de l'Etude de la morphologie par Microscope électronique à balayage (MEB) obtenus pour les quatre variétés de noyaux de dattes sont représentés dans la figure 5-3.

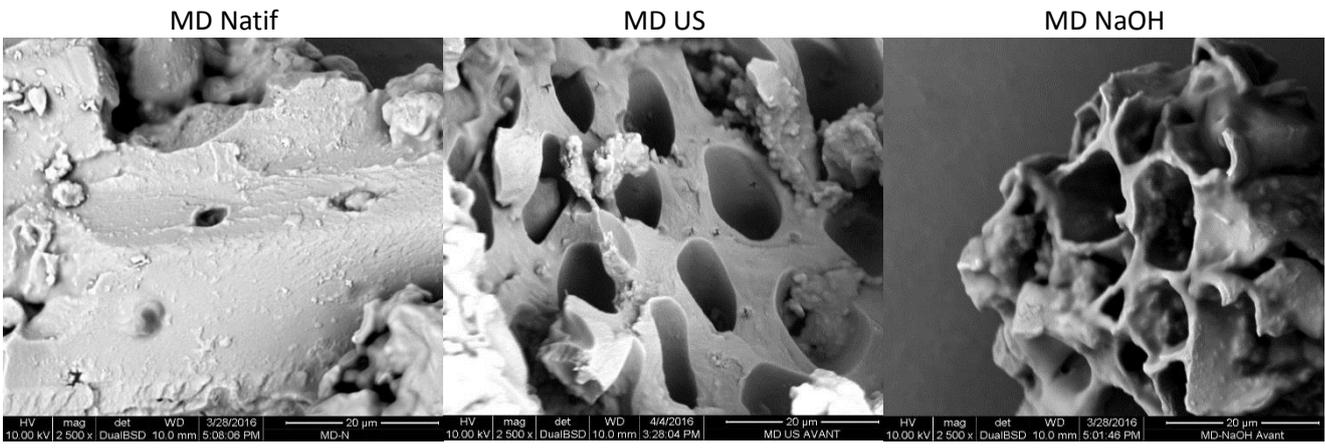
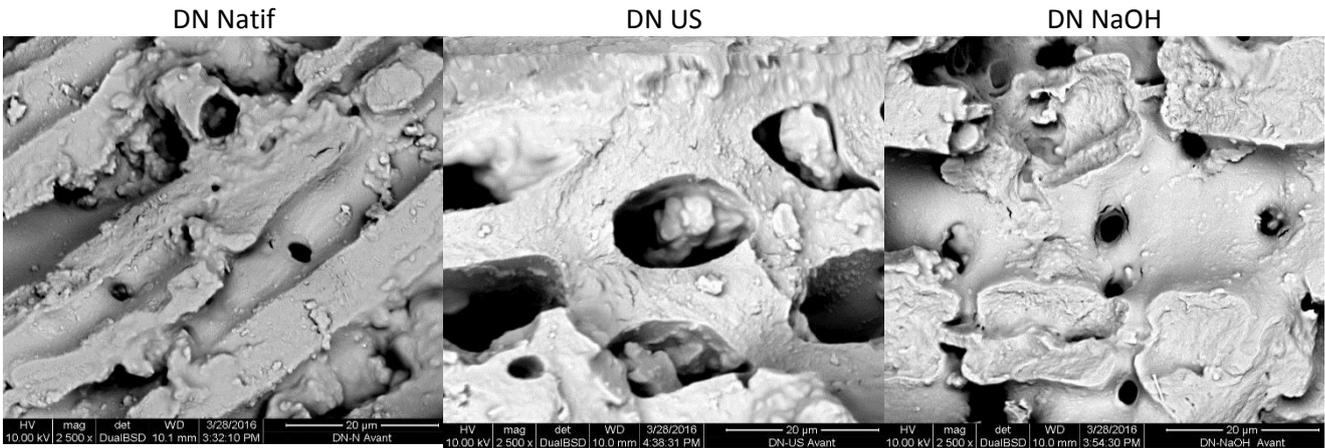
Les observations au microscope électronique à balayage (Figure 5-3) montrent clairement la différence de rugosité de la surface externe entre les différents matériaux utilisés. La morphologie externe des surfaces des adsorbants traités a une surface rugueuse avec formation de plus de pores (cavités formées), particulièrement avec la soude, qu'avec les adsorbants à l'état brut. Cette différence peut être due à l'élimination de la lignine par la soude comme l'a été confirmé par les travaux de (Meena et al) [94]

On peut remarquer aussi que l'aspect rugueux de la surface de nos adsorbants et l'existence des macrofractures varie suivant la variété des noyaux de dattes utilisé. La surface est plus rugueuse dans le cas de la variété Deglet Nour DN.

La présence de fines particules attachées sur la surface des adsorbants peut être attribuées à des impuretés déposées lors des différentes étapes de préparation des noyaux de dattes.

Il est clair qu'avec les agrandissements des images utilisé sur nos matériaux, les micropores dont les diamètres sont inférieurs à 20 \AA et les mésopores dont les diamètres sont compris entre 20 et

quelques centaines de Å, ne pourront pas être mis en évidence par la seule analyse MEB mais doit être confirmé par une analyse plus poussée tel que celle donnée par la BET.



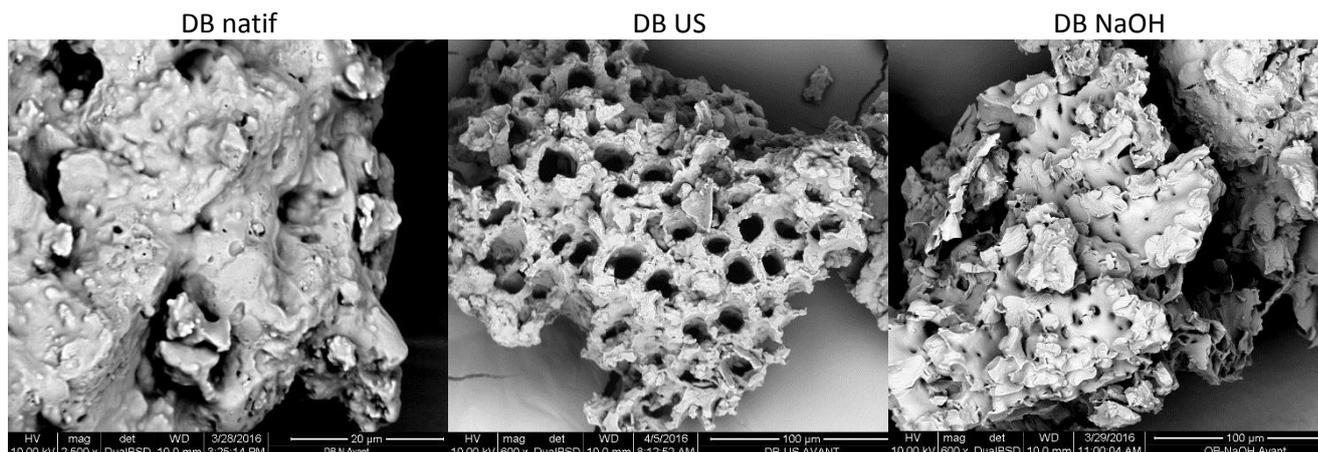


Figure 5- 3 Images données par le MEB des DN, GH, MD et DB à l'état natif et traité

5.2.1.4 Effet de l'activation chimique par NaOH sur la cristallinité de l'adsorbant DN :

Les spectres de l'analyse par diffractions des rayons X sur les adsorbants DN-NaOH et DN-Natif sont représentés dans la figure 5-4.

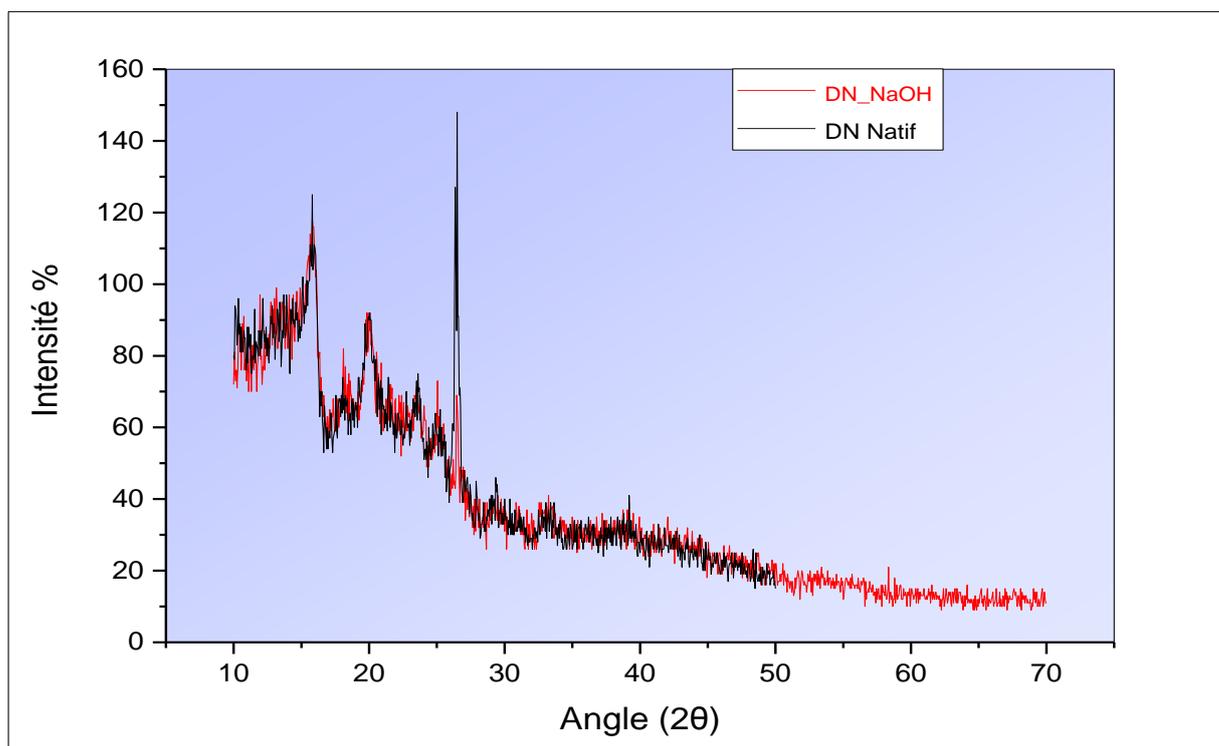


Figure 5- 4 Diffractogrammes donnée par DRX de l'adsorbant DN avant et après traitement chimique par NaOH

Nous remarquons que les deux spectres sont identiques. Bien que l'aspect amorphe soit majoritaire, nous avons quelques pics vers les angles $2\theta=15,5^\circ$, $2\theta=20^\circ$ et $2\theta=26,5^\circ$, qui

représentent des plans réticulaires des zones cristallines de structures lignocellulosiques de l'adsorbant DN.

Nous constatons une diminution importante du pic qui correspond à l'angle $2\theta = 26,5^\circ$, ce qui indique que le traitement chimique diminue la cristallinité de l'adsorbant

5.3 Essai d'adsorption du Cu^{2+} et BM :

Nous allons décrire les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption des ions Cu^{2+} et du bleu de méthylène tels que la dose d'adsorbant, le temps de contact, pH de la solution, sur les différents adsorbants utilisés dans un système fonctionnant en batch.

5.3.1 Cas des ions Cu^{2+} :

5.3.1.1 Influence du pH sur la capacité d'adsorption :

Le pH du milieu joue un rôle important dans le processus d'adsorption des polluants en solution aqueuse. Ce paramètre peut avoir une influence sur la charge globale à la surface de l'adsorbant et aussi sur la charge et la conformation des molécules.

Les résultats de l'influence du pH initial sur la capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} sur les quatre adsorbants sont présentés sur la figure 5-5.

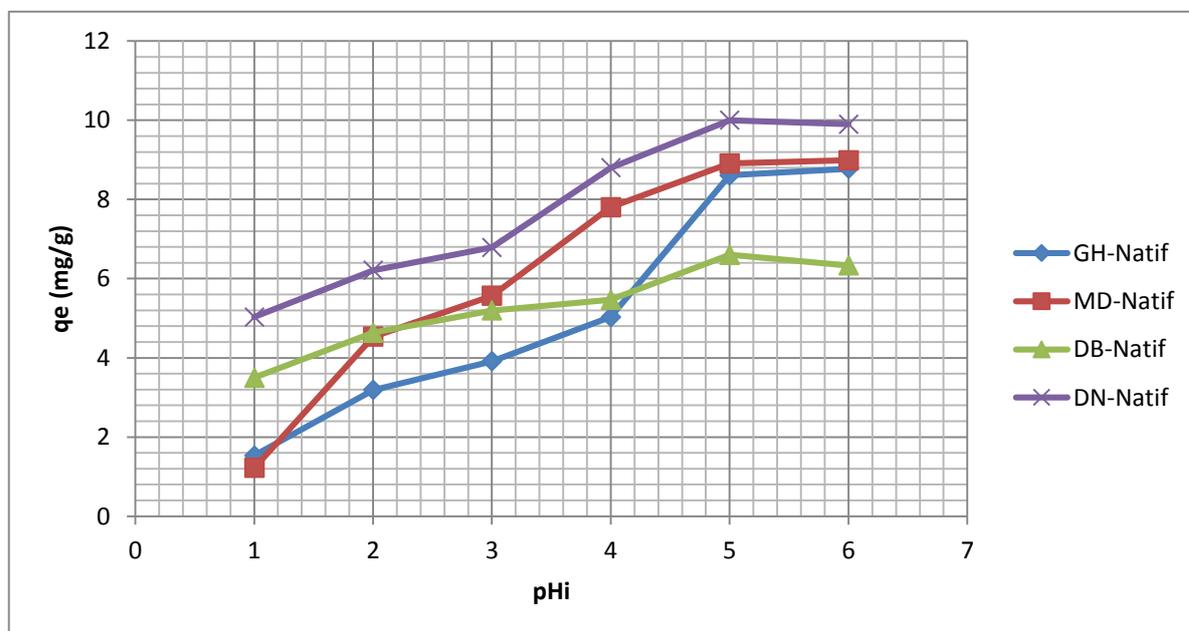


Figure 5- 5 Influence du pH initial sur la capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} sur les quatre adsorbants

La figure 5-5 montre que la capacité d'adsorption du Cu augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre un maximum autour de pH 5.

À des faibles valeurs de pH, l'adsorption est faible cela est due à la répulsion électrostatique adsorbat – adsorbant et aussi à la présence d'un excès de protons H^+ qui se mettent en concurrence avec les cations Cu^{2+} pour les sites d'échanges existant sur la surface des matériaux de noyaux de dattes, ce qui se traduit par une réduction des quantités de cuivre adsorbées.

Pour des pH élevés, la surface des adsorbants devient plus chargée négativement, cela est due à la déprotonation des groupements chargés positivement, ce qui renforce l'attraction électrostatique entre les espèces chargées positivement [Cu^{2+} et $Cu(OH)^+$] et les sites négatifs des différents matériaux. Cette augmentation de la charge globale négative entraîne une augmentation de l'adsorption des ions de cuivre sur les adsorbants MD, DN, GH et DB.

Pour des pH supérieurs à 6, la précipitation de $Cu(OH)_2$ se produit. Cette précipitation est étroitement liée à la concentration des ions Cu, au pH du milieu ainsi qu'à la valeur de la constante de solubilité.

Nous constatons d'après cette figure que la capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} sur les adsorbants non traités issus des différentes variétés s'est amélioré en augmentant le pH initial du milieu réactionnel jusqu'à un pH optimal autour de 5.

5.3.1.2 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption de Cuivre :

Le temps de contact est un paramètre important pour les procédés d'adsorptions car il nous permet d'avoir une idée sur le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre l'adsorbat et l'adsorbant.

La figure 5-6 montre l'évolution de la capacité d'adsorption de l'adsorbant DN-Natif en fonction du temps à pH initial égal à 5 pour l'ion Cu^{2+} .

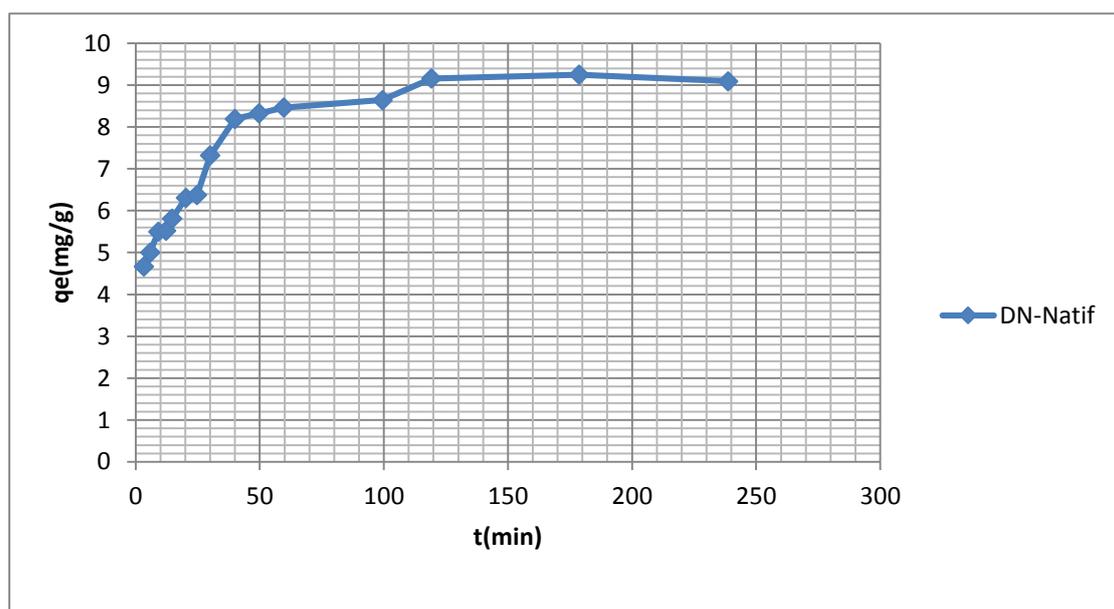


Figure 5- 6 Influence du temps de contact sur l'adsorption des ions Cu^{2+}

D'après la figure 5-6, nous constatons que la capacité d'adsorption augmente avec le temps jusqu'à atteindre un palier qui correspond à un équilibre adsorbat adsorbant avec une capacité maximale d'adsorption de 9.2 mg/g.

il est conclu que la capacité d'adsorption des ions métalliques augmente brusquement à peu de temps de contact et ralenti graduellement lorsque l'équilibre a été approché et enfin s'annule au bout d'un temps de contact de 120 min qui correspond au temps d'équilibre Ce comportement peut être dû à la disponibilité d'un grand nombre initial de sites actifs et surfaces vacantes pour l'adsorption et quantité d'adsorbat s'accumule très rapidement sur la surface du carbone essentiellement dans la premières heures d'adsorption. Après cette période l'adsorbant est saturé et le remplissage des sites devient difficile en raison de forces de répulsion entre ions de cuivre [95].

5.3.1.3 Effet de la concentration initiale du métal Cu^{2+} sur la capacité d'adsorption

Pour tester la faisabilité du procédé de traitement des effluents industriels, il est important de déterminer le comportement de l'adsorbant en fonction de la concentration initial des adsorbats. Pour atteindre les valeurs maximales de capacité d'adsorption et qui représentent la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface d'adsorbant, une gamme de concentration initiale des ions Cu^{2+} allant de 50 jusqu'à 1000 mgL^{-1} a été utilisée à pH 5.

La figure 5-7 montre l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} pour les quatre variétés de noyaux de dattes natifs à pH égal à 5.

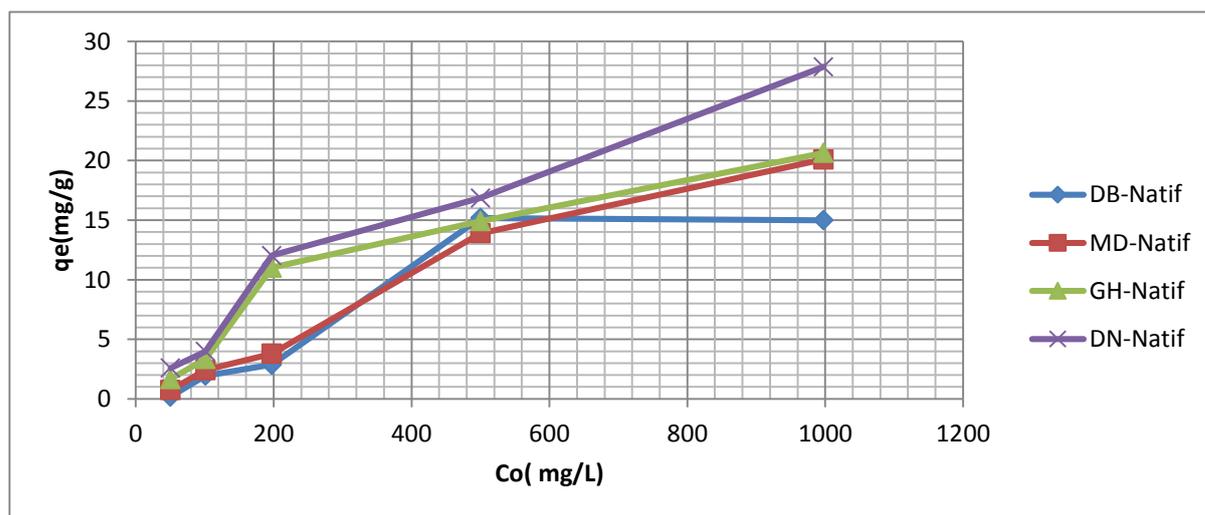


Figure 5- 7 Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} pour les quatre variétés non traitées à pH égal à 5

Nous constatons que la capacité d'élimination des ions Cu^{2+} par les quatre adsorbants augmente avec l'accroissement de la concentration initiale jusqu'à une certaine valeur au-delà de laquelle la fixation des ions reste approximativement constante (cas de DB-Natif), cela est dû à la saturation des sites actifs.

Quand la concentration initiale de Cu^{2+} a augmenté de 50 à 1000 mg/L, la capacité d'adsorption à l'équilibre des adsorbants DB, MD, GH et DN augmente de 0.18 à 15 mg/g, de 0.74 à 20.09 mg/g, de 1.66 à 20.65 mg/g et de 2.59 à 27.87 mg/g respectivement.

Nous constatons, en effet, que la plus grande capacité d'adsorption est obtenue avec l'adsorbant DN-Natif.

5.3.1.4 Influence du mode de traitement sur la capacité d'adsorption - Cas des noyaux de dattes DN :

Le choix de la variété est basé sur les résultats obtenue durant l'étude de l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des quatre variétés étudiée.

Dans cette partie de travail notre but est de teste l'effet de la concentration initiale des effluents inorganique sur la capacité d'adsorption dans le cas de l'adsorbant traité et non traité issue de la variété Deglat Nour.

La figure 5-8 montre l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} pour l'adsorbant Deglat-Nour à l'état natif et a l'état traité à pH égal à 5.

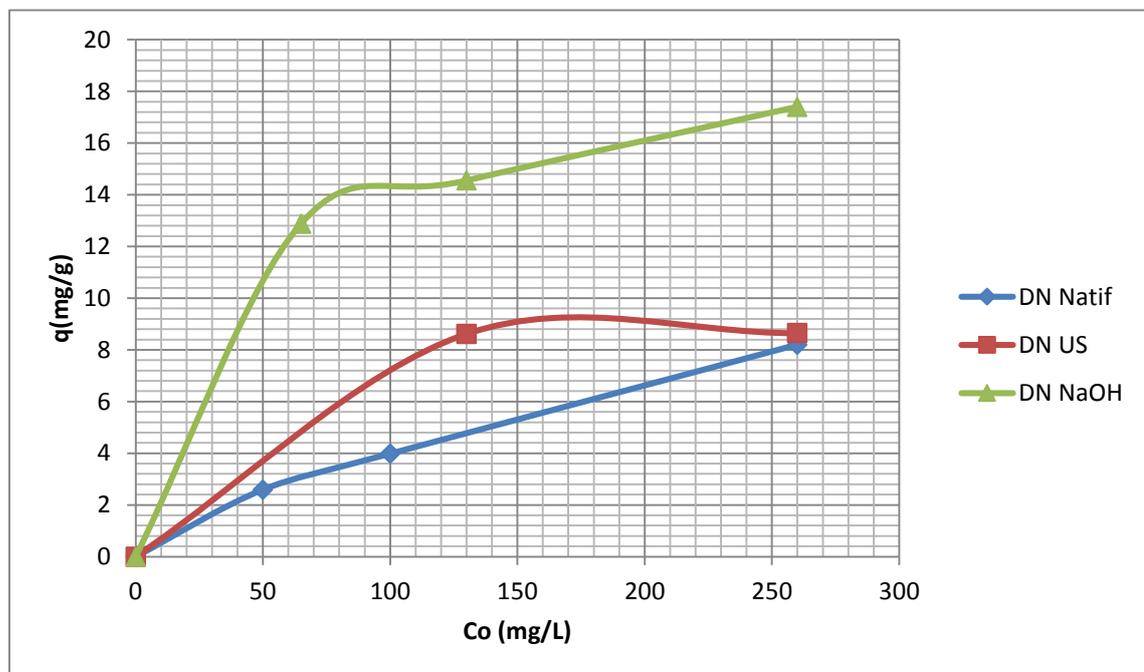


Figure 5- 8 Influence de la concentration initiale des ions Cu^{2+} sur la capacité d'adsorption pour pour l'adsorbant Deglat-Nour à pH égal à 5

D'après la figure 5-8, nous constatons que suivant nos conditions opératoires, quel que soit la valeur de la concentration Initial des ions Cu^{2+} , la capacité d'adsorption de DN-NaOH est meilleure que celle des autres adsorbants.

5.3.2 Cas du Bleu de méthylène :

5.3.2.1 Influence du pH sur la capacité d'adsorption du Bleu de méthylène :

Les résultats de l'influence du pH initial sur la capacité d'adsorption du Bleu de méthylène sur la variété DN sont présentés sur la figure 5-9.

À des faibles valeurs de pH, l'adsorption est faible cela est due à la répulsion électrostatique adsorbat – adsorbant et aussi à la présence d'un excès de protons H^+ qui se mettent en concurrence avec le bleu de méthylène pour les sites d'échanges existant sur la surface des matériaux de noyaux de dattes, ce qui se traduit par une réduction des quantités de bleu de méthylène adsorbées.

Pour des pH élevés, la surface des adsorbants devient plus chargée négativement, ce qui renforce l'attraction électrostatique entre le bleu de méthylène chargé positivement et les sites négatifs des noyaux de dattes. Cette augmentation de la charge globale négative entraîne une augmentation de l'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant DN.

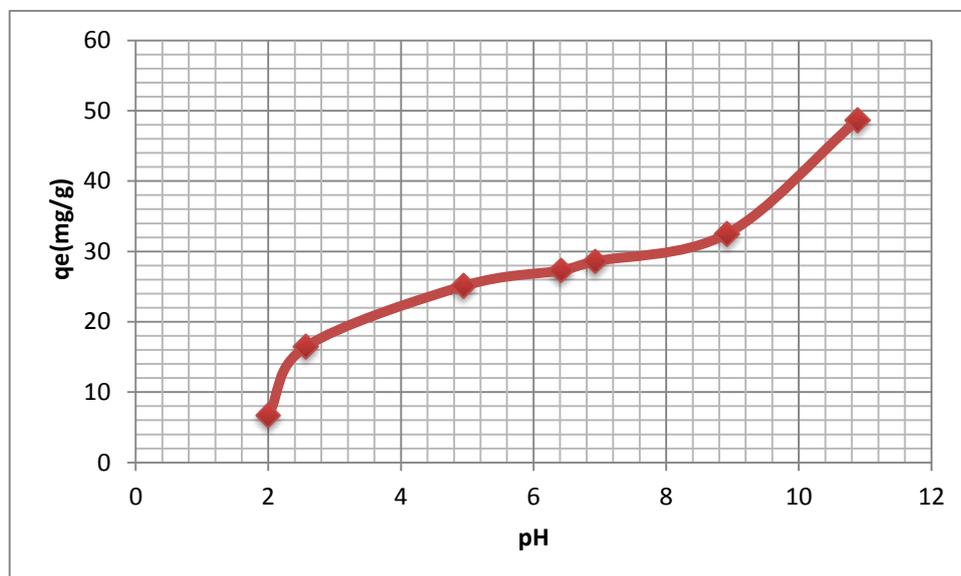


Figure 5- 9 Influence du pH initial sur la capacité d'adsorption du Bleu de méthylène sur la variété DN

Ces résultats montrent que le pH est un facteur essentiel à prendre en considération dans les mécanismes de fixation des métaux lourds et des composants organiques.

5.3.2.2 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du BM :

Afin d'étudier l'évolution de l'adsorption du bleu de méthylène en fonction du temps de contact et de déterminer le temps nécessaire pour que l'adsorbant soit en équilibre avec la solution pour une concentration initiale donnée, l'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant DN a été mesurée en fonction du temps de contact.

La figure 5-10 montre l'évolution de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène au cours du temps pour la variété DN à pH 6.

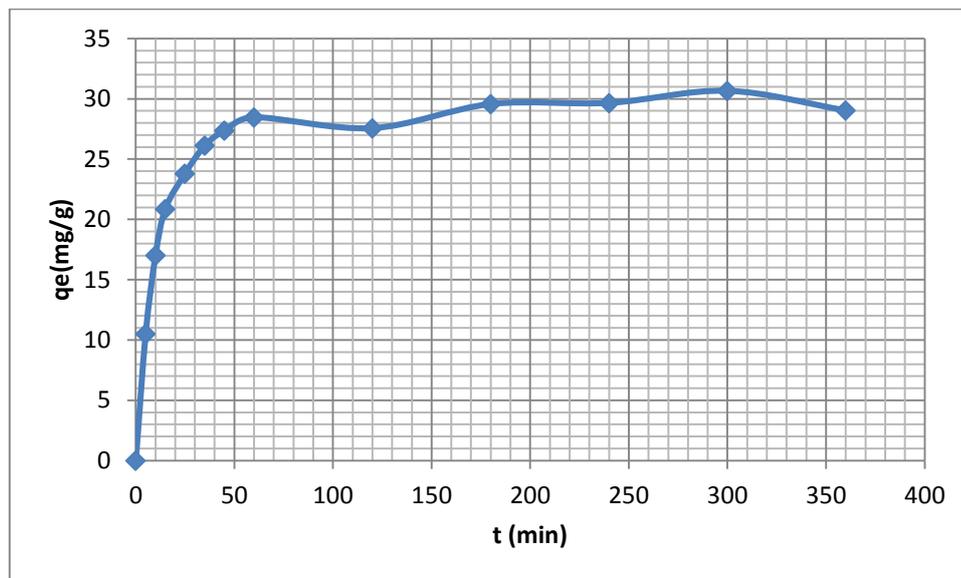


Figure 5- 10 Influence du temps de contact sur l'adsorption du Bleu de méthylène à pH 6

Comme le montre la figure 5-10, nous voyons clairement que la quantité du bleu de méthylène adsorbée sur l'adsorbant brut DN augmente avec l'augmentation du temps de contact.

La figure 5-10 montre également trois phases importantes du processus d'adsorption. Dans la première phase, la vitesse du bleu de méthylène a été rapide dans les 30 premières minutes pour l'adsorbant DN. Dans la deuxième phase, la vitesse de l'adsorption commence à ralentir. Dans la troisième phase, l'équilibre est atteint après environ 150 min pour enfin la capacité se stabilise autour de 27 mg/g.

5.3.2.3 Effet de la concentration initiale de Bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption :

La détermination de la capacité d'adsorption maximale de la biomasse est réalisée en portant la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale (figure 5-11) et en fonction de la concentration à l'équilibre (figure 5-12) du bleu de méthylène sur la variété DN à l'état natif et traité à pH 6.

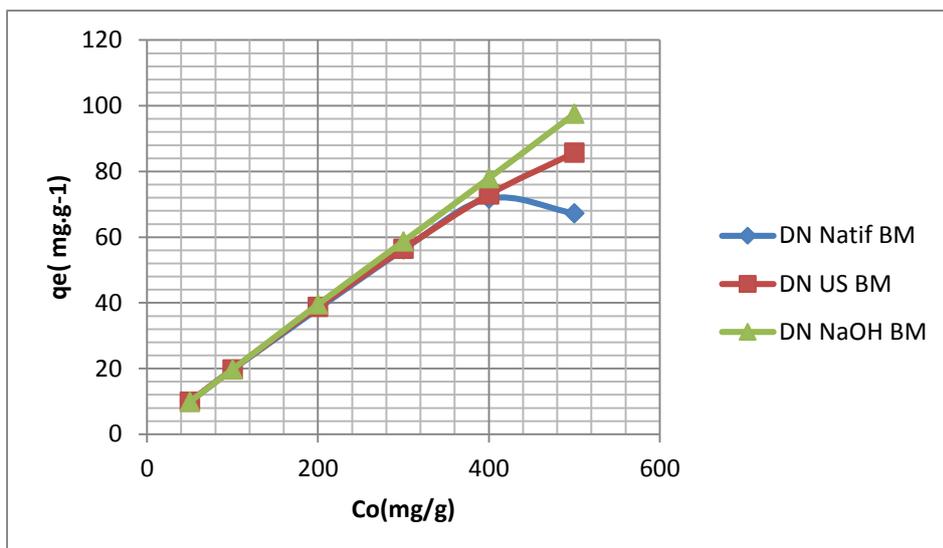


Figure 5- 11 Influence de la concentration initiale du Bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption pour la variété DN à pH 6

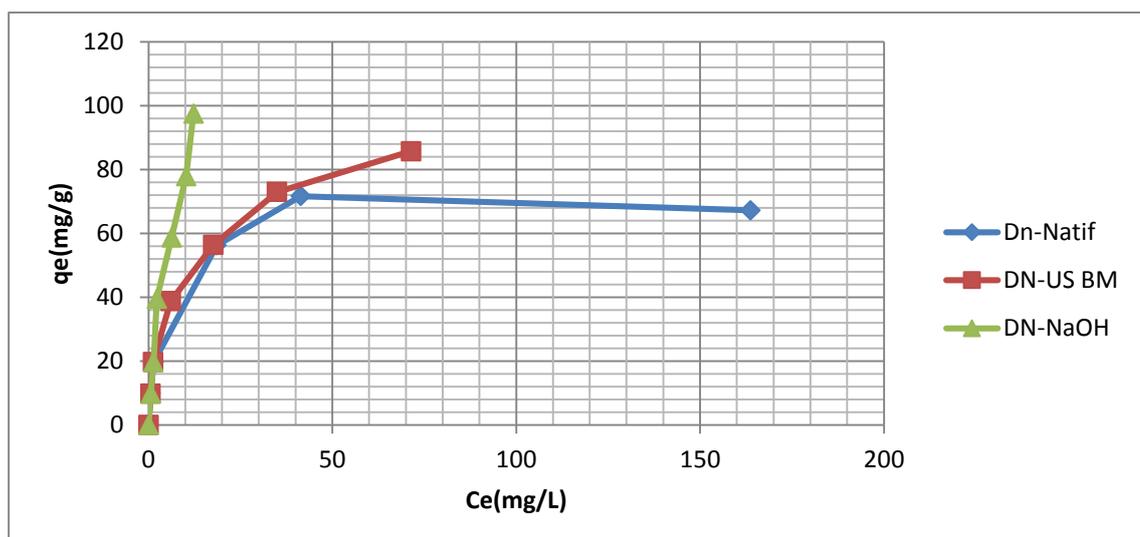


Figure 5- 12 Influence de la concentration à l'équilibre du Bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption pour la variété DN à pH 6

D'après les figures 5-11 et 5-12, nous pouvons constater que :

- La capacité maximale d'adsorption pour DN-natif est atteinte à partir de la concentration de 420 mgL⁻¹.
- Une amélioration significative de la capacité d'adsorption due aux traitements par NaOH et par US de la variété DN.
- Pour des concentrations BM inférieures à 200 ppm, nous n'avons pas noté une différence significative des capacités d'adsorption pour les trois adsorbants.

- Adsorbant traité par NaOH présente une capacité adsorptive plus élevée que les autres adsorbants quel que soit la concentration initiale de BM.

La figure 5-13 présente le taux d'élimination du BM par les adsorbants DN natif, DN-US et DN-NaOH pour une concentration initiale de 500 mgL⁻¹ et à pH 6.

D'après la figure 5-13, nous constatons qu'à 500mg/L, le taux d'élimination de BM pour l'adsorbant DN-Natif est faible par rapport aux autres adsorbants, ce qui confirme qu'il y'a une amélioration due aux traitements que nous avons opérés sur les noyaux de dattes. Ainsi, le taux d'élimination passe 67%, 86% et 98% respectivement pour DN-Natif, DN-US et DN-NaOH. Reste que le traitement chimique par NaOH est le meilleur à celui par ultrason pour l'élimination des BM à pH 6.

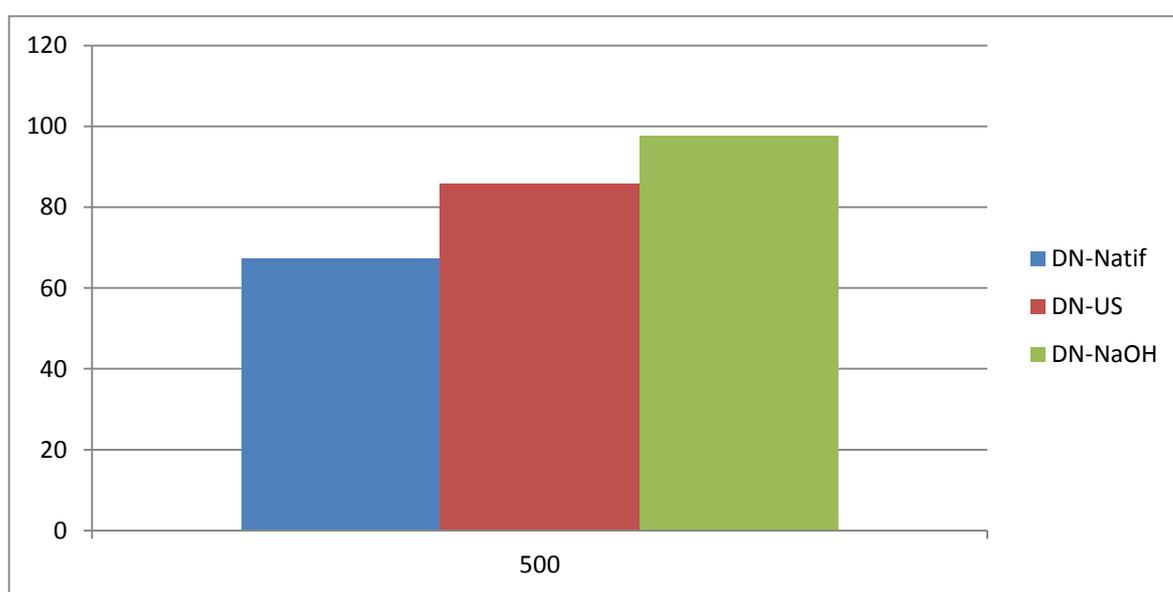


Figure 5- 13 Taux d'élimination du BM par les adsorbants DN natif, DN-US et DN-NaOH pour une concentration initiale de 500 mgL⁻¹ et à pH 6

Le taux d'adsorption du Bleu de méthylène sur les adsorbants issus des quatre variétés de noyaux de dattes pour une concentration de 500mgL⁻¹ et à pH 6 est donné par la figure 5-14.

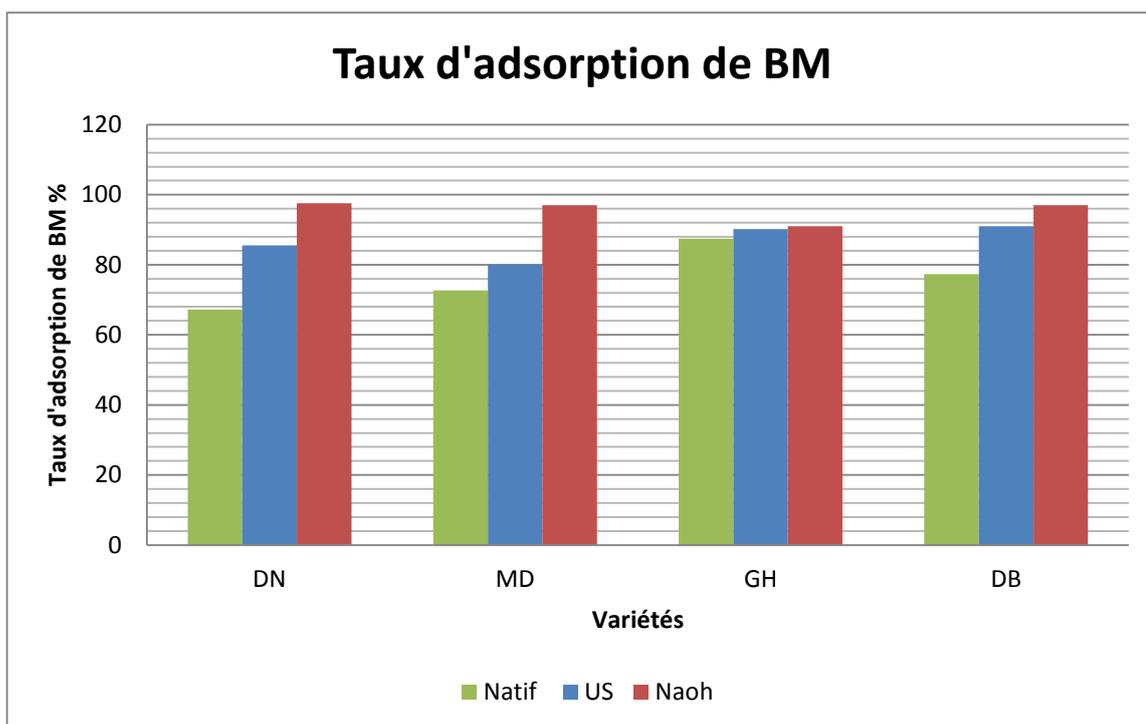


Figure 5- 14 Taux d'adsorption du Bleu de méthylène sur les adsorbants issus des quatre variétés de noyaux de dattes ($C_0=500\text{mgL}^{-1}$, pH 6)

D'après la figure 5-14 nous remarquons que les adsorbants traités par NaOH offrent les meilleurs taux d'abattement par rapport aux adsorbants natifs et aux adsorbants traités par ultrason pour les différentes variétés de noyaux de dattes utilisés.

5.3.3 Analyse de la structure des matériaux utilisés avant après adsorption

Nous allons étudier l'effet de l'adsorption des composés organiques et inorganiques sur la structure du matériau DN avant après adsorption

5.3.3.1 Effet de l'adsorption sur la cristallinité de l'adsorbant DN traités par NaOH

Nous allons étudier l'effet de l'adsorption des ions Cu^{2+} et du Bleu de Méthylène sur la cristallinité de l'adsorbant DN traité chimiquement par NaOH. La figure 5-15 représente les spectres des analyses DRX de l'adsorbant DN-NaOH après adsorption de Cuivre et après adsorption de bleu de méthylène.

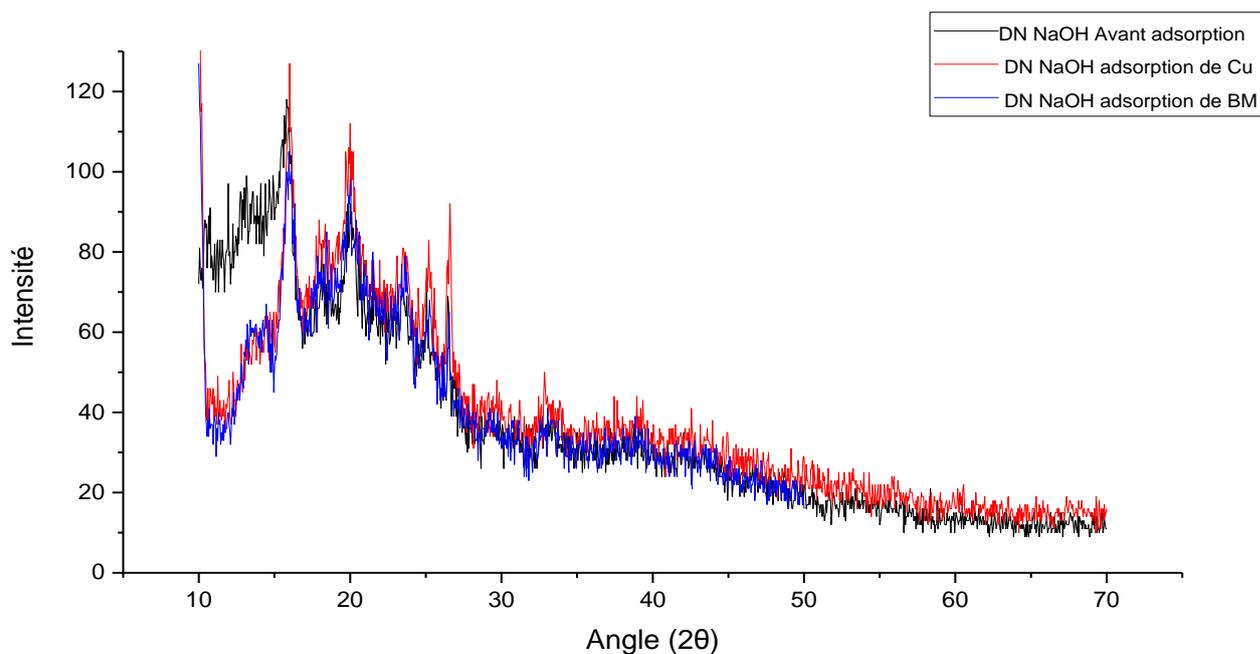


Figure 5- 15 Spectres DRX de l'adsorbant DN-NaOH avant et après adsorption par BM et par Cu^{2+}

Les diagrammes de diffraction montrent la même allure et présentent les mêmes pics de diffraction à $2\theta=16.7$ et $2\theta=21$ qui sont attribués respectivement à la présence de la cellulose (Hui et al. 2015) [96], la forme et l'intensité des deux pics de diffraction n'ont pas changé après l'adsorption ce qui indique que l'adsorption du bleu de méthylène est produite dans la région amorphe.

5.3.3.2 Effet de l'adsorption sur la présence et la nature des groupements avant et après adsorption

La présence des différents groupements sur la variété de noyaux de dattes DN avant et après adsorption des ions cuivriques et du bleu de méthylène peut être confirmée par l'analyse IR (figures 5-16, 5-17et 5-18). Pour les autres variétés de noyaux de dattes, les spectres sont donnés en annexe (Tableau annexe1).

Le tableau 5-3 donne Les vibrations des liaisons ainsi que les principaux groupements fonctionnels correspondants pour les différents adsorbants des variétés DN, DB, GH, MD (traités et non traités) avant et après adsorption.

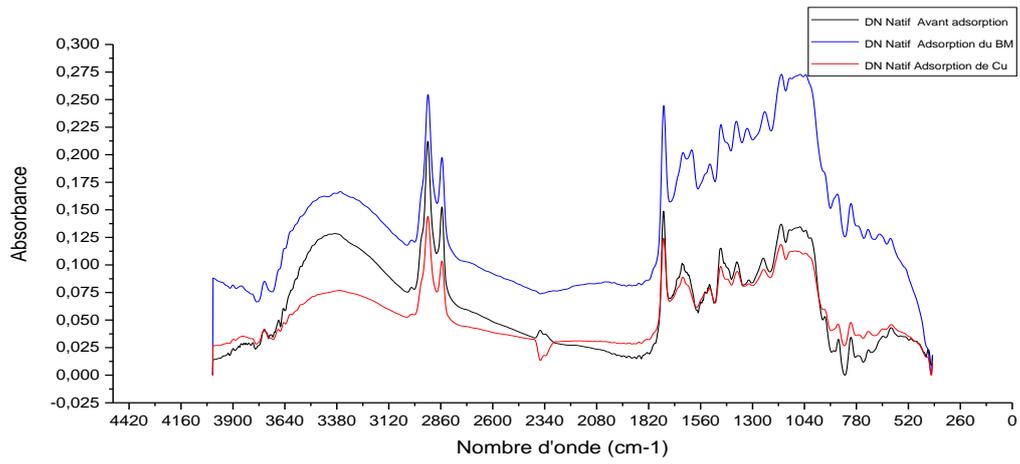


Figure 5- 16 Spectres IR de des adsorbants DN-Natif avant et après adsorption

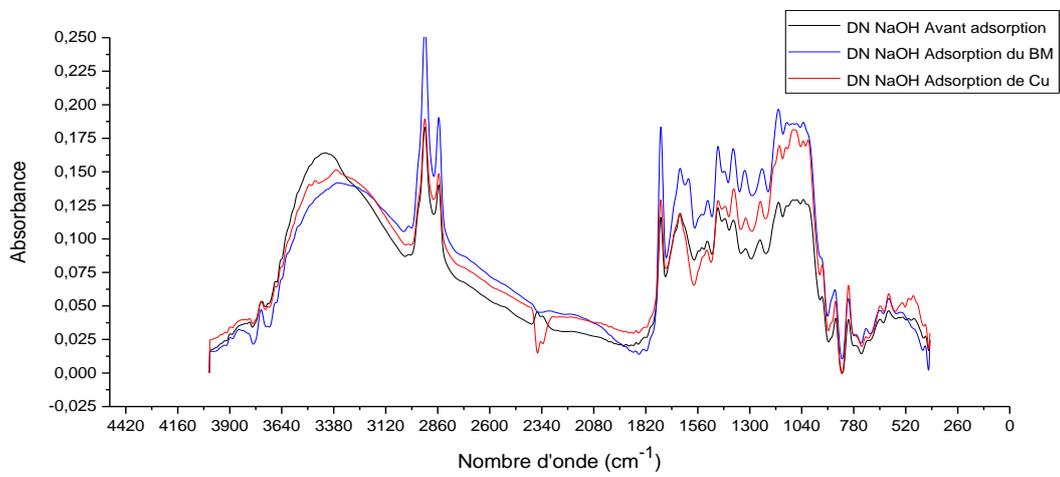


Figure 5- 17 Spectres IR de des adsorbants DN-NaOH avant et après adsorption

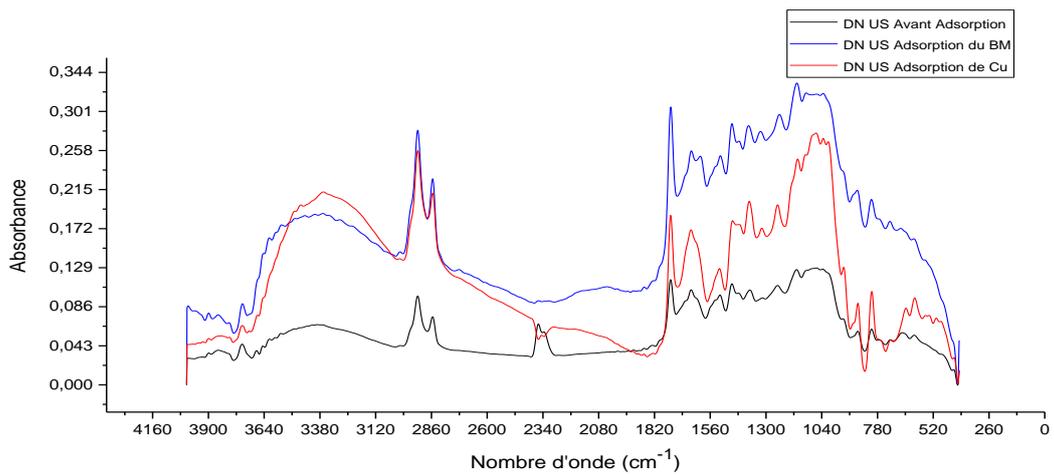


Figure 5- 18 Spectres IR de des adsorbants DN-US avant et après adsorption

Tableau 5- 3 Les principaux groupements des pics donnés par toutes les variétés en basant sur la littérature.

Longueur d'onde(cm ⁻¹)		interprétation
Adsorbant	Littérateur	
3742.0	3200-3400	Alcools O-H élongation Amines primaires N-H élongation
	3410	
3360-3420	~2960	Alcanes CH ₃ , CH ₂ élongation asymétrique Alcanes CH ₃ , CH ₂ élongation symétrique
2924	2900-2800	
2854	2870-2850	Acide carboxylique C=O élongation N-H déformation dans le plan (amine primaire)
	1740-1720	
1745	1620-1590	déformation (C=C) des cycles aromatiques de la lignine CH ₂ et CH ₃ déformation dans le plan asymétrique
1648-1652		
1512-1515	1470-1430	CH ₂ et CH ₃ déformation dans le plan symétrique O-H déformation dans le plan
1454-1459	1380-1370	
1362-1380	1410-1310	C=O élongation acétyle(la lignine) Alcools C-O élongation
	1220-1020	
1237-1248	1200-1125	C-O-C élongation déformation hors =C-H du plan
1154-1156	1220-1020	
1030-1088		
870		
807		
606.9		

D'après les figures 5-16, 5-17 et 5-18, nous constatons que les trois spectres IR pour l'adsorbant DN ont plus ou moins la même allure avec variation de l'intensité de l'absorbance.

Nous remarquons un déplacement du pic qui correspond à la vibration d'élongation du groupement (O-H) des structures aromatiques et aliphatiques de phénol, groupe de la lignine et cellulose après adsorption des polluants vers des longueurs d'onde inférieures à celui obtenue avant adsorption.

Nous remarquons aussi que pour chaque adsorbant un déplacement de pic qui correspond à la vibration d'élongation du groupement C-O-C de la cellulose vers des longueurs d'onde supérieures à celles obtenues avant adsorption.

Nous remarquons aussi la disparition de pic caractéristique de la vibration d'élongation de la fonction nitriles (C≡N) vers 2361 cm⁻¹ après adsorption des polluants. Cette disparition du pic est peut-être due à l'adsorption du polluant sur la surface de l'adsorbant entraînant ainsi l'apparition d'un effet d'écran sur les groupements nitriles.

5.3.3.3 Effet de l'adsorption sur la surface de l'adsorbant avant et après adsorption

Les résultats de l'Etude de la morphologie par Microscope électronique à balayage (MEB) obtenus pour la variété de noyaux de dattes DN sont représentés dans la figure 5-19.

Les images obtenues pour les autres variétés de noyaux de dattes (DB, MD et GH) sont données dans l'annexe (figure annexe 1, figure annexe 2 et figure annexe 3).

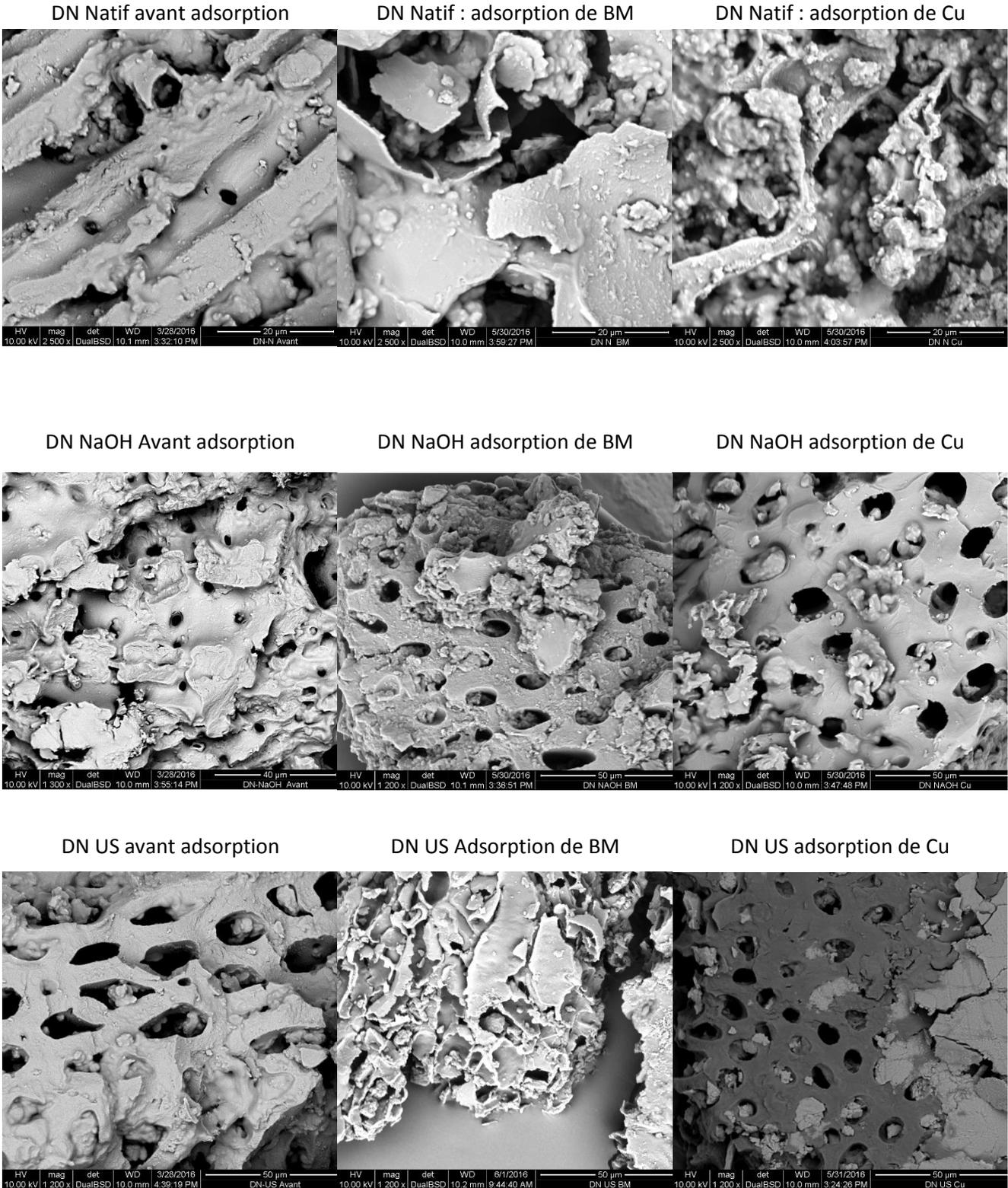


Figure 5- 19 Images données par le MEB des adsorbant DN-Natif, DN-NaOH, DN US avant et après adsorption

D'après la figure 5-19, nous observons une diminution de la porosité après adsorption des deux polluants (Cu et BM) particulièrement dans le cas de BM. Cette diminution est due à la déposition du polluant sur les cavités que nous avons observées sur la surface des adsorbants avant adsorption. La disparition, même partielle, des macros et des micropores montre que le phénomène d'adsorption peut être de surface mais aussi de profondeur.

5.3.3.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Afin de déterminer le modèle cinétique d'adsorption des ions de cuivre et du bleu de méthylène sur l'adsorbant DN, deux modèles ont été appliqués pour décrire la cinétique d'adsorption, nous citons : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

La recherche de l'ordre de la cinétique d'adsorption consiste à tracer la courbe $L(q_e - q_t) = f(t)$ pour le modèle de pseudo-premier ordre et la courbe $t/q = f(t)$ pour le modèle de pseudo-second ordre.

5.3.3.4.1 Cas d'adsorption de Cuivre :

La figure 5-20 et la figure 5-21 représentent respectivement l'évolution de $\ln(q_e - q_t)$ et de t/q_e en fonction du temps de sorption.

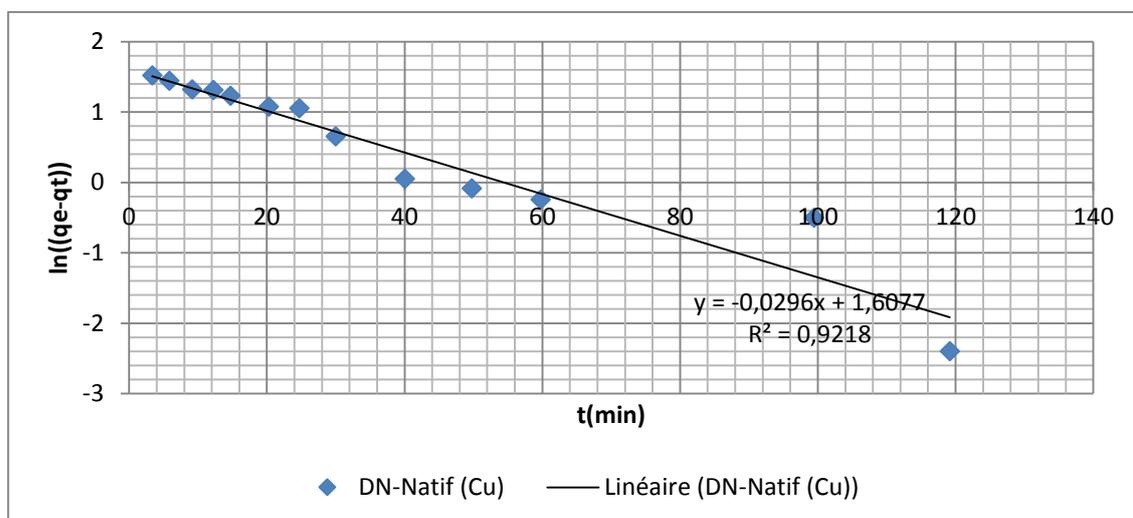


Figure 5- 20 Model pseudo premier ordre Log (q_e-q_t) = f(t)

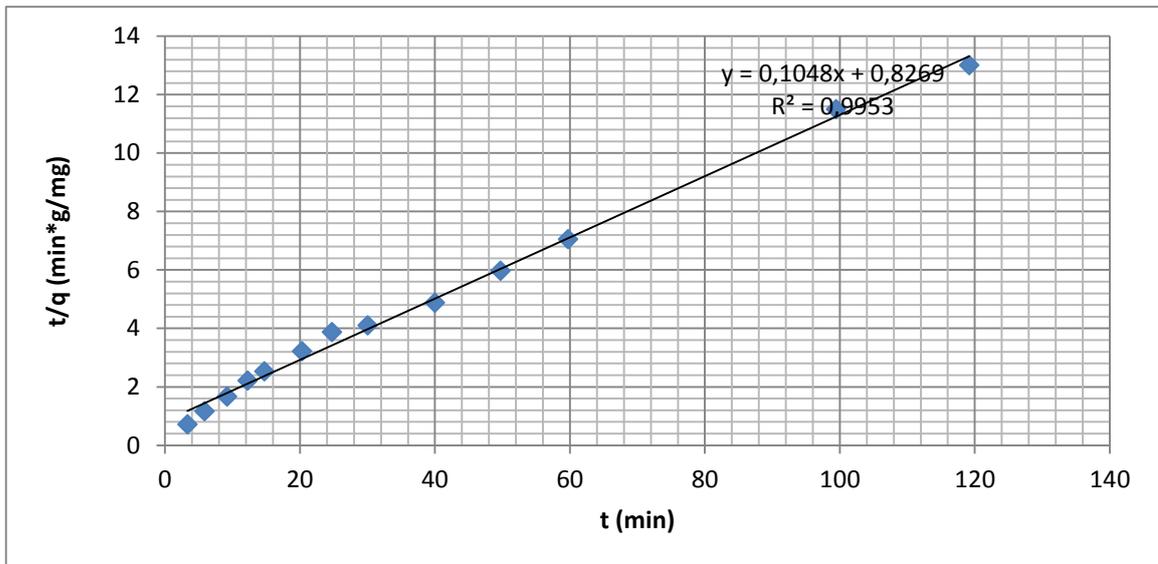


Figure 5- 21 Model pseudo second ordre $t/q = f(t)$

Les paramètres de réaction de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine sont regroupés dans le tableau 5-5 :

Tableau 5- 4 Paramètres des modèles pseudo premier ordre et de pseudo second ordre

	Pseudo-premier ordre		Pseudo-second ordre	
	R ²	K1 (min ⁻¹)	R ²	K2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
Cu ²⁺	0.9218	0.0296	0.995	0.0131

Les résultats montrent que le modèle de pseudo-second ordre était le meilleur pour décrire la cinétique de Cu²⁺ pour l'adsorbant DN par rapport au modèle de pseudo-premier ordre et ce en tenant compte des coefficients de détermination (R²).

Le modèle cinétique Pseudo-second ordre implique que le processus prédominant ici est La chimisorption, ce qui implique un échange d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [95]

5.3.3.4.2 Cas d'adsorption Bleu de Méthylène :

La figure 5-22 et la figure 5-23 représentent respectivement l'évolution de $\ln(q_e - q_t)$ et de t/q_e en fonction du temps de sorption.

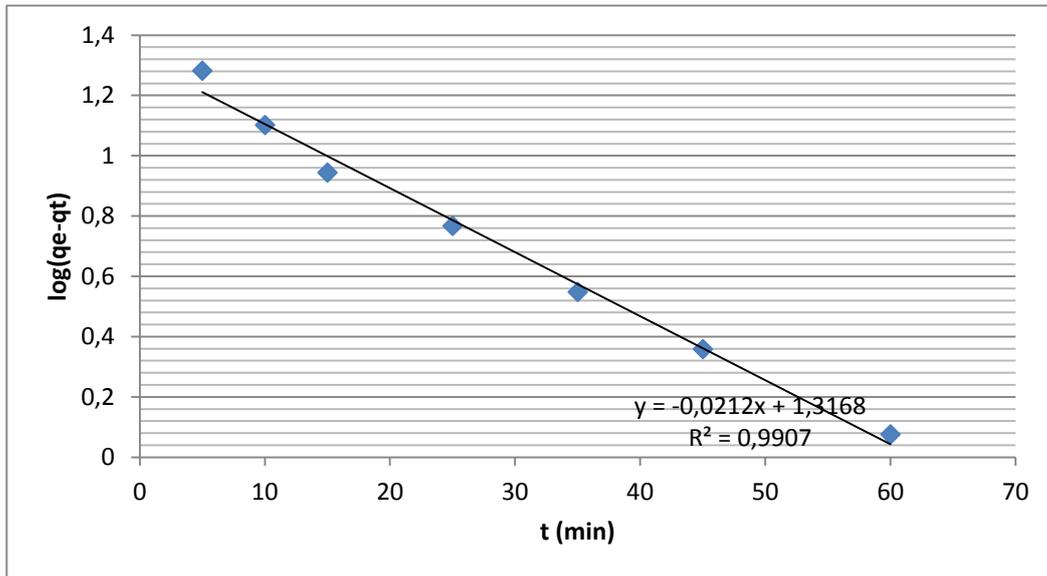


Figure 5- 22 Model pseudo premier ordre $\text{Log}(q_e - q_t) = f(t)$

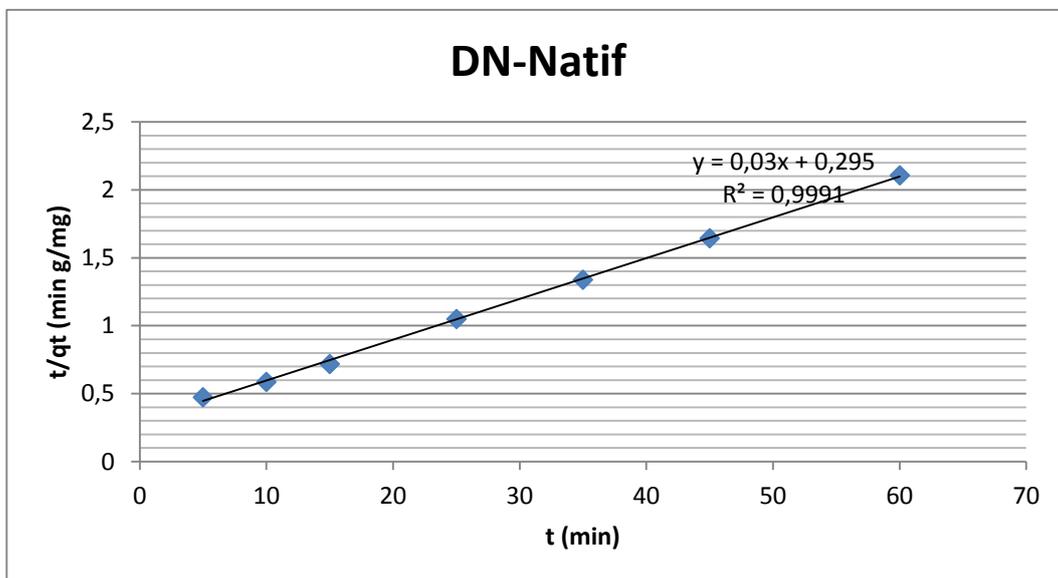


Figure 5- 23 Model pseudo second ordre $t/q = f(t)$

Les paramètres de réaction de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine sont regroupés dans le tableau 5-6 :

Tableau 5- 5 Paramètres de modèles pseudo premier ordre et de pseudo second ordre

	Pseudo-premier ordre		Pseudo-second ordre	
	R ²	K1(min ⁻¹)	R ²	K2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
BM	0.9907	0.0489	0.9991	0.0031

Les résultats montrent que le modèle de pseudo-second ordre était le meilleur pour décrire la cinétique de BM pour l'adsorbant DN par rapport au modèle de pseudo-premier ordre et ce en tenant compte des coefficients de détermination (R²).

Le modèle cinétique Pseudo-second ordre implique que le processus prédominant ici est La chimisorption, ce qui implique un échange d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [95]

5.4 Comparaisons avec quelques travaux sur l'adsorption de bleu de méthylène et le cuivre :

Les valeurs de la capacité d'adsorption obtenue avec les noyaux de dattes sous forme brute ou sous forme traitée sont relativement intéressantes aux vues des données de la littérature (tableaux 5-6 et 5-7).

Tableau 5- 6 Etudes portant sur l'adsorption de Cu(II) sur les différents adsorbants.

Adsorbant	Capacité d'adsorption des ions Cu (II) (mgg ⁻¹)	Référence
Noyaux d'olives	19.2	[98]
Sciure de bois	8.45	[99]
Argile	6.2	[101]
	7.1	
Bentonite	12	[102]
	26	
Noyaux des dattes :		Cette étude
DN-NaOH	17.40	
DN-US	8.65	
DN-Natif	8.20	

Tableau 5- 7 Etudes portant sur l'adsorption de BM sur les différents adsorbants.

Adsorbant	Capacité d'adsorption de BM (mgg⁻¹)	Références
Charbon actif produit à partir de la balle du riz	427	[103]
Charbon actif issue des balles du riz	611	[104]
Charbon actif issue des coquilles de noix de coco	927	[105]
Charbon actif issue des folioles de palmier dattier	52	[106]
Noyaux des dattes :		
DN-NaOH	97.54	
DN-US	85.72	Cette étude
DN-Natif	73.00	

D'après cette comparaison il est conclu que les noyaux de datte peuvent être utilisés pour le traitement des effluents métallifères et organiques

Conclusion générale :

L'objectif de notre travail est la caractérisation des adsorbants issus des déchets végétaux qui sont les noyaux de dattes ainsi que le traitement des ions métallique Cu^{2+} et le Colorant Bleu de méthylène, l'adsorbant étudié est utilisé sous trois formes : forme natif, traité chimiquement par la soude (NaOH) et traité par ultrason.

Le travail expérimental a été divisé essentiellement en deux parties. La première partie consiste à caractériser les adsorbants traités et non traités issus des quatre variétés à savoir Deglet Nour, Ghars, Mech-degla et Deglat beida. La caractérisation a été faite par le microscope électronique à balayage (MEB), par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par la diffractométrie de rayons X (DRX).

L'analyse par diffractométrie de rayons X (DRX) a montré le caractère amorphe de l'adsorbant DN-Natif et DN-NaOH avec une faible cristallinité dans le domaine de 2θ allant de 10 à 26.5° .

Les spectres IR obtenus montrent la présence de différents groupes oxygénés (-OH, -COOH, C-O, ...) à côté des structures carboniques d'origine aromatiques et aliphatiques.

Les résultats obtenus par MEB montrent que la porosité augmente progressivement de l'adsorbant natif vers les adsorbants traités par ultrason et par NaOH.

Afin d'avoir une idée sur le comportement de nos adsorbants après adsorption, nous avons appliqués les mêmes techniques de caractérisation que celles utilisées avant adsorption. Les résultats ont montré que :

- Les adsorbants ont gardé une structure amorphe avec une faible cristallinité,
- Les spectres infrarouges après adsorption ont la même allure que celle trouvé avant adsorption avec parfois des variations de l'intensité ainsi que des déplacements des certains pics tels que celui qui correspond à la vibration d'élongation du (O-H) des alcools,
- Les résultats obtenus par le MEB ont montré un remplissage partiel des pores dans les différents adsorbants étudiés.

La deuxième partie consiste à étudier l'effet de quelques paramètres expérimentaux à savoir le pH, la concentration de l'adsorbat, la variété et le mode de traitement de l'adsorbant en mode batch sur l'adsorption de cuivre et du BM.

Les expériences ont montré que le pH est un facteur très important à prendre dans le mécanisme d'adsorption. En raison de la complexité de la matière biologique employée il est possible que plusieurs mécanismes puissent intervenir dans le processus d'adsorption tel que l'échange ionique, la complexation, la micro précipitation ... etc.

D'après les résultats obtenus, une capacité maxima dans le cas des ions Cu^{2+} est atteinte à pH 5. Elle est de l'ordre de 6.604 mg/g, 8.611mg/g, 8.910 mg/g et 10.052 mg/g pour les adsorbants DB, GH, MD et DN non traités respectivement alors que dans le cas du Bleu de méthylène le pH 6 a donné une capacité de l'ordre de 28 mg/g pour l'adsorbant DN-Natif.

Nous avons observé que pour dans le cas des ions Cu^{2+} le temps de contact de 120 min est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour l'adsorbant DN-Natif, pour le bleu de méthylène le temps d'équilibre est autour de 180min pour le même adsorbant. Le modèle de type pseudo second ordre se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux avec une constante de vitesse de 0.0131g/mg et 0.0031g/mg pour les ions Cu^{2+} et Bleu de méthylène respectivement.

L'étude a montré aussi que l'adsorbant traité par NaOH a donné des meilleurs résultats que l'adsorbant natif et l'adsorbant traité par US pour les deux polluants.

Il demeure bien entendu que notre étude est loin d'être achevée, ainsi certains paramètres devraient être étudiés que ce soit dans la partie caractérisation ou la partie optimisation des paramètres à savoir : BET, potentiel Zeta et ATG dans la partie caractérisation ainsi l'influence de la température, de la vitesse d'agitation et la granulométrie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] L.-M. Sun, F. Meunier, Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide, Référence J2730, Vol.1, Techniques de l'ingénieur, 2003
- [2] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal., Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . J. Hazard. Mater. B119 (2005) 189-194.
- [3] E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas, A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave, energy. Fuel. 87 (2008) 3278–3285.
- [4] M. Valix, W.H. Cheung, G. McKay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, Chemosphere. 56 (2004) 493–501.
- [5] I.Y.R. Adamson, D.H. Bowden, The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. Lab. Invest., 30 (1978) 35-42.
- [6] S. E. Chitour, Physico-chimie des surfaces. Vol. II. ed. OPU. 1992.
- [7] L. Robel, Opération unitaire (adsorption). Technique d'ingénieur ; j2. j2730, 1989
- [8] M. Meinck, Les eaux résiduaires industrielles. ed. tec.et doc (masson et cie) paris, 1982.
- [9] W. Kenfelder : gestion des eaux usées urbaines et industrielles. ed. Tec et doc. lavoisier, paris. 1982.
- [10] F. Edeline : L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie ed. cebedoc; lavoisier. 1992.
- [11] S. De Flora, K.E. Wetterhahn: Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. Life Chemi Reports, 7 (1989) 169- 244.
- [12] E. Otabong : Chemistry of Cr in some Swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. Commun. In Soil Sci. Plant Anal., 21(9,10), (1990) 687-703.
- [13] G.E. Schubert, E. Sinner, G. Otten, Resistenz des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach Folsäureinjektion. Virch. Arch. Abt. Path. Anat., 353, (1997) 207-220.
- [14] R. Desjardins : Traitement des eaux, 2eme Edition, Edition Lavoisier, Paris, 1990.
- [15] F. Edline : L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, Édition CEBEDOC EDITEUR 2ème édition, LIEGE, 1992. 251-271.

- [16] N. NAIB : Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes. (2006).
- [17] Y. Onal, Akmil-Basar, Sarici-Ozdemir : investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, journal of hazardous materials, 146: (2007) 194-203.
- [18] M. Djerbi : Précis de phoeniculture.Ed.FAO, Rome, 1994, 52-58.
- [19] M. Mazoyer : le monde agricole au XXIème siècle. Ed. Mathilde Majorel, 22, 2002
- [20] M. Feldman: Evolution of plants. Ed. Longman, London, 1976, 120-128.
- [21] E. Espiard : Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. Tech et Doc-Lavoisier, 2002. 360.
- [22] M. Hadjari, M. Kadi Hanifi, La mise en œuvre de la fermentation de jus de datte étude cinétique et biochimique, mémoire d'ingénieur en sciences alimentaire, mascara,2005, 21-22-23.
- [23] P.Gilles : Cultiver le palmier dattier, Ed. CIRAS, 2000, 110.
- [24] G. Toutain : Eléments d'agronomie saharienne de la recherche au développement. Ed. JOUVE, Paris, 1979. 276.
- [25] G. Toutain,. Eléments d'agronomie saharienne et la recherche au développement,Marrakech, Maroc,1979, 277 p
- [26] R. Buckley, and P. Gullan, Annual Review of Ecology and Systematics, 1991, 111-135.
- [27] L. Haddad, Quelques données sur la bio-écologie d'Ectomyelois ceratoniae dans les régions de Touggourt et de Ouargla, en vue d'une éventuelle lutte contre ce prédateur, mémoire d'ingénieur en agronomie, I.A.S., Ouargla, 2000, 62 p
- [28] M. Buelguedj, Caractéristiques des cultivars de dattes dans les palmeraies du Sud - Est Algérien, N° 11, Ed. INRAA. El-Harrach, Alger, 2001, 289.
- [29] S. Hanachi, D. Khitri, A. Benkhalifa, et al : Inventaire variétal de la palmeraie algérienne, 1998, 225.
- [30] V. DOWSON, et A. ATEN : Introduction à la transformation industrielle des fruits, Tec Lavoisier, Paris, New York, 2002, 147-149-150-151 p.
- [31] M. Belguedj : Le marché des dattes. Atelier national sur la phoeniculture. inraa, Alger, 2009.
- [32] Caractérisation, évaluations de la qualité de la datte et identification des cultivars rares de palmier de la région ziban, revue de l'i.n.r.a., 21-39.
- [33] P. Gilles : Cultiver le palmier dattier, Ed. CIRAS, 2000,110.
- [34] A. Chehma, H. Longo : Valorisation des sous-produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail, revu des énergies renouvelables production et valorisation biomasse, (2001) 56-64.

- [35] A. Sabah, A. Jassim Naji, In vitro Evaluation of the Antiviral Activity of an Extract of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Pits on a *Pseudomonas* Phage, (2007) 1- 6.
- [36] Y. Noui, Caractérisation physico-chimique comparative des deux tissus constitutifs de la pulpe de datte Mech-Degla., Thèse de Magister, Département de génie alimentaire, Université de Boumerdès, 2007, 62.
- [37] A. Touzi, Kaida : Production et Valorisation de Biomasse, 2001, 75-78.
- [38] M. Belguedj : Caractéristiques des cultivars de dattiers dans les palmeraies du Sud-Est Algérien, 2002, 204-251.
- [39] N. Askeur, N. Balaouane : Etude de la qualité physico-chimique, biochimique et microbiologique des noyaux de dattes en vue d'une meilleure valorisation. (2006).
- [40] A. Khalifa : Effect of source of pollen on the physical and chemical quality of (Amhat) date variety», *Date Palm Journal*, Vol. 2(2), 1997, 88-92.
- [41] S. Acourene, M. Tama : Caractérisation physicochimique des principaux cultivars de datte de la région de Ziban. *Revue recherche Agronomique*, Ed. INRAA, N° 1, 1997, 59-66.
- [42] M. Buelguedj : Caractéristiques des cultivars de dattes dans les palmeraies du Sud - Est Algérien", N° 11, Ed. INA. El-Harrach, Alger, 2001, 289.
- [45] E. Espiard : Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. Tech et Doc-Lavoisier, 2002, 360.
- [46] S. Bouanani, M. Zeggar, S. Aouadi : Valorisation des noyaux de datte par fractionnement des polysaccharides, ed IRA 2007.
- [47] S. Besbes, C. Blecker, C. Deroanne, H. Drinan, H. Attia, Chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction, (2004) 577-584.
- [49] M. S. Rahman, S. Kasapis, N. S. Z. Al-Kharusi, et al, Composition characterization and thermal transition of date pits powders. *Journal of Food Engineering*. (2007).
- [50] M. Di Benedetto : Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, métaux lourds, Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne. 1997.
- [51] A. Loué : Oligo-éléments en agriculture. Ed. Nathan (Ed), 1993, 45-177.
- [52] A. Kabata-Pendias, H. Pendias : Trace elements in soils and plants. CRC Press, London. 2001.
- [53] P. Diard, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration : Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, France, 1996.
- [54] M. Crine, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, *Turbune de l'eau*, N° 561, 1993, 3-19.
- [55] M. Gelmachar-von Mallinckrodr, Acute metal toxicity in humans, In : *Metals and their compounds in the environment*, Edit E. Merian, VCH, Weinheim, Germany, 481-489, 1991.

- [56] J. J. Morgan, W. Stumm, Chemical process in the environment, Edit E. Merian, VCH, Weinheim, Germany, (1991) 67-103.
- [57] B. M. Sanders, K. D. Jenkins, W. G. Sunda, J. D. Costlow, Free cupric ion activity in sea water : effects on methallonthionein and growth in crab larvae, science, N°222 (1983), 53-55.
- [58] Jr. Hurlbut, C. Klein, Manual de Lineralogia de Dana, Editorial Reverté, Barcelona, 564, 1982.
- [59] H. K. Wedepohl, The composition of the continental crust, Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(7), (1995) 1217-1232.
- [60] Anonyme, Britannica Encyclopedia, Sociedad Comercial y Editorial Santiago Ltda, Lima, 2800, 2007.
- [61] J. E. Fergusson, The Heavy Elements : Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, Pergamon Press, Oxford, 614, 1990.
- [62] B. J. Alloway, D. C. Ayres, Chemical Principles of Environmental Pollution Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394, 1997.
- [63] G. S. Plumlee, T. L. Ziefler, The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials, In : B. S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry, Treatise on Geochemistry, Elsevier-Pergamon, Oxford, 264-310, 2003.
- [64] H. Karl Summera, Josef Lichmanneggera, W. Nathan Bandowb Don, A. Choib Alan, DiSpiritob Bernhard Michalke, The biogenic methanobactin is an effective chelator for copper in a rat model for Wilson disease, journal of Trace Elements in Medicine and Biology , 25 (2011) 36-41.
- [65] M. Chris, A. Lim Michael, Cater Julian, F. B. Mercer, Sharon La Fontaine, Copper-dependent interaction of glutathione with the N termini of the copper ATPases (ATP7A and ATP7B) defective in Menkes and Wilson diseases, Biochemical and Biophysical Research Communications, Volume 348, Issue 2, 22 (2006) 428-436.
- [66] N. Wong, M. Wong, K. Shiu, J. Qiu , Dependency of copper toxicity to polychaete larvae on algal concentration, Aquatic Toxicology, 77 (2006) 117-125.
- [67] J. O. Lechie, J. A. Davis, Aqueous environmental chemistry of copper, in Copper in the Environment, Part 1, J. O. Nriagu, Ed, J. Wiley and sons, 90-121, 1979.
- [68] A. Welham, The theory of dyeing (and the secret of life), J. Soc. Dyers Colour, 116 (2000) 140-143.
- [69] INRS, Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail, N°100, France, 4ème trimestre, 2004.
- [70] L. Yao Tung, C.H. Weng, F.Y. Chen, Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, Separation and Purification Technology, 64 (2008) 26-30.
- [71] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, Appl. Surf. Sci., 167 (2000) 51-58.

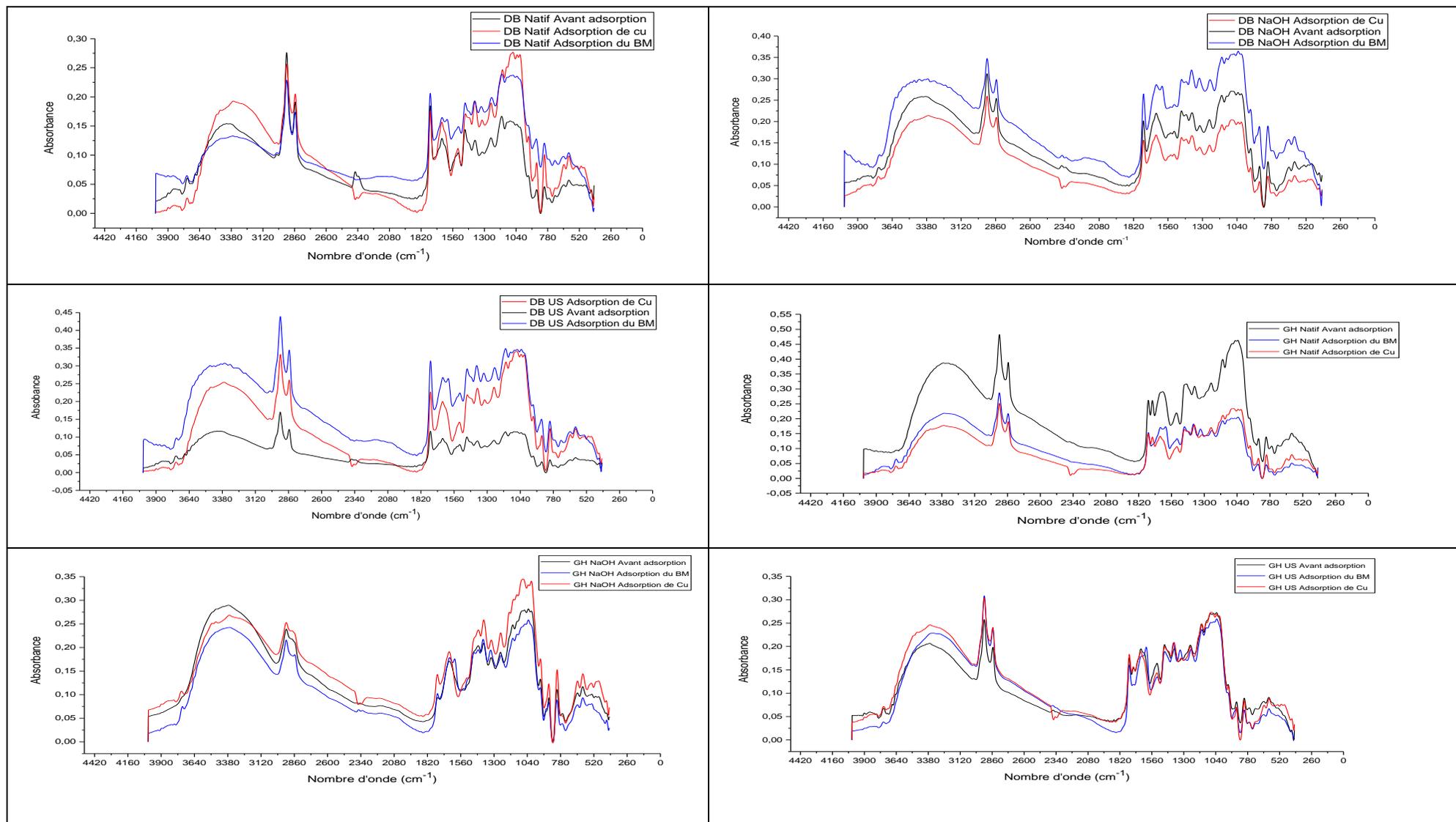
- [72] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, M. Elaloui, J.M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 (2003) 27–36.
- [73] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse Université Ibn zohr agadir, N°65, 2008, 40-65.
- [74] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties, *Water research*, 30(5), (1996) 1137-1142.
- [75] J. P. Chen, L. Wng, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, *Chemosphere*, 54(3), (2004) pp.397-404.
- [76] Jr. W. J. Weber, B.M. Vanvliet, Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment. In : Suffet, I.H., McGuire, M.J. (Eds.), *Activated carbon Adsorption of organics from the Aqueous Phase*, Ann Arbor Science Michigan, U.S.A, 1980.
- [77] M.C. Reddy, Removal of direct dye from aqueous solution with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste, *Journal of Scientific and Industrial Research*, Vol 65, 2006, 443-446.
- [78] N. Bouchemal, Z. Merzougui, F. Addoun, Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de dattes, *Journal de la société Algérienne de chimie*, Vol 21, 2011, 1-14.
- [79] A. Benaissa, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, 2012, 14-36.
- [80] A. Abouzaid, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile, Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001, 52-62.
- [81] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, *Précis de médecine du travail*, 5^{ème} Edition Mason, 838-845, 1987.
- [82] C. Blieffer, R. Perraud, *Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets*. Editions de boeck, Bruxelles, 10, 2004.
- [83] R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, Y. Wang, Y. Li, L. Zou, Use of rice husk dor adsorption of congo red from aqueous solution in column mode, *Bioresource Technology*, Vol 99 (8), (2008) 2938-2946.
- [84] T. Norseth, The carcinogenicity of chromium, *Environ. Health prespect*, Vol 15, (1981) 255-270.

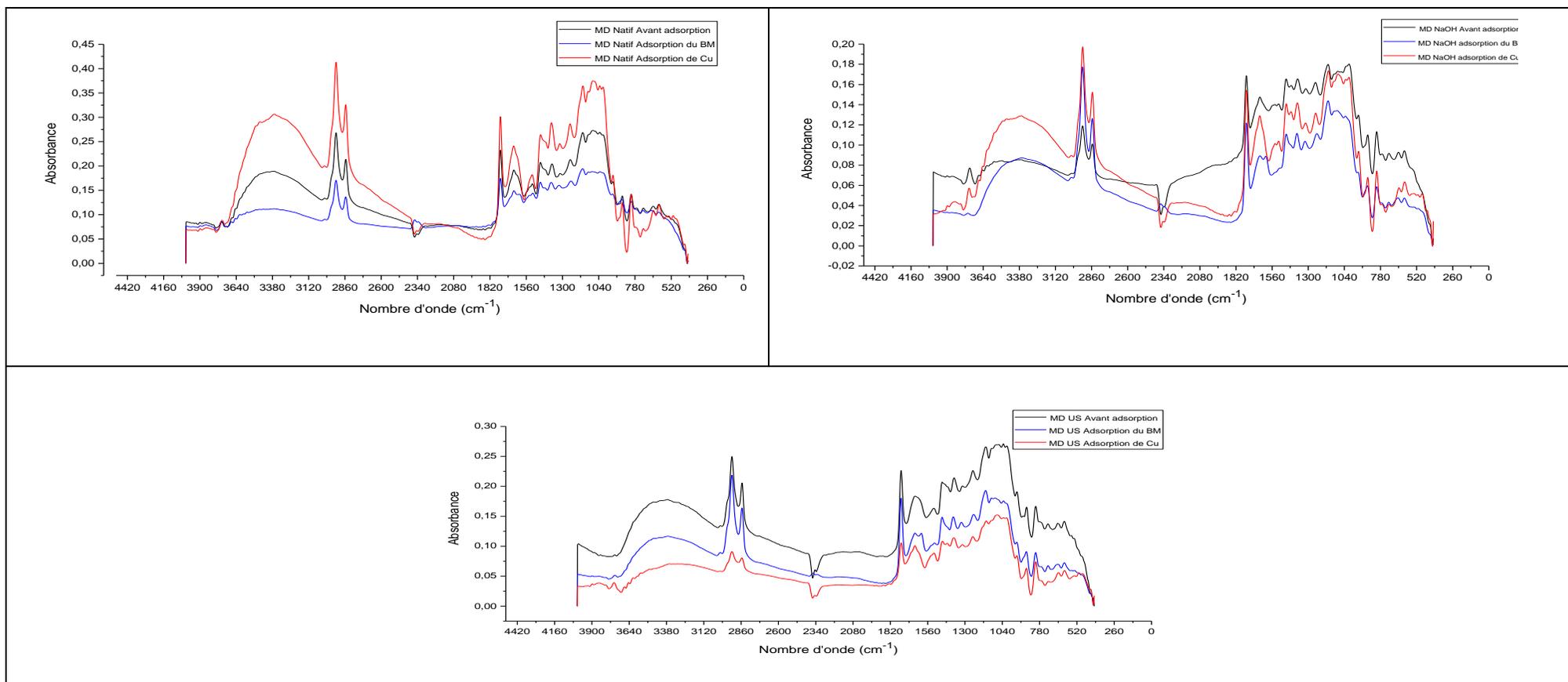
- [85] A. Rais, K. Rajeev, Adsorption removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon, *Applied Surface Science*, Vol 257, (2010) 1628-1633.
- [86] G.E. Walsh, L.H. Bahner, W.B. Houning, Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes, *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, Vol 21, (1980) 169-179.
- [87] O. Baghriche, Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge congo) en solution aqueuse, Thèse de Magister, Université mentouri constantine, 2005, 24-35.
- [88] F. Meink, H. Stoof, H. Kohschuter, *Les eaux résiduaires industrielles*, masson 2ème édition, 14-15, 1977.
- [89] M.Zarrouk, Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif, Thèse ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE, France, 1990,16-17.
- [90] J. Vandgans, A.M. Kerasabc, M. Hoenig, Spectrométrie d'adsorption atomique, article N° PE2 825, *Technique de l'ingénieur*, 1997.
- [91] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage : Principe et équipement, article N° P 865v3, *Techniques de l'ingénieur*, 2013.
- [92] G.A. Jouenne, *Traité de Céramique et Matériaux Minéraux*, Edition Septima, Paris,294, 1990.
- [93] T. Holtzpfell, *Les Minéraux Argileux- Préparation, analyse diffractométrique et Détermination*, Société Géologique du Nord , 1985.
- [94] A.K. Meena, K. Kadirvelu, G.K. Mishraa, C. Rajagopal, P.N. Nagar, Adsorption removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*), *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), (2008) 604-611.
- [95] F. Bouhamed, Z. Elouear, J. Bouzid, Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones : Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43 (2012) 741-749.
- [96] H. Hui, Z. Jubin, L. Kangli, T. Yayun, Characterization of *acidosaedulis* shell and its biosorption of copper ions from aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), (2015) 357-364.
- [97] L. André, M.M. Cazzetta Alessandro, M. Varfas Eurica, H. Nogami Marcos, R. Kunita Marcos, C. Guilherme Alessandro, L. Martins Tais, C.G. Silva Juliana, Moraes, C. Vitor Almeida, NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell : kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 174 (2011) 117-125.
- [98] T. Bohli, A. Ouderni, N. Fiol, I. Villaescusa, Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases, *Comptes Rendus Chimie*, 18(1), (2015) 88-99.

- [99] S. Larous, A. Meniai, M. Lehocine, Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust, *Desalination*, 185(1-3), (2005) 483-490.
- [100] M. Bagane, S. Guza, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Annales de chimie Science des matériaux*, 25(8),(2000) 615-625.
- [101] D. Bendaho, D. Ained-Tabet, D. Basou, Adsorption du cuivre Cu(II) en solution par l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama sud-ouest algérien, *Revue science ds matériaux, Laboratoire LARHYSS*, (2014) 33-34.
- [102] S. Ding, Y. Sun, C. Yang, B. Xu, Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it, *Mining Science and Technology (china)*, 19(4), (2009) 489-492.
- [103] L. Lin, S. Zhai, Z. Xiao, Y. Song, Q. An, X. Song, Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-Pretreated rice husks, *Bioresource Technology*, 136 (2013) 437-443.
- [104] Y. Chen, S.Zhai, N. Liu, Y. Song, Q. An, X. Song, Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-Pretreated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and H₃PO₄ activation, *Bioresource Technology*, 144 (2013) 401-409.
- [105] A. Cazetta, A. Vargas, E. Nogami, M.Kunita, M.Guilherme, A.Martins, T.Silva, J. Moraes, V. Almeida, NaOH-Activate carbon of high surface area produce from coconut shell : kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 174 (1), (2011) 117-125.
- [106] E. El-Shafey, S. Ali, S. El-Busafi, H. El-Lawati, Preparation and characterization of surface functionalized activated carbons from date plum leaflets and application for methylene blue removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3),(2016) 2713-2724.

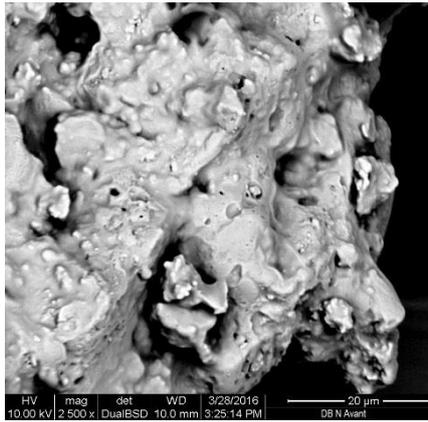
Annexe

Tableau annexe 1 : Spectres IR des adsorbant DB, GH, MD avant et après adsorption

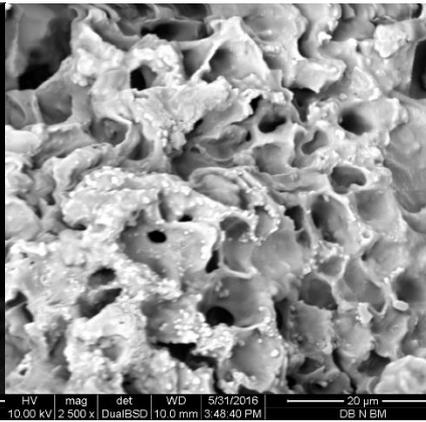




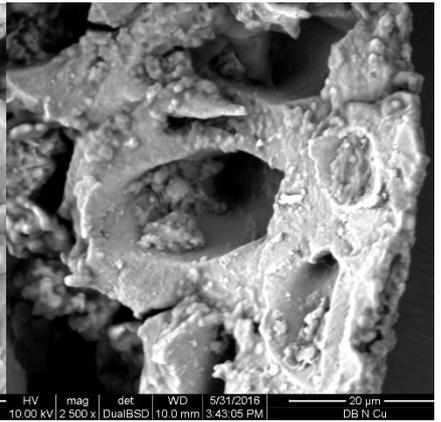
DB-Natif avant adsorption



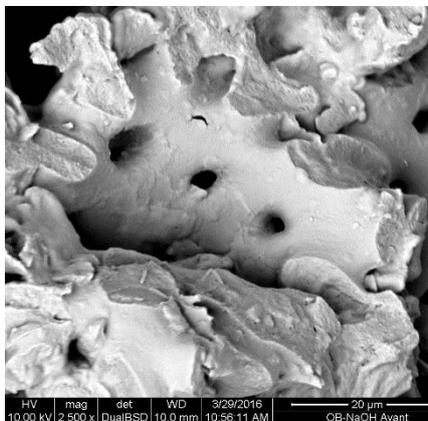
DB-Natif Adsorption de BM



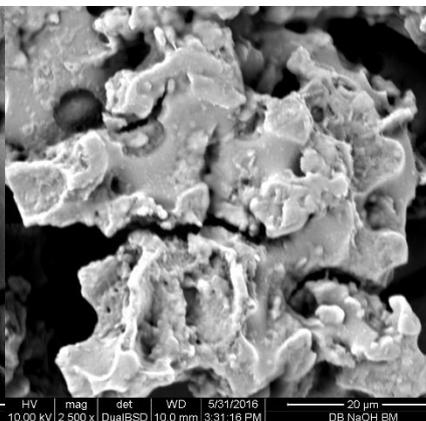
DB-Natif adsorption de Cu



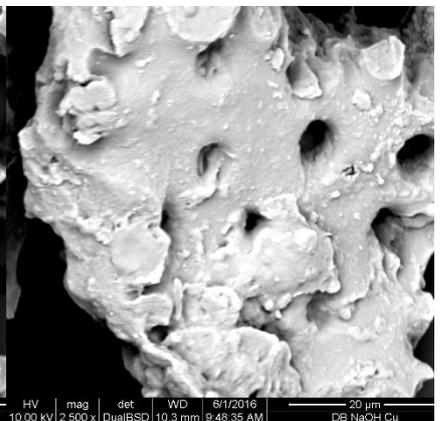
DB-NaOH Avant adsorption



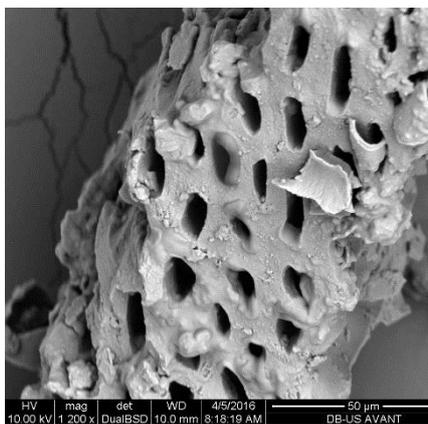
DB-NaOH adsorption de B



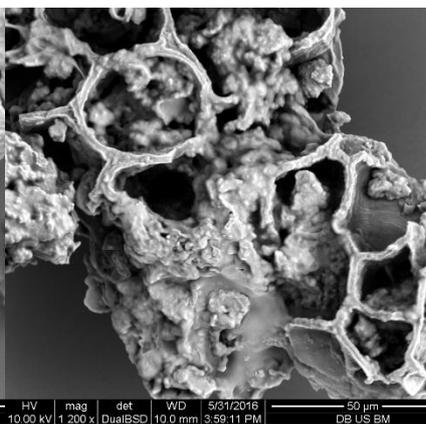
DB-NaOH Adsorption de Cu



DB-US avant adsorption



DB-US adsorption BM



DB-US adsorption Cu

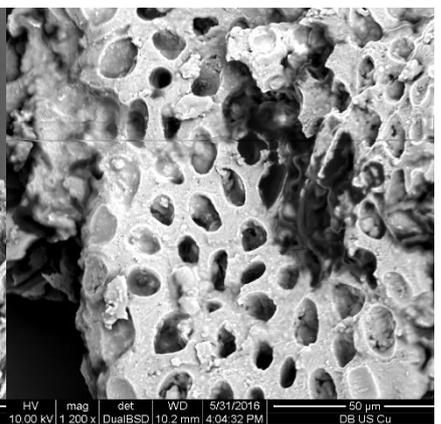


Figure annexe 1 Images MEB des adsorbants de la variété DB avant et après adsorption

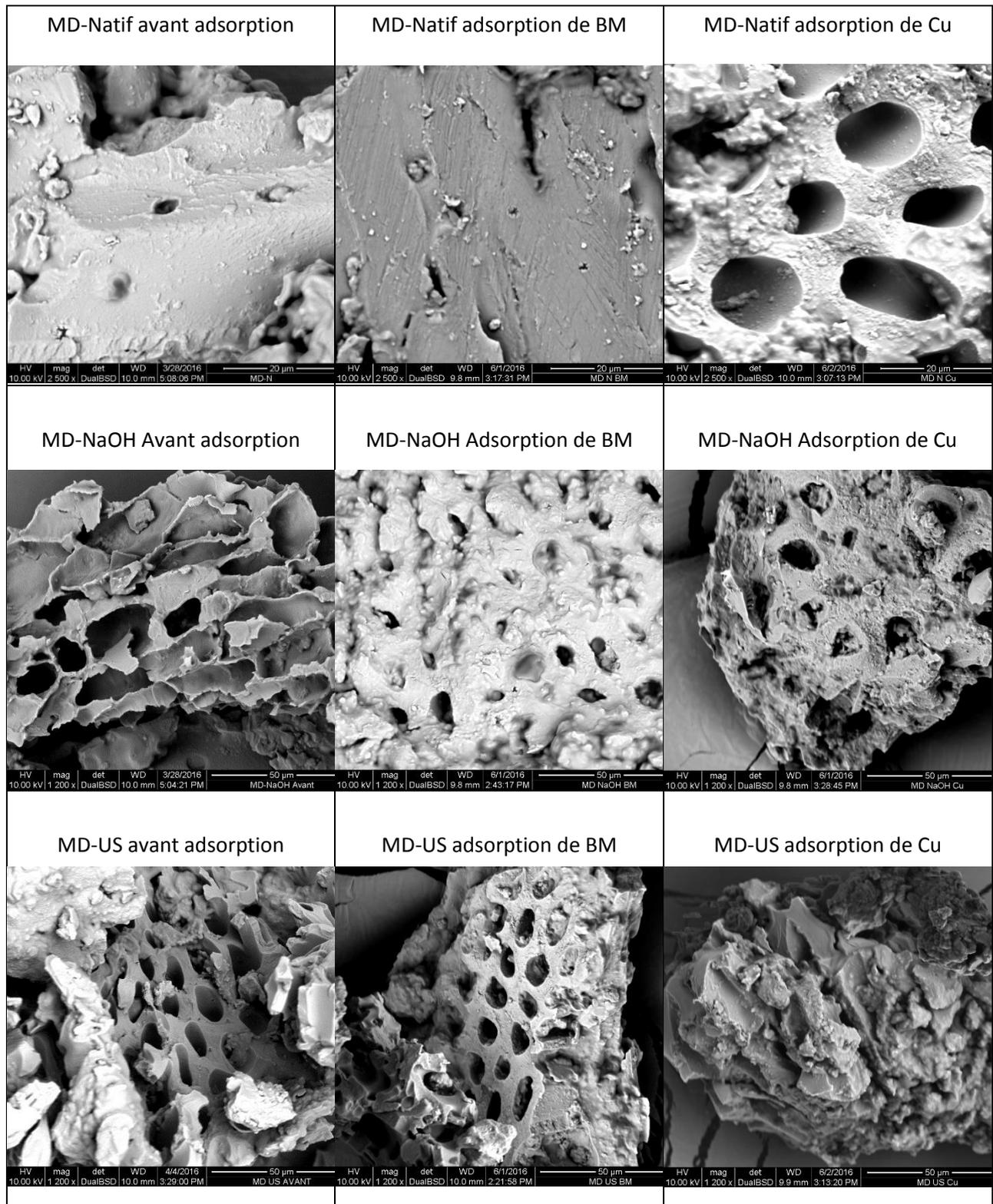


Figure annexe 2 Images MEB des adsorbants de la variété MD avant et après adsorption

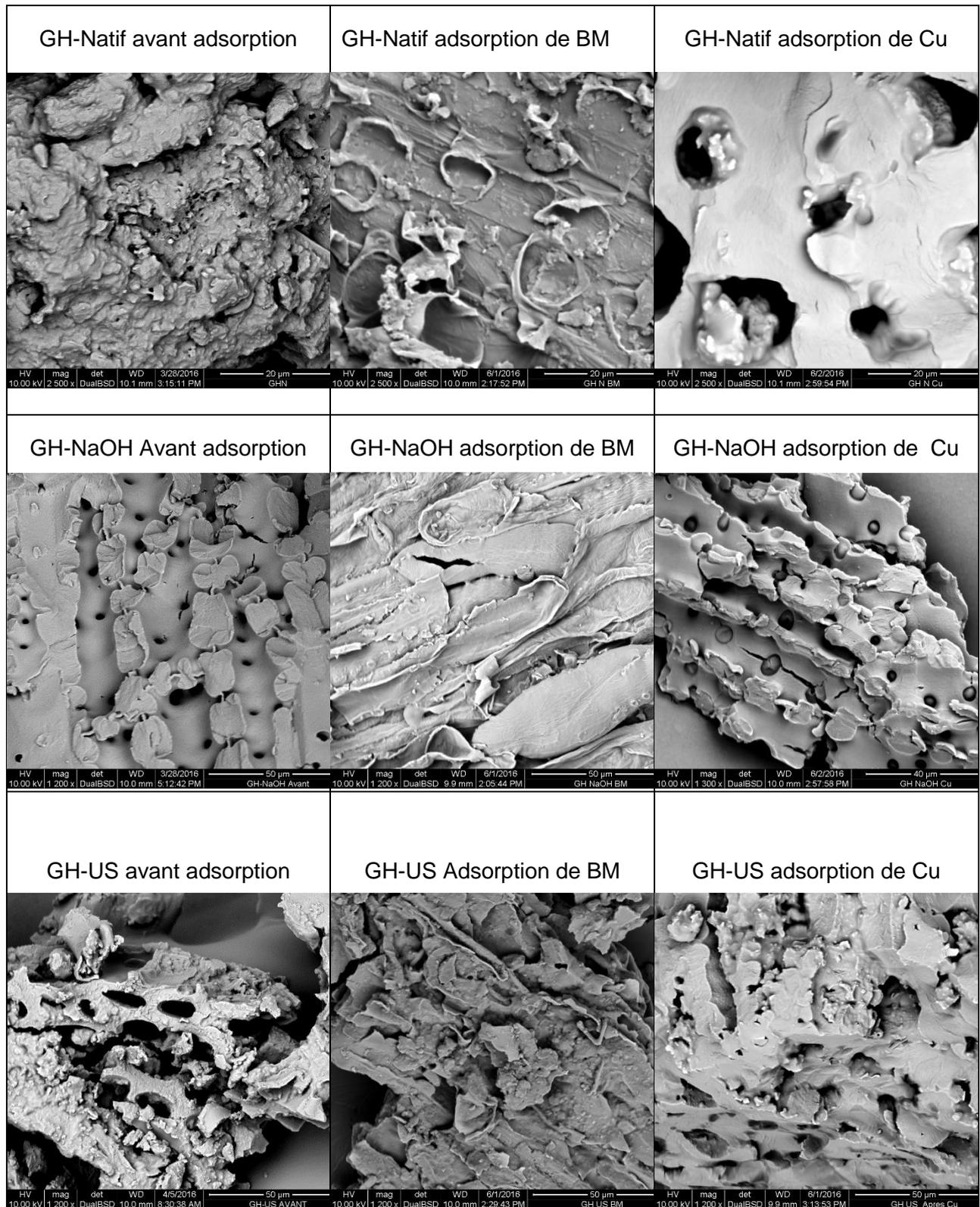


Figure annexe 3 Images MEB des adsorbants de la variété GH avant et après adsorption