

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Eau, Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (CERNE2D)

Structure de Recherche : Laboratoire Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement (LS3MN2E)

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie de Matériaux et Environnement

Présentée et soutenue le 22/05/2021 par :

AZOULAY Karima

Étude expérimentale et modélisation du procédé d'adsorption sur les déchets de palmier : Application au traitement des effluents textiles

JURY

SEBBAHI Saloua	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat	Président
LAZAR Said	PES, Faculté des Sciences et Techniques Mohammedia, Université Hassan II - Casablanca	Rapporteur/Examineur
GHANIMI Ahmed	PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat	Rapporteur/Examineur
EL M'RABET Mohammadine	PES, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II- Rabat	Rapporteur/Examineur
LABJAR Najoua	PH, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V- Rabat	Examineur
MOUFTI Ahmed	PH, Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation- Casablanca	Co-directeur de thèse
EL HAJJAJI Souad	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2020/2021

Dédicace

Je dédie cette thèse

A MA TRÈS CHÈRE MÈRE Fatima

Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta Bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie.

Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance. J'espère ne jamais te décevoir, ni trahir ta confiance et tes sacrifices.

Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et Bonheur.

A MON TRÈS CHER PÈRE Driss

De tous les pères, tu es le meilleur.

Tu as été et tu seras toujours un exemple pour moi par tes qualités humaines, ta persévérance et ton perfectionnisme.

En témoignage de tout d'années de sacrifices, de sollicitudes, d'encouragement et de prières.

Pourriez-vous trouver dans ce travail le fruit de toutes vos peines et tous vos efforts.

En ce jour, j'espère réaliser l'un de tes rêves.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance et mon profond amour.

Puisse Dieu vous préserver et vous procurer santé et bonheur.

A MA PETITE SŒUR Wafae

Une sœur comme on ne peut trouver nulle part ailleurs, Puisse Allah te protéger, garder et renforcer notre fraternité.

Je te souhaite tout le bonheur du monde

A LA MÉMOIRE DE MON FRÈRE Adil

Comment t'oublier ? ta bonté reste encore gravée dans ma mémoire, j'imagine quelle serait ta joie aujourd'hui, j'aurais voulu que tu assistes à l'aboutissement de ces années de dur labeur, Dieu en a décidé autrement.

Que Dieu t'accorde la paix éternelle et t'accueille dans son paradis.

A MA COLLEÈGE ET SŒUR IMANE

Tu as été à mon côté pendant toutes les étapes de ce travail, je t'en suis très reconnaissante.

Aucune dédicace ne peut exprimer la profondeur des sentiments fraternels et d'amour, d'attachement que j'éprouve à votre égard.

Je te dédie ce travail en témoignage de ma profonde affection en souvenirs de notre indéfectible union qui s'est tissée au fil des jours. Puisse DIEU vous protéger, garder et renforcer notre fraternité.

*A toute ma famille,
A tous mes autres ami(e)s,
A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.*

Remerciements

Avant tout, je dois remercier **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour mener à terme ce travail. Cette thèse est le fruit de six années de travail ardu, elle n'aurait pu être menée à bien sans le soutien et les conseils d'un grand nombre de personnes dont je suis profondément redevable.

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement (LS3MN2E) sous la direction de Mme **EL HAJJAJI Souad**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat et la co-direction de Mr **MOUFTI Ahmed**, Professeur Habilité au Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation Casablanca.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma plus profonde gratitude à mon encadrante, Mme **EL HAJJAJI Souad**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat de m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir consacré son temps, ses efforts et sa patience à la direction de cette thèse ainsi qu'à la confiance qu'elle m'a accordée pendant la réalisation de ce travail. Veuillez trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance et ma grande estime.

J'adresse de chaleureux remerciements à mon co-encadrant de thèse, Mr **MOUFTI Ahmed**, Professeur Habilité au Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation Casablanca pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse.

Mes remerciements et mes respects s'adressent également à Mme **SEBBAHI Saloua**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse et d'examiner ce travail.

Ma reconnaissance s'adresse à Mr **LAZAR Said**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant d'être rapporteur et membre de jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Mr **EL M'RABET Mohammadine**, Professeur d'Enseignement Supérieur à l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II de Rabat, d'avoir accepté d'être rapporteur de thèse. Je le remercie d'avoir accepté de juger ce travail

J'exprime toute ma reconnaissance et mes remerciements à Mr ***GHANIMI Ahmed***, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat d'avoir accepté de rapporter et juger ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier Mme ***LABJAR Najoua***, Professeur Habilité à l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Rabat, pour sa gentillesse et ses encouragements. Je la remercie d'avoir accepté d'être membre du jury et d'examiner mon travail de thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à mes respectueux professeurs au sein du Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement (LS3MN2E) qui ont assuré notre formation théorique et pratique ainsi que tous les collègues, doctorants et personnels de la Faculté des Sciences de Rabat.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude des procédés d'adsorption en régimes discontinu et continu appliqués pour le traitement des effluents textiles via des supports adsorbants naturels à faible coût (les noyaux de dattes, l'écorce de palmier, les feuilles des palmiers et le mélange des trois déchets). Nous avons effectué une caractérisation des supports (pH de point de zéro charge, diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, microscopie électronique à balayage et surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène) afin de relever les propriétés de surface des adsorbants pour pouvoir proposer les mécanismes d'adsorption des colorants sur les matériaux d'étude. Afin de déterminer les conditions optimales permettant de minimiser le coût et d'augmenter l'efficacité du traitement, des expériences par la méthodologie de la surface de réponse ont été réalisées pour les paramètres pH, masse de l'adsorbant et la concentration des colorants (bleu de méthylène (BM) et l'orange de méthyle (OM)). Cette étude a permis d'évaluer les facteurs influents sur le traitement ainsi que leurs interactions, de modéliser le résultat et d'extraire les conditions optimales de chaque système. En régime statique, l'étude cinétique d'adsorption a montré que le modèle de pseudo deuxième ordre et premier ordre décrivent bien le phénomène respectivement pour le système mono et binaire. En régime dynamique, la cinétique d'adsorption des différents systèmes est mieux décrite par le modèle de Thomas. Aussi, l'équilibre d'adsorption pour les systèmes étudiés suit le modèle de Langmuir. Le résultat de l'étude thermodynamique a indiqué que l'adsorption du BM et OM en système mono et binaire est spontanée et exothermique. Enfin, l'application des déchets de palmier dans le traitement des effluents textiles réels a montré leur efficacité comme alternative moins coûteuse pour le traitement des eaux usées destinées à la réutilisation dans l'arrosage des espaces verts et au niveau des tours de refroidissement au sein de l'industrie textile, permettant ainsi de faire une diminution importante des charges totales annuelles.

Mots-clés: Adsorption, déchet de palmier, méthodologie de la surface de réponse (MSR), colorants, réutilisation des eaux usées traitées (REUT), étude économique.

Abstract

This work focused on the study of the adsorption processes in discontinuous and continuous regime applied for the treatment of textile effluents via low-cost natural adsorbent supports (date seeds, palm bark, palm leaves and the mixture of the three wastes). We carried out a characterization of the adsorbents (pH zero-point charge, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and specific surface area by the methylene blue method) to reveal the adsorbents surface' properties to be able to propose the adsorption mechanisms of the dyes on the studied materials. To determine the optimal conditions allowing to minimize the cost and to increase the treatment efficiency, the experiments by the methodology of the response surface, were carried out for the parameters pH, the mass of the adsorbent and the concentration of the dyes (methylene blue (MB) and methyl orange (MO)). This study allowed us to evaluate the factors influencing the treatment as well as their interactions, to model the result and to extract the optimal conditions of each system. In the static regime, the kinetic adsorption study showed that the pseudo-second order and first-order model describe well the phenomenon respectively for the mono and binary system. In a dynamic regime, the adsorption kinetics of the different systems is better described by the Thomas model. Also, the adsorption equilibrium for the studied systems follows the model of Langmuir. The result of the thermodynamic study indicated that the MB and MO adsorption in the mono and binary system is spontaneous and exothermic. Finally, the application of palm waste in the treatment of real textile effluents has shown their effectiveness as a low-cost alternative for the wastewater treatment destined for reuse in watering green spaces and at the level of cooling towers within textile industries and which allow a significant reduction in total annual charges.

Keywords: Adsorption, palm waste, response surface methodology (MSR), dyes, treated wastewater reuse (REUT), economic study.

Table des matières

Dédicace	i
Remerciements	iii
Résumé.....	v
Abstract.....	vi
Liste des abréviations	xii
Liste des figures	xiii
Liste des tableaux	xv
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Introduction.....	3
II. Généralités sur les colorants	3
II.1. Définition de colorant	3
II.2. Classification générale des colorants	4
II.3. Colorants dans l'industrie textile	5
II.4. Impacts environnementaux des colorants	5
II.5. Colorant et problématique de traitement	6
II.5.1. Méthodes biologiques	7
II.5.2. Méthodes physiques.....	7
II.5.3. Méthodes physico-chimiques	8
III. Généralités sur l'adsorption et la biosorption	8
III.1. Définition de l'adsorption.....	9
III.2. Types d'adsorption	9
III.2.1. Physisorption	9
III.2.2. Chimisorption	9
III.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	10
III.4. Facteurs influants de l'adsorption	10
III.5. Cinétique d'adsorption	11
III.5.1. Régime statique	11
III.5.2. Régime dynamique	12
III.6. Isothermes d'adsorption	13

III.6.1. Modèle de Langmuir	13
III.6.2. Modèle de Freundlich.....	14
III.6.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	14
III.6.4. Isotherme de Temkin.....	15
III.7. Etude thermodynamiques de l'adsorption	15
III.8. Régénération.....	16
IV. Généralités sur la biosorption	16
IV.1. Définition et origines des biosorbants.....	17
IV.2. Matériaux adsorbants	18
IV.2.1. Déchets industriels	18
IV.2.2. Déchets d'algues et de fruits de mer	18
IV.2.3. Déchets de fruits et agricoles	19
V. Généralités sur le palmier dattier.....	19
V.1. Historique du palmier dattier.....	19
V.2. Description palme, dattes et gourmand	20
V.3. Palmier dattier : Climat.....	21
V.4. Répartition géographique du palmier dattier dans le monde et au Maroc.....	21
V.5. Composition chimique du palmier dattier	23
V.6. Production, principale utilisation et valorisation du palmier dattier au Maroc	24
V.6.1. Production du palmier dattier au Maroc	24
V.6.2. Utilisation des produits et sous-produits du palmier dattier.....	24
VI. Généralités sur les plans d'expériences	25
VI.1. Définition et domaine d'application des plans d'expériences.....	25
VI.2. Domaine expérimental et domaine d'étude.....	26
VI.3. Différents types des plans d'expériences	26
VI.3.1. Plans factoriels complets.....	26
VI.3.2. Plans de surface de réponse.....	26
VI.4. Traitement des données.....	28
VI.4.1. Analyse des variances	28
VI.4.2. P-Valeur	28

VI.4.3. Coefficients de détermination (R^2 , $R^2_{\text{ajusté}}$)	28
VI.4.4. Modèle mathématique	28
VI.4.5. Optimisation	29
VI.5. Logiciels des plans d'expériences	29
VII. Réutilisation des eaux usées traitées (REUT).....	30
VII.1. Définition	30
VII.2. Réutilisation des eaux usées dans le monde	30
VII.3. Impératifs de la réutilisation des eaux usées	32
VII.4. Usages des eaux usées traitées	33
VII.5. Avantages et inconvénients de la réutilisation des eaux usées traitées.....	33
VII.5.1. Avantages de la réutilisation des eaux usées traitées	33
VII.5.2. Inconvénients de la réutilisation des eaux usées traitées	34
VIII. Conclusion.....	34

Chapitre II : Matériels et Méthodes

I. Introduction.....	36
II. Matériels et méthodes	36
II.1. Matériels	36
II.1.1. Adsorbants	36
II.1.2. Adsorbats	37
II.1.3. Produits et réactifs	38
II.2. Méthodes.....	38
II.2.1. Méthodes de caractérisation des matériaux adsorbants	38
II.2.2. Analyses par spectrophotomètre UV-visible	40
II.2.3. Méthodologie de la recherche expérimentale	41
II.2.4. Etude de l'adsorption.....	43
II.2.5. Etapes d'élaboration de l'étude économique	45

Chapitre III : Résultats et Discussion

I. Introduction.....	46
II. Caractérisation des adsorbants.....	46
II.1. Analyse structurale par spectroscopie IRTF	46
II.2. Analyse par diffraction des rayons X	48

II.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	49
II.4. Surface spécifique par méthode de bleu de méthylène.....	51
II.5. pH du point de zéro charge (pHpzc).....	51
III. Adsorption des colorants en mono système sur les déchets de palmier.....	52
III.1. Méthodologie de la surface de réponse (plan composite centré)	52
III.1.1. Matrice expérimentale	52
III.1.2. Résultats statistiques et interprétations.....	54
III.2. Etude cinétique	68
III.2.1. Régime statique	68
III.2.2. Régime dynamique (adsorption sur lit fixe).....	73
III.3. Isotherme d'adsorption.....	76
III.4. Etude thermodynamique.....	80
III.5. Mécanisme d'adsorption	82
IV. Adsorption des colorants en système binaire sur les déchets de palmier.....	85
IV.1. Méthodologie de la surface de réponse	85
IV.1.1. Matrice expérimentale.....	85
IV.1.2. Résultats statistiques et interprétations	85
IV.2. Etude cinétique	96
IV.2.1. Régime statique	96
IV.2.2. Régime dynamique.....	102
IV.3. Isotherme d'adsorption.....	104
IV.4. Etude thermodynamique	111
IV.5. Mécanisme d'Adsorption	111
V. Application : Réutilisation des eaux usées traitées par déchet de palmier.....	116
V.1. Description de l'industrie	116
V.1.1. Volume d'eau déchargé par l'industrie annuellement	116
V.1.2. Source et prix unitaire d'eau utilisée	116
V.2. Etude pratique.....	117
V.2.1. Application: Réutilisation des eaux de décharges textiles.....	117
V.2.2. Régénération de la colonne du traitement	120

V.3. Etude économique	122
V.3.1. Estimation du coût de la production d'un filtre à couche à base de déchet de palmier	122
V.3.2. Estimation du coût de maintenance et régénération	122
V.3.3. Estimation du coût d'eau utilisés dans différents usages	123
VI. Conclusion	124
Conclusion générale	126
Références	129

Liste des abréviations

ATR : Réflexion totale atténuée
ANOVA : Analyse de la variance
BET : Brunauer–Emmett–Teller
BM : Bleu de méthylène
C₂H₅OH : Ethanol
DCO : demande chimique en oxygène
DRX : Diffraction des rayons
DP : Déchets de palmier
EDS : Spectroscopie X à dispersion d'énergie
EP : Ecores de palmier
EPD : Environmental Protection Department
EUAT: Eaux usées après traitement
FP : Feuilles de palmier
HCl : Acide chlorhydrique
IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB : Microscopie électronique à balayage
MEME: Ministre de l'Energie, des Mines et de l'Environnement
MP : Mélange de déchets de palmier
MSR : Méthodologie de surface de réponse
NaCl : Chlorure de sodium
NaOH : Hydroxyde de sodium
ND : Noyaux des dates,
OMS : Organisation mondiale de la santé
OM : Orange de méthyle
ONUAA : Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture
PAH : Hydrocarbures polyaromatiques
pH : potentiel d'hydrogène
pH_{pzc} : Potentiel de zéro charge
PNE : Plan National de l'eau
REUT : Réutilisation des eaux usées traitées
SS : Surface spécifique
STEP : Station de traitement des eaux polluées
VLECTR : Valeurs limites d'eau de circuit de tours de refroidissement
 ΔH° : Enthalpie standard
 ΔG° : Energie libre de Gibbs standard
 ΔS° : Entropie standard

Liste des figures

Figure 1 Types du processus d'adsorption.....	10
Figure 2 Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un solide adsorbant	10
Figure 3 Etapes de la régénération	16
Figure 4 Présentation schématique d'un palmier dattier	21
Figure 5 Répartition globale des cartes du palmier dattier (Jassim & Naji 2007)	22
Figure 6 Zones des palmiers dattiers au Maroc.....	23
Figure 7 Schéma du montage utilisé dans l'adsorption en régime statique	44
Figure 8 Schéma de principe de la colonne.....	44
Figure 9 Spectres IR des Noyaux de dattes, d'écorce de palmier, de feuille de palmier et de mélange de palmier.....	47
Figure 10 Diffractogrammes des ND, FP, EP et MP	49
Figure 11 Images MEB des noyaux de dattes (a), des feuilles de palmier (b), d'écorce de palmier (c), et du mélange de palmier (d).	50
Figure 12 pH du point de zéro charge (pHpzc) de différents supports étudiés	52
Figure 13 Coefficients de corrélation de l'élimination du bleu de méthylène sur les noyaux de dattes (a), les feuilles des palmiers(b), l'écorce de palmier (c) et le mélange des déchets de palmier (d) ...	55
Figure 14 Coefficients de corrélation de l'élimination de l'orange de méthyle sur les noyaux de dattes (a), les feuilles de palmier (b), l'écorce de palmier (c) et le mélange de déchets du palmier (d)	56
Figure 15 Résidus du rendement d'élimination du bleu de méthylène par les noyaux de dattes (a), les feuilles des palmiers(b), l'écorces de palmier (c) et le mélange de déchets de palmier (d) en fonction des rendements prévus	58
Figure 16 Résidus du rendement d'élimination de l'orange de méthyle sur les noyaux de dattes (a), les feuilles des palmiers (b), l'écorces de palmier (c) et le mélange de déchets de palmier (d) en fonction des rendements prévus	59
Figure 17 Profileur de prévision de l'adsorption du bleu de méthylène sur ND, EP, FP et MP	65
Figure 18 Surface de réponse en 3D du rendement de l'élimination du BM par les déchets de palmier	66
Figure 19 Profileur de prévision de l'adsorption de l'orange de méthyle sur ND, EP, FP et MP	67
Figure 20 Surface de réponse 3D du rendement de l'élimination du BM par les déchets de palmier	68
Figure 21 Cinétique d'adsorption du BM (a) et OM (b) sur ND, EP, FP et MP.....	69
Figure 22 Modèle cinétique du pseudo première ordre de l'adsorption du BM (a) et de OM (b) sur ND, EP, FP et MP	70
Figure 23 Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre de l'adsorption du BM (a) et de OM (b) sur ND, EP, FP et MP	70
Figure 24 Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire de l'adsorption du BM (a) et de l'OM (b) sur ND, EP, FP et MP	71
Figure 25 Cinétique d'adsorption dynamique du BM (a) et de l'OM (b) sur les déchets de palmier	74
Figure 26 Modèles isothermes d'adsorption du BM et OM sur les différentes biomasses de palmiers étudiées.....	78
Figure 27 Effet de la température sur la constante de distribution d'adsorption du BM (a) et OM (b) sur ND, FP, EP et MP	81
Figure 28 Mécanisme proposé de l'adsorption du bleu méthylène sur les déchets de palmier	83
Figure 29 Mécanisme proposé de l'adsorption de l'orange de méthyle sur les déchets de palmier ..	84
Figure 30 Rendements observés en fonction des rendements prévus pour l'élimination de l'orange de méthyle (a) et du bleu de méthylène (b) sur les noyaux de dattes en système binaire.....	86
Figure 31 Rendements observés en fonction des rendements prévus pour l'élimination de l'orange de méthyle (a) et du bleu de méthylène (b) sur l'écorce de palmier en système binaire	86

Figure 32 Rendements observés de l'élimination de l'orange de méthyle (a) et du bleu de méthylène (b) sur les feuilles de palmier en fonction des rendements prévus.....	87
Figure 33 Rendements observés en fonction des rendements prévus pour l'élimination de l'orange de méthyle (a) et du bleu de méthylène (b) sur les mélange de déchets de palmier en système binaire	87
Figure 34 Résidus de l'élimination du bleu de méthylène (a) et de l'orange de méthyle (b) sur les noyaux de dattes en système binaire	89
Figure 35 Résidus de l'élimination du bleu de méthylène (a) et de l'orange de méthyle (b) sur l'écorce de palmier en système binaire	89
Figure 36 Résidus de l'élimination du bleu de méthylène (a) et de l'orange de méthyle (b) sur les feuilles de palmier en système binaire	90
Figure 37 Résidus de l'élimination du bleu de méthylène (a) et de l'orange de méthyle (b) sur l'écorce de palmier brute en système binaire	90
Figure 38 Profileur de prévision des conditions optimales d'adsorption du mélange de colorants (OM et BM) via ND, EP, FP et MP	93
Figure 39 Surface de réponse 3D du rendement d'adsorption (pH-masse) pour $DS_{BM/(BM+OM)}$ (a), $DS_{OM/(BM+OM)}$ (b), $FP_{BM/(BM+OM)}$ (c), $FP_{OM/(BM+OM)}$ (d), $EP_{BM/(BM+OM)}$ (e), $EP_{OM/(BM+OM)}$ (f), $MP_{BM/(BM+OM)}$ (g) et $MP_{OM/(BM+OM)}$ (h)	95
Figure 40 Cinétique d'adsorption du BM et de l'OM sur ND (a), EP (b), FP (c) et MP (d)	97
Figure 41 Modèles pseudo-premier-ordre de l'adsorption du BM et OM sur MP, FP, ND et EP en système binaire.....	98
Figure 42 Modèles du pseudo deuxième ordre de l'adsorption du BM et OM sur MP, FP, ND et EP en système binaire	99
Figure 43 Modèles de diffusion intra particulaire de l'adsorption du BM et d'OM sur MP, FP, ND et EP en système binaire	100
Figure 44 Adsorption cinétique du mélange de colorants (BM+OM) sur différents déchets de palmier dans le régime dynamique.....	103
Figure 45 Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du BM et OM sur les différentes biomasses de palmiers étudiés.....	105
Figure 46 Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du BM et OM sur les différentes biomasses de palmiers étudiés.....	106
Figure 47 : Isothermes de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du BM et OM sur les différentes biomasses de palmiers étudiés.....	107
Figure 48 Isothermes de Temkin pour l'adsorption du BM et OM sur les différentes biomasses de palmiers étudiés.....	108
Figure 49 Mécanismes d'adsorption du mélange du bleu de méthylène et de l'orange de méthyl sur les déchets de palmier en solution basique(a), acide (b) et neutre(c).....	115
Figure 50 Tarifs en DH des activités commerciales et professionnelles de la région Casablanca et Mohammedia.....	117
Figure 51 Pourcentage de volume d'eau utilisée par l'industrie textile dans les activités d'arrosage et tour de refroidissement.....	124

Liste des tableaux

Tableau 1 Classification générale des colorants (Koyuncu, 2009)	5
Tableau 2 Différents facteurs influent de l'adsorption.....	11
Tableau 3 Modèles cinétiques pour le système dynamique	13
Tableau 4 Importance du palmier dattier	22
Tableau 5 Production dattier au Maroc pour l'année 2016.....	23
Tableau 6 Quantité d'organes de palmier dattier (Chehma et Longo, 2001).....	24
Tableau 7 Différents usages des sous-produits du palmier dattier.....	25
Tableau 8 Exemple des logiciels de plans d'expériences	30
Tableau 9 Principales caractéristiques physico-chimiques du BM et OM.....	37
Tableau 10 Produits et réactifs	38
Tableau 11 Facteurs et domaine d'étude du plan composite centré en mono système.....	41
Tableau 12 Matrice d'expérience de plan composite centré de l'adsorption des colorants en mono système sur les déchets des palmiers.....	42
Tableau 13 Facteurs et domaine d'étude du plan composite centré en binaire système	42
Tableau 14 Matrice d'expérience de plan composite centré	43
Tableau 15 Analyse MEB-EDX des différents déchets de palmier	51
Tableau 16 Surface spécifique (SS) des quatre supports adsorbants	51
Tableau 17 Matrice des expériences du plan composite centré avec les réponses expérimentales obtenues.....	53
Tableau 18 Analyse de la variance des noyaux de dattes ND.....	57
Tableau 19 Analyse de la variance de l'écorce de palmier EP	57
Tableau 20 Analyse de la variance des feuilles de palmier FP	57
Tableau 21 Analyse de la variance du mélange de déchets du palmier MP	57
Tableau 22 Coefficients de l'élimination du bleu de méthylène sur les noyaux de dattes ND.....	60
Tableau 23 Coefficients de l'élimination du bleu de méthylène sur l'écorce de palmier EP	60
Tableau 24 Coefficients de l'élimination du bleu de méthylène sur les feuilles de palmier FP	61
Tableau 25 Coefficients de l'élimination du bleu de méthylène sur le mélange de déchets de palmier MP	61
Tableau 26 Coefficients de l'élimination de l'orange de méthyle sur les noyaux de dattes ND	62
Tableau 27 Coefficients de l'élimination de l'orange de méthyle sur l'écorce de palmier EP	62
Tableau 28 Coefficients de l'élimination de l'orange de méthyle sur les feuilles de palmier FP	63
Tableau 29 Coefficients de l'élimination de l'orange de méthyle sur le mélange de déchets de palmier MP	63
Tableau 30 Constantes cinétiques de l'adsorption du BM et OM sur les différents déchets de palmier étudiés.....	72
Tableau 31 Constantes cinétiques des trois modèles de l'adsorption dynamique du BM et de l'OM (II) sur les déchets de palmier.....	75
Tableau 32 Paramètres caractéristiques des isothermes d'adsorption du BM et OM sur les différentes biomasses de palmiers étudiées.....	79
Tableau 33 Constantes thermodynamique d'adsorption du BM et OM sur les ND, FP, EP et MP...81	
Tableau 34 Matrice d'expérience du plan composite centré avec les réponses expérimentales pour l'adsorption du BM et OM en système binaire	85
Tableau 35 Analyse de la variance donnée par JMP pour l'adsorption du BM et OM sur les différents déchets de palmier en système binaire	88
Tableau 36 Analyse de la variance donnée par JMP pour EP.....	88
Tableau 37 Analyse de la variance donnée par JMP pour FP	88
Tableau 38 Analyse de la variance donnée par JMP pour MP.....	88
Tableau 39 Estimations des coefficients de l'élimination du BM et OM par les noyaux de dattes ND	

en système binaire	90
Tableau 40 Estimations des coefficients de l'élimination du BM et OM par l'écorce de palmier EP en système binaire.....	91
Tableau 41 Estimations des coefficients de l'élimination du BM et OM sur les feuilles de palmier FP en système binaire	92
Tableau 42 Estimations des coefficients de l'élimination du BM et OM sur le mélange de déchets de palmier MP.....	92
Tableau 43 Constantes cinétiques d'adsorption du BM et OM sur les déchets de palmiers en système binaire.....	101
Tableau 44 Constantes cinétiques de l'adsorption BM et OM en système binaire sur les déchets de palmier en régime dynamique	104
Tableau 45 Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption du BM et OM sur les différentes biomasses de palmiers en système binaire	110
Tableau 46 Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du BM et OM en système binaire pour les supports étudiés	111
Tableau 47 Valeurs des paramètres physicochimiques des eaux de décharge ainsi que les normes d'eaux d'arrosage, de tour de refroidissement et la limite de décharge	118
Tableau 48 Cycles de régénération de la colonne par le solvant Ethanol-eau	121
Tableau 49 Charges directes et indirectes et le prix de revient du filtre à base de déchets de palmier	122
Tableau 50 Coût de régénération pour un filtre de 100 kg d'adsorbant.....	123
Tableau 51 Estimation du volume et prix d'eau consommée annuellement dans l'arrosage d'espace vert et dans le tour de refroidissement au sein d'une industrie textile	123

Introduction générale

Introduction générale

Ces dernières années, le Maroc, a été classé dans la catégorie des pays où le stress hydrique est élevé dans UN-Water (United Nations Water) 2013 et par le World Ressources Institute (**Dahan., 2017**). Le Plan National de l'Eau (PNE) a récemment été lancé afin de réduire les pénuries d'eau d'ici 2030 (**PNE, 2015**). Les problèmes de raréfaction des ressources en eaux conventionnelles sont dus, entre autres, aux changements climatiques que connaît notre planète. Dans un contexte de changement climatique, la qualité et la quantité de l'eau revêtent un intérêt crucial pour les activités et l'environnement humains (**EL FAKIR., 2017**). À l'échelle nationale, l'évolution de la population et de l'ensemble de ses activités ne fait qu'augmenter la demande en eau. Les secteurs agricoles, industriels et domestiques consomment respectivement 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible avec, génération de grandes quantités d'eau usées. Environ 750 M m³ d'eaux usées sont produites chaque année, dont seulement 21 % sont traitées, tandis que 79 % sont rejetées à l'état brut dans le milieu naturel : 54 % dans l'Atlantique, 41,5 % dans les oueds et rivières et 4,5 % dans la Méditerranée (**Khokhar., 2017 ; Barka, 2008**). Ces eaux usées contiennent plusieurs types de polluants, une fois dissous dans l'eau, ils sont parfois difficiles à traiter et non biodégradables (**Rangabhashiyam et al. 2013**). Ces composées constituent un danger pour la santé humaine et l'environnement. Afin de limiter le risque de ces effluents, liés à la présence de ce type de polluants, des traitements adaptés peuvent être utilisés. Parmi les secteurs pollueurs, on trouve l'industrie textile. Nous citons à titre d'exemple, les unités de décoloration dans le cas de l'industrie textile. Ce dernier est le secteur le plus gourmand en eau. À titre d'exemple, pour fabriquer un jean, il faut 11 000 litres d'eau. L'industrie textile est la deuxième industrie la plus polluante au monde et elle est responsable de 20% des rejets d'eaux usées et de 10% des émissions de CO₂ dans le monde, selon le site ADN.eu (**Ellen MacArthur Foundation., 2017**). Pour traiter et décolorer des effluents pollués, il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique tels que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption...etc (**Rangabhashiyam et al, 2013**). La technique de l'adsorption est l'une des méthodes les plus favorables pour l'élimination des colorants (**Ahmed et Dhedan., 2012**). Le principe du traitement par adsorption est de piéger des adsorbats par un matériau solide appelé adsorbant. Dans la littérature, il existe plusieurs matériaux solides (biomasses, argiles, zéolites, alumines activées, boue, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) qui peuvent être utilisés

dans les procédés de l'élimination des polluants par la méthode d'adsorption. Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponibles localement, biodégradables, fabriqués à partir de ressources naturelles **(Cazetta et al., 2011)**.

Dans le cadre du Plan Maroc Vert lancé depuis quelques années, les palmeraies dattiers ont bénéficié de subventions pour la réhabilitation et la densification des palmeraies existantes et la création de nouvelles plantations modérées **(Direction de la Stratégie et des Statistiques, département de l'Agriculture., 2018; Ministère de l'Energie, Mines, et Développement durable., 2009)**. Le Maroc vise à atteindre une production de 185 000 tonnes en 2030 contre 160 000 tonnes actuellement, qui produisent chaque année 90 000 tonnes de déchets de palmiers. Ces déchets sont souvent brûlés, utilisés comme combustibles pour la cuisson et le chauffage ou éliminés au hasard **(Ouattassi., 2017)**. De tels sous-produits sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère ainsi important de les valoriser **(Harraak et Boujnah., 2012)**. Dans une démarche de l'économie circulaire, notre objectif est la valorisation des biodéchets et des eaux usées, qui vise la réduction de la consommation des ressources et des impacts environnementaux des activités humaines.

La présente étude vise à tester des matériaux issus de déchets agro-alimentaires, particulièrement les noyaux des dattes (ND), les écorces de palmier dattier (EP), les feuilles de palmier dattier (FP) et le mélange de palmiers dattier (MP), afin de traiter des effluents textiles. Nous avons pris le bleu de méthylène (BM) et l'orange de méthyle (OM) comme modèle pour la solution synthétique en système mono et binaire dans un régime statique et dynamique. Ce mémoire se subdivise en trois grandes parties :

- Une introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.
- Le premier chapitre sous forme d'une revue bibliographique présentant des généralités sur les colorants, leurs classifications, leurs toxicités et leurs impacts sur l'environnement ainsi que les différentes méthodes de traitement des eaux, les procédés d'adsorption, les types, les mécanismes et les facteurs influant sur ces procédés. En plus des modèles cinétiques, les différentes isothermes et thermodynamique décrivant ces processus, ainsi que l'origine et les propriétés physicochimiques des biosorbants utilisés dans la technique d'adsorption. Par la suite, les données sur le palmier dattier, sa répartition géographique dans le monde et son importance et sa répartition au Maroc seront reportées. Également, au niveau de ce chapitre, des généralités sur les plans d'expérience seront données, ainsi que des généralités sur la réutilisation des eaux usées traitées (REUT).

- Le deuxième chapitre sera consacré à la description des différentes méthodes de caractérisations des matériaux adsorbants, méthodologie des plans d'expérience, protocole d'adsorption ainsi que les différentes étapes de réalisation de l'étude économique.
- Le troisième et le dernier chapitre présente les résultats des analyses de caractérisation et d'optimisation, les différentes constantes cinétiques, thermodynamique et d'équilibre pour les différents colorants étudiés en système mono et binaire et dans le régime dynamique et statique, ainsi que les résultats de l'étude de réutilisation et l'étude économique.

Enfin, nous finalisons par une conclusion générale où nous avons regroupé les principaux résultats obtenus dans les différentes études effectuées et des perspectives.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

I. Introduction

L'utilisation des colorants dans les activités humaines date de l'antiquité. Ils ont été utilisés par les populations primitives pour les décors corporels. Les anciens égyptiens et prussien ont aussi utilisé les colorants pour teindre les rupestres et les céramiques (**Lee et al.2006**). A l'époque, les matières colorantes utilisées étaient d'origine naturelle extraites soit des végétaux comme l'indigo ou d'animaux comme le carmin qui est extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle (**Trabelsi, 2014**). Après, ils ont été remplacés progressivement par les colorants synthétiques. Aujourd'hui, les colorants constituent une matière de base dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, le papier, le plastique, les médicaments, la cosmétique...etc. La production mondiale des colorants est d'environ 7,105 tonnes/ans (**McMullan et al.2001**).

Le déversement des colorants dans l'environnement constitue un énorme problème. La présence de ce type de contaminants dans l'eau est très visible et indésirable même à l'état de trace. De nombreuses études ont montré que l'exposition aux colorants engendre des effets négatifs sur la santé humaine (**Bentahar. 2016**). D'où la nécessité du traitement efficace, et accessible matériellement et techniquement.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes familles des colorants chimiques, leurs risques sur l'écosystème et l'organisme vivant ainsi que les principales techniques de dépollution des effluents textiles. Nous allons aussi donner un aperçu général sur le phénomène d'adsorption comme technique prometteuses et facile à mise en place dans ce type de traitement. Citons les différents types d'adsorption, mécanisme, paramètres influents et modélisation mathématique de l'équilibre de la cinétique et de la thermodynamique. En plus, nous allons présenter des généralités sur les déchets agroalimentaires comme alternatif adsorbants moins coûteux, plus précisément les déchets de palmier. Nous allons aussi citer quelques notions sur la méthodologie de surface de réponse et son application pour l'étude et l'optimisation de l'adsorption. Enfin, nous allons finir par des généralités sur la réutilisation des eaux usées et leurs avantages et inconvénients ainsi que les impératives relatives à leurs applications.

II. Généralités sur les colorants

II.1 Définition de colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière

durable. En général, il consiste en un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques **(Benmeziane. 2017)**. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le domaine du 380 à 750 nm. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes des atomes appelés chromophores **(Wawrzekiewicz and Hubicki 2015)**.

II.2 Classification générale des colorants

Le colorant est un matériau utilisé pour changer ou ajouter une coloration. Il peut être d'origine naturels (végétaux et animaux) ou synthétique tels que les colorants azoïques, (acides, basiques, réactifs, dispersifs, soufre et cuve) et non azoïques **(Cheng et al., 2017)**. La classification des colorants par usage ou méthode d'application est la principale approche adoptée par l'indice de couleur car la plupart des fibres textiles sont du polyester et du coton **(Cruz et al., 2017)**. La classification des colorants est répertoriée dans le tableau 1, qui est organisé en fonction de leur application, et montre les principaux substrats, les méthodes d'application et les types chimiques de chaque classe de colorant.

Les colorants réactifs sont largement utilisés pour la teinture des textiles en raison, de leur grande variété de nuances de couleurs, de profils de résistance à l'humidité élevée, de la simplicité d'application, de couleurs brillantes et d'une consommation minimale d'énergie. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que les colorants azoïques existent en grande majorité dans les eaux usées rejetées par les industries de transformation du textile **(Sahu et al, 2019)**.

Tableau 1 Classification générale des colorants (**Koyuncu, 2009**)

Classe du colorant	Type chimique	Description générale	Application principale
Réactif	Azo, anthraquinone, phtalocyanine, formazan, oxazine	Application facile; prix modéré, bon solidité, et hautement soluble dans l'eau	Utilisé pour tous produits cellulosiques (tricot), laine, soie et nylon
Direct	Azo, phtalocyanine, stilbène, nitro et benzodifuranone	Application simple, pas cher, composés anionique, et hautement soluble dans l'eau	Fibres cellulosiques, soie et la laine
Acide	Azo (y compris prémétallisé), anthraquinone, azine, triphénylméthane, xanthène, nitro et nitroso	Application facile, mauvaise solidité, composés anionique, et hautement soluble dans l'eau	Laine, soie, papier encre, nylon et cuir
Base	Cyanine, azo, azine, hémicyanine, diazahémicyanine, triarylméthane, xanthène, l'acridine, l'oxazine et anthraquinone	Une application soigneuse est nécessaire pour empêcher la teinture non-uniforme et les effets indésirables cationique et hautement soluble dans l'eau	Acrylique, polyester, laine et cuir
Soufre	Structures indéterminées	Difficile à appliquer, pas cher, mauvaise solidité, et insoluble dans l'eau	Utilisé pour les Produits cellulosique lourds

II.3 Colorants dans l'industrie textile

Le textile est un matériau composé de toutes sortes de fibres (naturelles ou synthétiques) et utilisé comme matière première pour différents types de vêtements (produit d'utilisation finale). Près de 60 m³ et 92 m³ d'eau douce sont utilisées respectivement pour produire une tonne de textile naturele et synthétique et dont 17 à 20% de cette eau est rejetée sous forme d'effluent (**Agana et al., 2013**). Cette grande quantité d'effluent est générée à partir de différents procédés, comme le dimensionnement, le décapage, le blanchiment, le mercerisage, la teinture, l'impression et la finition. Elle contient principalement des sous-produits, des colorants résiduels, des sels, des acides / alcalins, des produits chimiques auxiliaires et des solvants de nettoyage (**Samanta et al., 2015; Khandegar et Saroha, 2013**). Les colorants sont la principale source de pollution de l'eau dans l'industrie textile. Une estimation indique que 10 à 15% du total des colorants (équivalant à 280000 tonnes de colorant) utilisés lors de la fabrication de produits textiles sont rejetés dans l'environnement chaque année dans le monde (**Rasheed et al., 2014**).

II.4 Impacts environnementaux des colorants

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (<1 mg/L). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels (**Trabelsi, 2014**). Le rejet de ces

effluents dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire **(Hammami 2008)**.

La toxicité des différents types de colorants causant la mortalité, des effets mutagéniques et cancérogènes a été évoquée via plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères **(Hammami 2008)**. Des études effectuées sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues **(Ben Mansour, et al 2011)**. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides **(Clarke et Anliker 1980)**.

La toxicité des colorants azoïques dépend de la nature et de la position des substituants. Elle devient plus accrue avec la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-NO_2$) et halogènes (particulièrement Cl) **(Tsuda et al 2000)**.

Les eaux usées des usines textiles sont classées comme les plus polluantes de tous les secteurs industriels, compte tenu du volume généré ainsi que de sa composition. La matière colorante perdue lors des procédés du textile pose un problème majeur pour le traitement des eaux usées **(Padhi, 2012 ; Ali, 2010 a, b)**.

II.5 Colorant et problématique de traitement

Les effluents de l'industrie textile se caractérisent par une demande biologique et chimique en oxygène élevée, une forte teneur des matières en suspension et des composés toxiques, ainsi qu'une coloration, qui est la première contamination à être reconnue par l'œil humain. Cette variété de composés et leur concentration importante constituent une complication lors du traitement. Les colorants peuvent affecter de façon significative l'activité photosynthétique de la vie aquatique en raison de la diminution de pénétration de la lumière, et peuvent également être toxiques pour certaines espèces aquatiques en raison de la présence d'hydrocarbures aromatiques, des métaux, des chlorures, etc., dans leur structure chimique **(Chergui, 2010)**.

De ce fait, les eaux usées des industries textiles sont considérées comme un défi pour les ingénieurs en environnement en termes de traitement. Le traitement des eaux usées de l'industrie textile est crucial non seulement pour l'environnement, mais aussi pour le recyclage de l'eau en vue de son utilisation dans les processus industriels. De nombreuses techniques et méthodes de

traitement sont introduites et modifiées en fonction des besoins en raison de la diversification de composition dans l'eau à traiter. Pour dépolluer les eaux usées de l'industrie textile, généralement une méthode physico-chimique ou une méthode biologique est appliquée combinée ou séparément selon le paramètre de qualité de l'eau (**Omprakash et Nagender 2018**).

II.5.1 Méthodes biologiques

Le traitement biologique est une méthode relativement économique par rapport à d'autres procédés physiques et chimiques (**Oller et al., 2011**). Les procédés de traitement biologique sont très peu utilisés dans le traitement des eaux polluées par des colorants à cause de leur faible biodégradabilité. A l'échelle industrielle, on utilise le couplage physicochimie- biodégradation pour éliminer la pollution due aux colorants (**Belkacem et al 2009**). Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes :

- En aérobiose : ils sont effectués en présence d'oxygène.
- En anaérobiose : dans ce cas, les microorganismes dégradent la matière organique en l'absence d'oxygène.

II.5.2 Méthodes physiques

- **Filtration sur membrane**

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» (**Khouni et al., 2011**). L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dans le cadre de la mise en œuvre des nouvelles membranes à un prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause, en grande partie, du prix des matériaux utilisés (**Harelkas 2008**).

II.5.3 Méthodes physico-chimiques

Dans la littérature, les traitements par voie physico-chimique sont généralement appliqués pour le traitement des polluants organiques dangereux présents en faible concentration, en prétraitement avant des procédés biologiques, traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants à la méthode de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique (**Metahri, 2012**). Les méthodes physico-chimiques les plus utilisés sont :

- **Coagulation – Flocculation**

Sous le terme de coagulation–flocculation, nous entendons tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformées par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués (**Verma et al., 2012**). Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation–flocculation ne peut être utilisée que pour les colorants fortement solubles dans l'eau (**Errais, 2011**).

- **Adsorption**

C'est un procédé qui consiste à transférer le polluant de son milieu d'origine ou la phase fluide (liquide ou gazeuse) vers la surface de l'adsorbant (solide). Ce mode de traitement reste, malgré tout, très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls, les colorants cationiques, les colorants à mordant, les dispersés, réactifs et de cuve sont éliminés par cette technique (**Abidi et al., 2015**).

III. Généralités sur l'adsorption et la biosorption

Depuis longtemps, le phénomène d'adsorption joue un rôle important dans la vie pratique, où il est utilisé pour séparer et purifier les substances indésirables. Pour la première fois en 1881, Heinrich Kayser a proposé le terme adsorption pour différencier entre une condensation de liquide à la surface et une adsorption du liquide, un processus dans lequel les molécules de liquide pénètrent dans la masse (**Elhocine, 2011**). Dans la partie suivante, nous allons présenter la technique de biosorption utilisée pour décontaminer les rejets industriels : définition, type, mécanisme, les facteurs influant, les modèles cinétiques, isotherme et thermodynamique

d'adsorption ainsi que les différents biosorbants utilisés dans la littérature notamment des déchets de palmier dattier.

III.1 Définition de l'adsorption

Le procédé d'adsorption est un phénomène de surface, qui est largement utilisés pour l'élimination des polluants. Simple et peu coûteux (par rapport à d'autres procédés de séparation), ce procédé fournit un alternatif intéressant pour le traitement des eaux contaminées, plus particulières si l'agent d'adsorption est moins couteux et ne nécessite pas d'étapes de prétraitement supplémentaires avant son application (**Khatri et al., 2015**).

D'une manière générale, l'adsorption est un procédé de séparation par lequel certains composants d'une phase sont fixés à la surface d'un adsorbant solide par des liaisons chimiques ou physiques (**Farouk., 2011**).

III.2 Types d'adsorption

L'adsorption est généralement classée en deux types en fonction de la nature de la liaison mise en jeu les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, à savoir la chimisorption et la physisorption (**Dąbrowski, 2001**).

III.2.1 Physisorption

La physisorption ou l'adsorption physique se produit lorsque, en raison de la différence d'énergie et / ou des forces d'attraction électriques (faibles forces de Van der Waals), les molécules d'adsorbat deviennent physiquement fixées à la surface de l'adsorbant (figure 1). La physisorption se produit avec la formation d'une ou plusieurs couches d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant et se caractérise par une faible énergie d'activation (enthalpie) d'adsorption. (**Lowell et Shields, 2013 ; Somorjai et Li, 2010**).

III.2.2 Chimisorption

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) (figure 1). La chimisorption se caractérise par (**Bansalet Goyal, 2005**) :

- Un long équilibre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption entre 40 et 100 kJ/mol, environ 10 fois

supérieure à l'adsorption physique.

- La non-réversibilité de la réaction.

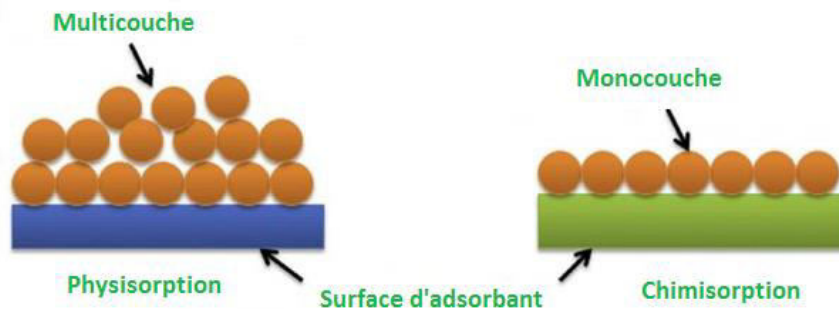


Figure 1 Types du processus d'adsorption

III.3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes (figure 2) :

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (Molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface d'adsorbant vers leur centre à travers les pores.
3. Diffusion de la surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant (Xiao et al. 2001).

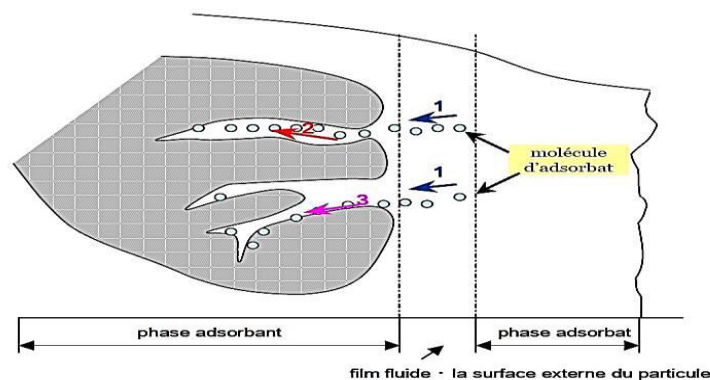


Figure 2 Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un solide adsorbant

III.4 Facteurs influants de l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbant, à l'adsorbat ou aux conditions opératoires (Reffas 2010 ; Den 2017). Le tableau 2 présente les

différents facteurs influant sur l'adsorption.

Tableau 2 Différents facteurs influent de l'adsorption

Nature des facteurs	Facteurs
Facteurs liés à l'adsorbant	• Nature des groupements fonctionnels; • Surface spécifique; • Distribution des diamètres des pores; • Masse de l'adsorbant
Facteurs liés à l'adsorbat	• Solubilité de l'adsorbat; • Polarité; • Masse molaire; • Taille des particules.
Facteurs liés aux conditions opératoires du milieu d'étude	• pH; • Température du milieu ; • Vitesse d'agitation du milieu réactionnel; • Compétition entre les espèces présentes dans le milieu; • Temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.

III.5 Cinétique d'adsorption

III.5.1 Régime statique

L'étude cinétique en régime statique donne des informations sur le mécanisme d'adsorption, à travers la mesure de la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide en fonction du temps. Plusieurs modèles de la cinétique permettent de déterminer l'étape ou les étapes limitantes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, nous avons le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire (Bera et al., 2013).

III.5.1.1 Modèle du pseudo premier ordre

Dans ce modèle, il est supposé que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) et la quantité adsorbée à cet instant (Q_t) et que l'adsorption est réversible (Dbik et al., 2014).

L'équation du modèle s'écrit :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad \text{Éq 1}$$

Avec :

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

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

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g).

k_t : Temps de contact (min).

III.5.1.2 Modèle du pseudo-deuxième ordre

L'équation du pseudo-deuxième ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (**Anirudhan et Ramachandran, 2015**).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad \text{Éq2}$$

Avec :

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-deuxième ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹).

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

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g).

t: Temps de contact (min).

III.5.1.3. Modèle de la diffusion intra particulaire

Le modèle de la diffusion intra particulaire est représenté par l'équation suivante (**Dbik et al., 2014**) :

$$Q_t = K_{int} t^{1/2} + X_i \quad \text{Éq 3}$$

Avec :

K_{int} : Constante de vitesse d'adsorption pour la diffusion intra particulaire (mg. g⁻¹.min^{-1/2})

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

t: Temps de contact (min).

X_i : Représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

III.5.2 Régime dynamique

L'adsorption sur colonne à débit continu à lit fixe peut être définie comme une adsorption dynamique par laquelle l'influent (solution polluante) entre dans la colonne et en sort en continu (**Liu et al., 2010**). En outre, il permet de décrire les performances de l'adsorbant, de démontrer le comportement adsorbant-adsorbat dans le système, de déterminer les paramètres cinétiques de la colonne ainsi que de prédire les courbes de percée (**Makhlouf., 2013**).

III.5.2.1. Modélisation de la courbe de percée

La modélisation de la courbe de percée permet de corréler les données expérimentales avec des modèles mathématiques pour comprendre clairement les propriétés de surface, les mécanismes

d'adsorption et le degré d'affinité de l'adsorbant utilisé (Liu et al., 2010). Yoon-Nelson, Adams Bohart et Thomas sont les modèles mathématiques les plus largement appliqués pour l'analyse des études d'adsorption dans un régime continu (Aksu, 2004 ; Ho, 2000; Thomas, 1944). Le modèle Adams-Bohart ne peut être utilisé que pour décrire la première partie de la courbe de percée (HO, 2000). Le tableau 3 présente un résumé de ces modèles mathématiques.

Tableau 3 Modèles cinétiques pour le système dynamique

Les modèles cinétiques	Variables et Constantes	
Thomas	$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \left(\frac{K_{Th} q_{max} m}{Q}\right) - (K_{Th} C_0 t)$	<i>C₀ and C_t : sont respectivement la concentration au temps t = 0 et au temps t (mg / L); t: temps de contact (min); K_{Th} est la constante de vitesse de Thomas (ml / mg min); q_{max} est l'absorption de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g⁻¹); m: est la quantité d'adsorbant dans la colonne (g); Q est le débit (ml.min⁻¹). K_{YN} est la constante de vitesse de Yoon et Nelson (min⁻¹); τ est le temps nécessaire pour une percée de 50% de l'adsorbant (min); K_{AB} est la constante de vitesse d'Adams-Bohart, L / mg. min; N₀ est la capacité maximale de l'absorption du colorant par unité de volume de colonne de l'adsorbant, mg.L⁻¹; U₀ est la vitesse linéaire de la solution à traiter, cm.min⁻¹, elle est calculée en divisant Q par S.</i>
Yoon-Nelson	$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - 1}\right) = K_{YN} t - K_{YN} \tau$	
Adams Bohart	$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{AB} C_0 t - K_{AB} N_0 \frac{Z}{U_0}$	

III.6 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation $Q_e = f(C_e)$ de la quantité Q adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e d'un adsorbant, à une température donnée.

III.6.1 Modèle de Langmuir

L'équation 4, connue sous le nom de l'équation de Langmuir, décrit les isothermes de type I. Une fois les valeurs de (Q_e) et (C_e) déterminées expérimentalement, cette équation permet d'extraire les paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir. L'équation de Langmuir représente des adsorptions monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini, possédant la même énergie (Langmuir, 1916).

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m \cdot K_L \cdot C_e} \quad \text{Éq4}$$

Q_e : quantité adsorbée par le matériau.

C_e : Concentration du soluté en solution à l'équilibre.

Q_m : Quantité maximale de l'adsorbat adsorbée sur la surface de l'adsorbant à l'équilibre.

K_L : Constant de Langmuir ou la constante d'adsorption à l'équilibre.

III.6.2 Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique (Deng et al. 2011).

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad \text{Éq 5}$$

C_e : Concentration des polluants sur le solide (mg/L).

K_F : Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbat.

n : Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface.

III.6.3 Isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le cas du modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores (Kriaa et al. 2011). L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation 6 :

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \left(\ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right)^2 \right) \quad \text{Éq 6}$$

q_{mDR} : Capacité maximale d'adsorption dans les micropores

C_s : Solubilité du soluté

L'énergie libre moyenne E de l'adsorption par molécule de l'adsorbat lorsqu'il est transféré à la surface du solide dans la solution et peut être calculé en utilisant l'équation 7 :

$$E = 1/\beta^{0.5} \quad \text{Éq 7}$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D-R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés

(Hamdaoui et Naffrechoux., 2007).

- $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ la physisorption domine le mécanisme de sorption
- E est entre 8 et 16 kJ.mol^{-1} , l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$: la sorption est dominée par diffusion intra particule

III.6.4 Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante

$$Q_e = B \ln(K_T) + B \ln(C_e) \quad \text{Éq 8}$$

Où

B : Constante d'isotherme de Temkin ;

R : Constante de gaz universelle (8.314 K J/ mol) ;

C_e : Concentration à l'équilibre des ions métalliques (mg/L) ;

T : Température absolue.

III.7 Etude thermodynamiques de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées (Al-Saidi. 2013).

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° (Eq 8), l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° (Eq 9) sont déterminés en utilisant les équations suivantes.

$$Kd = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{Éq 9}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln Kd \quad \text{Éq10}$$

$$\ln Kd = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Éq11}$$

Avec :

Kd : Constante de distribution ;

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

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/L) ;

R : Constante des gaz parfaits ($\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;

T : Température absolue (K).

III.8 Régénération

La régénération représente la capacité d'un adsorbant à être réutilisé. C'est un paramètre déterminant dans le choix d'un adsorbant. Elle constitue une valorisation de l'adsorbant au point de vue économique (Shah et al., 2013). Dans les procédés d'adsorption pour le traitement de l'eau, après un temps d'utilisation du matériau, il est nécessaire de le remplacer ou de le régénérer. La régénération des matériaux adsorbants usagés permet de les réutiliser et de prolonger leur durée de vie, et par conséquent d'éviter la production ou la réactivation énergivore de nouveaux adsorbants. Cette phase de régénération doit permettre d'éliminer ou d'extraire les polluants de leurs sites d'adsorption afin de retrouver les capacités d'adsorption du matériau. Un schéma simplifié en figure illustre ces différentes étapes pour la mise en œuvre de la régénération (figure 3). Les méthodes de régénération sont aujourd'hui basées sur la désorption (augmentation de la température ou extraction avec un solvant). Dans les méthodes de régénération par désorption non thermique la plus répandue est celle utilisant les solvants. La régénération par l'utilisation de solvant est une alternative qui présente des avantages : elle peut être réalisée in situ et l'adsorbant n'est pas impacté par le changement de phase (pas de perte ni de changement physique) (Domergue, 2019).

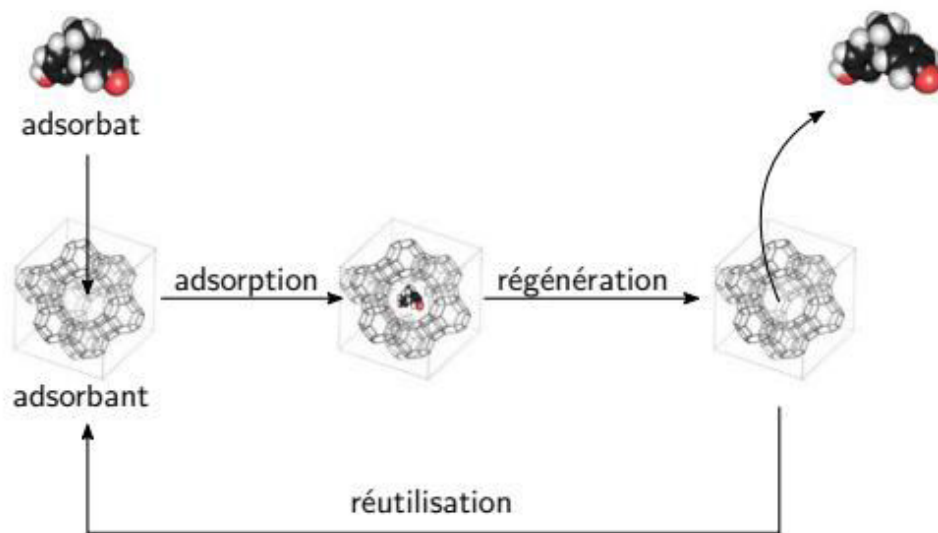


Figure 3 Etapes de la régénération

IV. Généralités sur la biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques et végétaux ayant un grand potentiel de fixation des polluants par différents mécanismes. La biosorption des métaux lourds, des colorants ou autres composés organiques comme les phénols contenus dans des effluents

aqueux est un procédé pas très ancien qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes en utilisant des matériaux naturels comme sorbants. Le terme « bio » consiste donc en l'utilisation de matériaux d'origine biologique ou naturel ; ces matériaux peuvent être utilisés soit à l'état natif ou après un traitement chimique, physique ou thermique **(Robalds et al., 2015)**.

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant...etc **(Khalifaoui 2012)**.

Le terme biomasse (de grecque, bio, la vie + maza ou la masse) se rapporte à plusieurs matériaux comme le bois, les récoltes boisées de recyclage, les déchets agricoles, le recyclage d'espèce herbacée, les résidus industriels, les déchets de papier, les déchets solides municipaux, la sciure de bois, les bio solides, les herbes, les déchets issus des transformations des produits alimentaires, les plantes aquatiques, les déchets des animaux, d'algues, etc. Les plus grandes catégories d'hydrate de carbone qui sont prépondérants dans la composition de ces biomasses sont la cellulose et les hémicelluloses (holocellulose) **(Guendouz, 2014)**.

IV.1 Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x(H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche **(Kadouche 2013)**.

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériaux vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tels que les noyaux des dattes **(Khelaifia et al 2016)**, la sargassum ilicifolium **(Tabaraki et Nateghi 2014)**, les algues **(Nascimento Júnior et al., 2020)**, les carapaces de crevettes **(Ahmed et al 2014)**, l'ocimum basilicum **(Shamsnejati et al. 2015)**, les coquilles de caroube **(Farnane 2017)**, les déchets du thé vert **(Kumari et Sharma., 2020)** etc...

IV.2 Matériaux adsorbants

Depuis longtemps, le charbon actif est l'adsorbant privilégié pour le traitement des eaux et bien d'autres applications. Son efficacité dans l'élimination des polluants chimique, de composés organiques et inorganiques toxiques, justifie sa pérennité et sa dominance jusqu'à nos jours. Cependant, ce matériau fabriqué à l'échelle industrielle possède des inconvénients liés à sa saturation en polluants, et sa régénération coûteuse. Actuellement beaucoup de travaux scientifiques et industriels s'orientent vers la voie du développement durable en utilisant de nouveaux matériaux moins coûteux, issus de la nature ou de déchet (**Nait Merzoug, 2014**).

IV.2.1 Déchets industriels

Il existe une multitude d'utilisation des déchets industriels et pour chaque type d'industrie et de production on retrouve une infinité d'application possible. Par exemple, les pneus représentent un grand intérêt vu le risque élevé d'incendies, et leur combustion incontrôlée qui peut mener à un très grand volume d'huiles, d'hydrocarbures polyaromatiques (PAH) et phénol dans l'atmosphère. En 1983, Lucchesi et Maschio ont utilisé le caoutchouc dépouillé de pneus pour la fabrication de charbon (**Lucchesi et Maschio 1983**). Récemment plusieurs travaux ont été menés sur l'adsorption de divers colorants et phénols sur du charbon dérivé des caoutchoucs de pneu (**Li et al 2010 ; Gupta et al. 2011 ; Traco-Torrado et al. 2015**). En 2000, dans une industrie avicole, Banat et Al-Asheh ont exploré l'utilisation de plumes de poulet en tant que biosorbant pour l'élimination du phénol dans l'eau (**Banat et Al-Asheh 2000**). Pour les industries du sucre, elles produisent une grande charge de polluants en termes de matières en suspension, matière organique, boue, cendre volante de résidu de canne à sucre. Ces cendres volantes de bagasse ont été employées comme adsorbant pour l'élimination de divers polluants de l'eau. Des chercheurs (**Shubham et Neera., 2020**), ont étudié l'adsorption de deux colorants acides (Rouge acide 114 et bleu acide 25) sur la moelle de bagasse, qui est un déchet significatif de l'industrie de sucre de canne. Srivastava & Tyagi ont travaillé sur l'adsorption de phénols (**Gupta et Ali., 2001 ; Gupta et al., 2000**) ont réussi à éliminer avec succès des colorants basiques Rhodamine B et Bleu de méthylène des eaux usées par les cendres volantes de bagasse, (**Gupta et Ali., 2001 ; Gupta et al., 2000**).

IV.2.2 Déchets d'algues et de fruits de mer

Certaines algues comme les algues brunes présentent des propriétés d'échange ionique significatif et cela est lié à leur contenu en polysaccharide. Gupta et al. 2001 ont employé des

bactéries *Aeromonasformicans* pour l'élimination de la DCO des eaux usées de l'usine de fabrication de la pâte à papier (**Gupta et al., 2001**). Rathinam et al (2011) ont étudié la biomasse d'algue comme précurseur d'activation du charbon (**Rathinam et al., 2011**). Des algues vertes ont été aussi employées dans l'élimination de Bleu de méthylène (**Lim et al., 2010**). Un autre déchet examiné pour sa nature absorbante est la chitine, qui semble être plus économique en tant qu'adsorbant à cause de son abondance dans la nature. La chitine est retrouvée dans les exosquelettes des crabes et d'autres arthropodes et aussi dans la paroi cellulaire de quelques champignons (**Crini et al., 2009**). Liu et al(2010) ont utilisé ce déchet comme adsorbant pour l'élimination du Bleu de Méthylène (**Liu et al., 2010**).

IV.2.3 Déchets de fruits et agricoles

Beaucoup de travaux sont été effectués sur : les noyaux d'olives, les coquilles d'amande, l'abricot et le pêche...etc comme adsorbant pour l'élimination des colorants en milieu aqueux ainsi que d'autres composés organiques et inorganiques toxiques. Par exemple, Foo et Hameed (2011) ont étudié les fruits de palme pour l'élimination d'un colorant basique (**Foo et Hameed., 2011**). La coquille de noix de coco a été employée aussi avec succès pour l'élimination de colorants textiles à savoir le Remazol bleu R160 (BR 160), Ruby S2G (R S2G) et le Remazol rouge 5R (RR5) (**Vieira et al., 2011**). Récemment Cardoso et al, en 2011, ont étudié l'élimination d'un colorant textile (remazol noir B) par *Araucaria angustifolia*, une coquille de fruit de pin d'origine brésilienne (**Cardoso et al., 2011**). Quant à Benaissa, en 2012, il a travaillé sur l'adsorption de colorants sur la peau de grenade et d'orange. Les cosses ou les coques de riz sont des déchets agricoles très abondants, utilisés pour la production d'adsorbants économiques (**Benaissa., 2012**).

La feuille de lotus a été utilisée pour l'élimination du bleu de méthylène (**Han et al., 2011**). En fin, Zhou et al ont étudié l'élimination de colorant (rouge neutre) en utilisant la coque de graine de coton qui est un déchet agricole très répandu en chine (**Djilani et al., 2012; Zhou et al., 2010**).

Dans la présente étude, nous proposons un procédé de traitement de colorant textile par biosorption par l'utilisation d'un matériau sorbant issu de déchets de palmier dattier.

V. Généralités sur le palmier dattier

V.1 Historique du palmier dattier

Le dattier ou le palmier dattier fût dénommé *Phoenix dactylifera* L. par Linné en 1934. *Phoenix*

provient du mot Phoinix, signifie dattier chez les grecs de l'antiquité qui le considéraient comme un arbre des phéniciens. Dactylifera vient du latin dactylus, dérivant du terme grec dactylos, signifiant doigt, en raison de la forme du fruit, associé au mot latin fera, porté, en référence aux fruits (Al-Yousef et al., 1989).

V.2 Description palme, dattes et gourmand

Le palmier est une plante dioïque contenant des pieds mâles appelés dokkars ou pollinisateurs produisant du pollen et des pieds femelles appelés nakhla donnant les fruits (Chaibi et al., 2002). Le palmier dattier se constitue principalement de trois parties (figure 4).

- **Palmes** : Les palmes sont les feuilles du palmier constitués de rachis le long duquel sont déposés des folioles. Elles sont pennées, plus ou moins longues (4 à 7 mètres), plus ou moins flexibles en fonction des cultivars et des conditions de culture et très finement découpées. Chaque année, une nouvelle rosette de feuilles est formée au niveau du bourgeon terminal. Ces feuilles subsistent quelques années puis tombent en laissant leurs cicatrices et leurs faisceaux conducteurs qui participent à la construction du stipe (Munier., 1973) ;

- **Dattes** : C'est un fruit du palmier dattier, et qui est une baie de forme allongée, oblongue ou arrondie. Elle est composée d'un noyau, ayant une consistance dure, entouré de chair. Un palmier dattier peut produire de 10 jusqu'à 100 kg par an (Espiard., 2002) ;

- **Gourmand** : Le dattier génère des rejets appelés gourmands, ils sont utilisés pour la multiplication des plantes. Les gourmands sont alors des branches secondaires qui se développent sur la branche principale d'une plante. Il faut généralement les supprimer car comme leur nom l'indique, ils sont gourmands et épuisent inutilement la plante. On retrouvera ce cas notamment sur les tomates, ou il est indispensable de les retirer pour avoir un fruit de bonne qualité (Espiard., 2002).

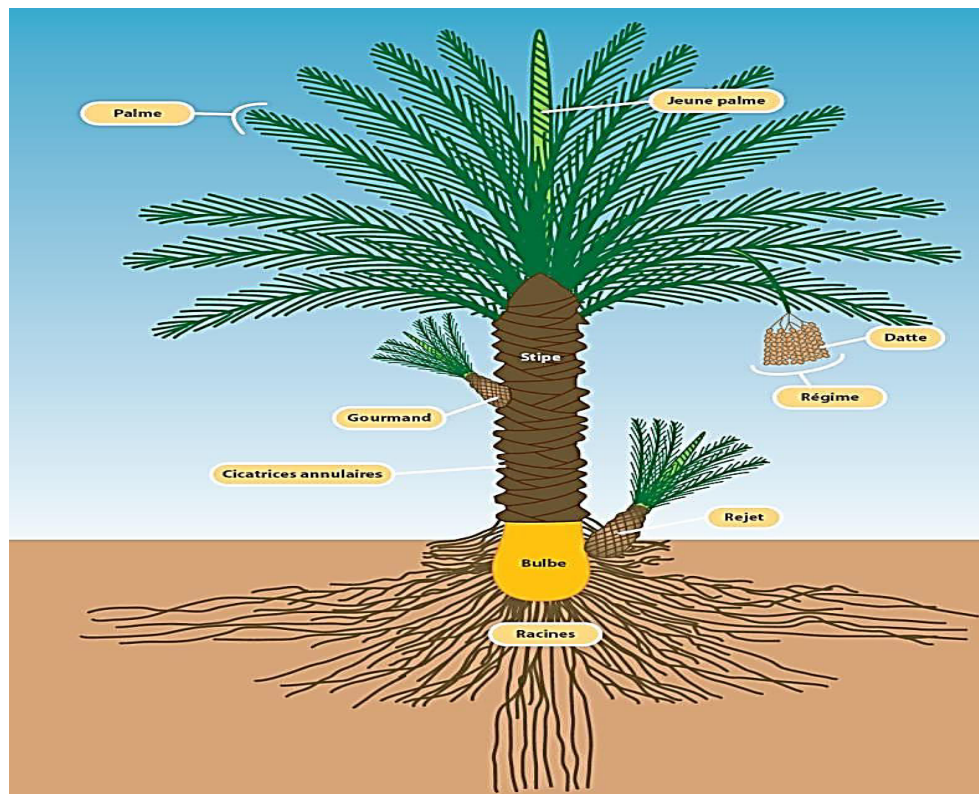


Figure 4 Présentation schématique d'un palmier dattier

V.3 Palmier dattier : Climat

Le palmier dattier est une espèce (arborescente) thermophile connue pour son adaptation aux conditions climatiques très sévères des régions chaudes et sèches (**Espiard., 2002**). Il est sensible à l'humidité pendant la période de pollinisation et au cours de la maturation (**Sbiai., 2011**). Le palmier dattier commence à produire des fruits à un âge moyen de 5 ans et continue la production avec un taux de 400 à 600 Kg /pied/an pour plus de 60 ans (**barreveld., 1993 ; Myhara et al., 2000**).

V.4 Répartition géographique du palmier dattier dans le monde et au Maroc

A l'échelle mondiale, le palmier dattier fait l'objet d'une plantation intensive en Afrique méditerranéenne et au Moyen-Orient. L'Espagne est l'unique pays européen producteur de dattes principalement dans la célèbre palmeraie d'Elche (**Najib et al., 1994**). Aux Etats-Unis d'Amérique, le palmier dattier fût introduit au XVIIIème siècle. Sa culture n'a débuté réellement que vers les années 1900 avec l'importation des variétés irakiennes (**Yousif et al., 1996**). Le palmier dattier est également cultivé à plus faible échelle au Mexique, en Argentine et en Australie (**Najib et al., 1994**) (figure 5). La superficie cultivée en palmier dattier dans le monde

est estimée à 1 204 971 ha dont 73,71 % soit 814 533 ha dans les pays arabes. L'effectif total des palmiers dans le monde atteint plus de 150 millions d'arbres répartis dans plus de 30 pays différents et dont plus de 100 millions se trouvent dans les pays arabes. Ces effectifs ont produit 5 694 281 tonnes de dattes en 2003 au niveau mondial et 3 977 419 tonnes dans les pays arabes soit 69,85%. Les statistiques actuelles indiquent que les Emirats Arabes Unis occupent la première place quant à la superficie occupée par le palmier suivis de l'Iran puis l'Arabie Saoudite. Le Maroc se trouve actuellement au 7^{ème} rang mondial et le 3^{ème} rang arabe (INRA., 2013).



Figure 5 Répartition globale des cartes du palmier dattier (Jassim & Naji 2007)

A l'échelle marocaine, le palmier dattier est la plante de providence des zones sahariennes et présahariennes, implanté principalement le long des vallées du Ziz et du Draa. Ces zones représentent environ les 3/4 de l'effectif total du palmier. Le palmier dattier est considéré comme l'une des plus vieilles espèces fruitières du pays (El-Houmaizi et al., 2002). Les régions d'Errachidia et d'Ouarzazate contribuent d'environ 90% de la production nationale de dattes. Le patrimoine phœnicicole est concentré au niveau des trois principales régions, à savoir Ouarzazate (41%), Tafilalet (30%) et Tata (19%) (Tableau 4) (Addou et al., 2000).

Tableau 4 Importance du palmier dattier

Régions	Nombre de pieds	Pourcentage (%)
Ouarzazate	1800000	41,4
Errachidia (Tafilalt)	1300000	30,8
Tata	800	19,0
Tiznit	141600	2,8
Gulemim	135500	3
Figuig	120000	3

L'aire géographique du palmier dattier au Maroc s'étale sur 13 provinces situées au sud-est du Maroc en particulier celles de Figuig, Errachidia, Tinghir, Ouarzazate, Zagora, Tata et Guelmim, qui représentent près de 98% du patrimoine phœnicicole national (figure 6) (FAOSTAT., 2011).

Carte des principales zones du palmier dattier au Maroc et de certaines palmeraies vues de l'espace (Source: Google Earth).

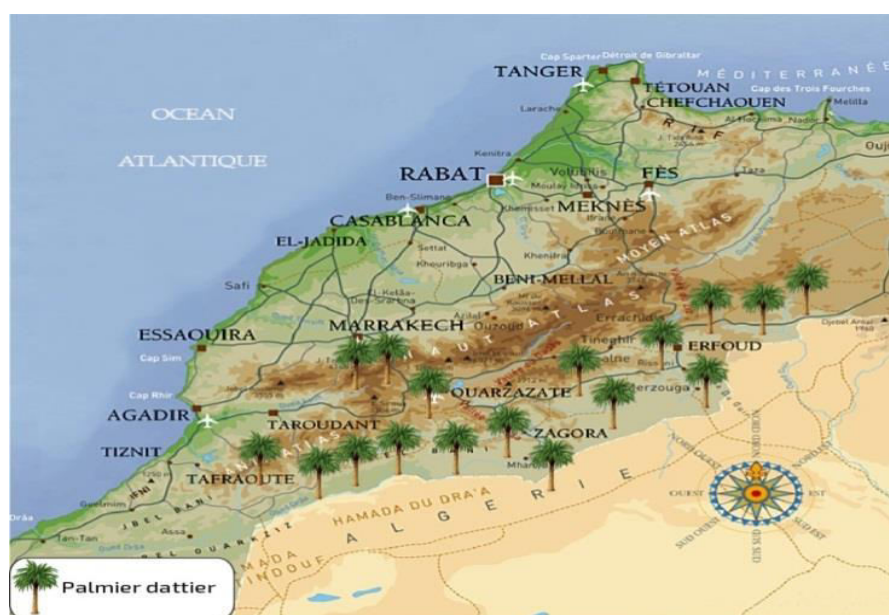


Figure 6 Zones des palmiers dattiers au Maroc

La production des différentes espèces de dattier au Maroc est regroupée dans le tableau 5

Tableau 5 Production dattier au Maroc pour l'année 2016

	2015	2016	2017	2018	Total	
Mejhoul	35 048	35 048	35 048	29 656	134 800	67%
Nejda	3 120	3 120	3 120	2 640	12 000	6%
Boufeggous	12 496	12 496	12 496	10 574	48 062	24%
Aziza	1 336	1 336	1 336	1 131	5 139	3%
Total	52 000	52 000	52 000	44 000	200 000	100%

V.5 Composition chimique du palmier dattier

Les matériaux lignocellulosiques tels que le palmier dattier se composent de trois principaux composants - cellulose, hémicellulose et lignine, ainsi que d'autres constituants mineurs, tels que l'huile et les protéines. Sur un palmier dattier, le matériau contient de la cellulose,

hémicellulose et lignine de l'ordre de 40 à 50%, 20 à 35% et 15 à 35% respectivement (**Ameziane Rahmoune et al., 2015**). La cellulose est un polysaccharide linéaire partiellement cristallin qui comprend jusqu'à 3000 unités de glucose en longues chaînes. L'hémicellulose est similaire à la cellulose, mais la seule différence est dans son nombre d'unités saccharide (les hémicelluloses se composent du nombre inférieur d'unités saccharide). Les deux ont un moyen pourcentage de compositions élémentaires de 44,4% en poids de carbone, 49,4% en poids d'oxygène et 6,2% en poids d'hydrogène. La lignine a plus des constituants chimiques complexes. Il a un tridimensionnel polymère d'unités phénylpropane liées entre elles par C – O – C ou liaisons C – C. Cela rend sa composition élémentaire plus élevée en pourcentage de carbone (62% en poids) et plus faible en oxygène pourcentage (32% en poids). En plus de lier les unités phénylpropane, l'éther et la liaison C – C se connectent avec le cellulose et l'hémicellulose. Ainsi, la lignine agit comme un matériau de cimentation pour les structures lignocellulosiques (**Jibril et al., 2008**).

V.6 Production, principale utilisation et valorisation du palmier dattier au Maroc

V.6.1 Production du palmier dattier au Maroc

La production annuelle de palmier dattier au maroc est de 160 000 tonnes en 2020, qui passera à 185 000 tonnes d'ici 2020. La région de Draa-Tafilalet produit jusqu'à 112 000 tonnes de dattes par an, auxquelles s'ajoutent environ 90 000 tonnes de déchets associés, qui sont parfois brûlés (**Makhouss., 2016**). Tandis que les déchets de palmier dattier abondants sont de 1,5 millions de tonnes dans le monde (**FAO., 2015**). Les sous-produits de palmier dattier (organes de palmier dattiers) sont des résidus de récolte et de nettoyage des palmiers (Noyaux de datte, palmes sèches, kornef, lif ...etc.). Le tableau 6 présente les moyennes des quantités des sous-produits de palmier dattier.

Tableau 6 Quantité d'organes de palmier dattier (Chehma et Longo, 2001)

Organes de palmier dattier	Moyenne par palmier
Palme sèche	22 (palmes/palmier)
Régimes	11 (régimes/palmier)
Pétiole « kornafs »	9 à 25 (kornaf/palmier)
« Lif »	300 à 2.000 (grammes /palmier)

V.6.2 Utilisation des produits et sous-produits du palmier dattier

Il existe de nombreux usages des produits et sous-produits du palmier dattier avec un savoir-faire ancestral (traditionnel) et des applications biotechnologiques.

Tableau 7 Différents usages des sous-produits du palmier dattier

Produits	Utilisation biotechnologique	Utilisation traditionnelle et Alimentation animale
Noyaux des dattes	- Fabrication du charbon actif pour le traitement de l'eau potable (Boukhari., 2015). - La farine de noyaux utilisés dans la panification (Khali., 2013). - La fabrication du café décaféiné (Harrah et Boujnah., 2012).	- Utilisation dans l'alimentation du cheptel (Chehma et Longo., 2001).
Ecorces (kornafs)	- Valorisation des tiges de dattiers ou branchettes dans la formulation des bétons et mortiers (Abdelaziz et al., 2013).	- Utilisé comme balais traditionnels et comme combustibles. - Couffins et sacs. - Utilisées aux cuisines comme bois de chauffe et de chauffage domestique (Bezato., 2013). - Plafond de maison (Rhouma., 2005).
Feuilles (Palmes sèches)	- Ils peuvent même servir en industrie de papier (Kachmoula., 1982 et Chehma et Longo., 2001).	- Palmes sèches, utilisées comme clôtures, brises vent. - De couffins, de chapeau, toitures des abris rustiques, etc... (BENKADI., 2013). - Les pennes sèches sont utilisées pour traiter des cas de diarrhées chez le cheptel (BENKADI., 2013).

VI. Généralités sur les plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences est un outil indispensable pour la recherche et le développement industriel. Elle permet de fournir le meilleur protocole expérimental pour modéliser ou prédire une réponse en fonction des facteurs de variabilité, selon un modèle présumé. Si l'expérimentation est aussi ancienne que la science, la planification expérimentale, destinée à optimiser le processus d'obtention des données, ne date cependant que du XX siècle, avec les travaux de Fisher pour l'agronomie (**Goupy., 2001**).

VI.1 Définition et domaine d'application des plans d'expériences

Un plan d'expériences est une méthode pour planifier ou organiser les expériences scientifiques et industrielles dans le but de retirer l'information correspondante à l'objectif fixé préalablement (**Tinsson., 2010**). Leur but est d'obtenir le maximum d'informations avec un minimum d'expérimentations par rapport à l'objectif que l'on s'est fixé. Les plans d'expériences sont appliqués dans différents domaines des sciences : agronomie, biologie, calcul numérique, chimie, électronique, marketing, mécanique, physique... et cela, à

tous les niveaux, depuis la recherche fondamentale jusqu'à la satisfaction du client(**Pierre., 2005**).

VI.2 Domaine expérimental et domaine d'étude

Une interprétation géométrique permet de mieux comprendre la construction des plans d'expériences et de mieux interpréter les résultats. Lorsqu'il y a n facteurs, il faut raisonner dans des espaces à n dimensions. Pour fixer les idées, on prend l'exemple de deux facteurs x et y à deux niveaux (+1) et (-1). Le domaine expérimental est le plan x - y dans lequel toutes les valeurs de x et de y sont possibles. Mais, en général, un expérimentateur limite les variations des facteurs étudiés. On appelle domaine d'étude tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur (**Goupy., 1998**).

VI.3 Différents types des plans d'expériences

Il existe deux grandes familles de plans d'expériences, plans factoriels complets (première degré) et plans de modélisation ou surfaces de réponses (douzième degré).

VI.3.1 Plans factoriels complets

Ces plans sont les plus simples à réaliser. Ils consistent à prendre pour chaque facteur deux valeurs significatives (ou niveaux) qui correspondent aux limites du domaine de variations de celui-ci. La borne inférieure est le niveau bas (indiqué par -1). La borne supérieure est le niveau haut (indiqué par +1). Toutes les combinaisons de niveaux sont réalisées (**Box et al., 2005**). La dénomination 2^k a la signification suivante : le chiffre 2 représente les deux niveaux haut et bas des facteurs, et k indique le nombre de facteurs.

VI.3.2 Plans de surface de réponse

Les plans composites se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. La première partie de l'étude est un plan factoriel complet ou fractionnaire complété par des points au centre pour vérifier la validité du modèle PDAI (termes du premier degré et termes d'interactions). Si les tests de validation sont positifs (la réponse mesurée au centre du domaine est statistiquement égale à la réponse calculée au même point), l'étude s'achève le plus souvent, mais s'ils sont négatifs, on entreprend des essais supplémentaires pour établir un modèle du deuxième degré. Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées

sont appelés les points en étoile. Les plans composites présentent donc trois parties (**Box et al., 2005**):

- Le plan factoriel : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude.
- Le plan en étoile : les points du plan en étoile sont sur les axes et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude.
- Les points au centre du domaine d'étude. On prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, et cela aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile.

Le nombre total (n) d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel (nf), des essais du plan en étoile (na) et des essais au centre (n0). Le nombre n des essais d'un plan composite est donné par la relation :

$$n = n_f + n_a + n_0 \quad \text{Éq12}$$

Plan composite centré

Les plans composites se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. En effet, ces plans nous donnent la possibilité de commencer l'étude avec un nombre minime d'expériences. Ensuite, si le modèle est validé l'étude s'achève le plus souvent sinon, nous avons la possibilité d'ajouter d'autres expériences sans perdre les résultats des essais réalisés précédemment. Les essais supplémentaires permettent d'établir un modèle du deuxième degré (**Fisher., 1918**).

Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les points en étoile.

Les plans composites présentent trois parties :

- Les deux niveaux (-1, +1) du plan factoriel complet, 2^k expériences (k, nombre de facteurs).
- Les deux niveaux (- α , + α) du plan étoile, 2k expériences.
- Le point au centre du domaine d'étude (N_0).

Le nombre total de N essais à réaliser pour f facteurs est donné par la relation suivante :

$$N = 2^k + 2k + N_0 \quad \text{Éq 13}$$

La valeur de α doit être égale à : $\alpha = (2k)^{1/4}$

Plan de Doehlert

Il est formé de n essais au centre du domaine, des essais repartis le plus uniformément possible. Il est souvent dilaté pour mieux couvrir le domaine expérimental (Goupy., 1990).

Plan de Box –Behnken

Ce plan est un type de conception de surface de réponse utilisé pour identifier les effets quadratiques et l'interaction des facteurs de production (Goupy & Creighton., 2006).

VI.4 Traitement des données

VI.4.1 Analyse des variances

L'analyse de la variance permet d'évaluer l'influence des différents facteurs ainsi de vérifier la validité du modèle mathématique. C'est un outil indispensable qui permet de savoir la qualité statistique de l'étude. En plus de l'analyse de la variance, recours à d'autres outils à savoir le coefficient de détermination R^2 et les effets des facteurs. Les coefficients du modèle vont être considérés significatifs pour des valeurs de $p\text{-value} < 0,05$ (Azoulay et al., 2020).

VI.4.2 P-Valeur

La statistique la plus importante dans l'analyse de la variance est la valeur de P. Cette constante peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0,05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0,01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif (Bencheikh et al., 2020).

VI.4.3 Coefficients de détermination (R^2 , $R^2_{\text{ajusté}}$)

On définit le coefficient de détermination R^2 comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Le R^2 est donc une mesure de la qualité du modèle qui prend des valeurs comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1, le modèle permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'explique rien (Theodore & Allen., 2006).

VI.4.4 Modèle mathématique

C'est une relation mathématique qui montre le changement dans une réponse produit par le changement d'un ou plusieurs facteurs (Elmoubarki et al., 2017). Le but de modéliser la réponse par un modèle mathématique est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. L'équation mathématique qui décrit

les variations de la réponse en fonction des différents facteurs s'écrit sous la forme :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n a_{ijk} X_i X_j X_k + \sum_i^n a_{ii} X_i^2 \quad \text{Eq 14}$$

Où:

y est la réponse;

X_i représente le niveau du facteur i ;

X_j représente le niveau du facteur j;

X_k représente le niveau du facteur k ;

a₀ est le coefficient constant du modèle ;

a_i est le coefficient du facteur i, (l'effet du facteur i) ;

a_{ij} est le coefficient du terme x₁x₂, (l'interaction entre les facteurs i et j) ;

a_{ijk} est le coefficient du terme x₁x₂x₃, (l'interaction entre les facteurs i, j et k) ;

n est le nombre d'expériences.

VI.4.5 Optimisation

Elle permet de fournir le meilleur protocole expérimental pour modéliser ou prédire une réponse en fonction du facteur (Elmoubarki et al., 2017).

VI.5 Logiciels des plans d'expériences

Les logiciels des plans d'expériences possèdent des bibliothèques de plans classiques et ils permettent aussi de construire les plans particuliers. On peut réaliser le calcul des coefficients avec un tableur, mais cela nécessite de la programmation et du temps. Il est donc préférable d'utiliser un logiciel adapté qui effectue non seulement le calcul des coefficients mais aussi les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique. Les logiciels des plans d'expériences sont aussi programmés pour calculer des réponses dans tous les domaines d'étude, pour effectuer les analyses de variance, pour tracer des courbes d'isoreponses, pour construire les surfaces de réponses et pour déterminer les zones d'intérêt. Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer de multiples analyses et de regarder ces données sous tous les angles. On arrive ainsi à extraire, en peu de temps, toute l'information présente dans les résultats d'un plan d'expériences (Goupy., 2000). Nous indiquons ci-dessous les principaux logiciels des plans d'expériences et les sites internet correspondants. Quelques-uns d'entre eux mettent à disposition des personnes intéressées des versions de démonstration et certains des versions complètes simplement limitées dans

le temps (Goupy., 2006).

Tableau 8 Exemple des logiciels de plans d'expériences

Logiciels	Sites internet
JMP	https://www.jmpdiscovery.com
Minitab	https://www.minitab.fr
Statistica	https://www.intesoft.com/produits/tech/statistica
Statgraphics	https://www.sigmaplus.fr
Unscrambler	https://www.camo.no
Pirouette	https://www.infometrix.com
Modde	https://www.umetrics.com
Design Expert	https://shop.statease.com/dx11.html

VII. Réutilisation des eaux usées traitées (REUT)

VII.1 Définition

La réutilisation des eaux usées, ou recyclage, consiste à récupérer les eaux usées après plusieurs traitements destinés à en éliminer les impuretés, afin de stocker et d'employer cette eau à nouveau. Le recyclage remplit donc un double objectif d'économie de la ressource : il permet à la fois d'économiser les ressources en amont en les réutilisant, mais aussi de diminuer le volume des rejets pollués (Benoit et al., 2011).

VII.2 Réutilisation des eaux usées dans le monde

Aujourd'hui, le traitement des eaux usées et de réutilisation des effluents augmente considérablement dans plusieurs pays. Les réutilisations principales des eaux usées traitées sont: l'irrigation (à la fois agricole et paysagère), la recharge des aquifères, les barrières d'eau de mer, les applications industrielles, les systèmes à double distribution pour la chasse d'eau des toilettes et d'autres utilisations urbaines (Angelakis et al., 2018). Les organisations internationales, telles que la Banque mondiale, l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (ONUAA) et l'Organisation mondiale de la santé (OMS) estiment que l'augmentation annuelle moyenne du volume réutilisé de cette eau aux États-Unis, en Chine et au Japon. Par exemple, en Californie, seuls 860 Mm³ / an d'effluent d'eaux usées traitées (4300 Mm³ / an) ont été réutilisés en 2010, alors que plus de 80% (3440 Mm³/ an) d'effluents d'eaux usées traitées ont été rejetées dans l'océan. En 2030, 2470 Mm³ / an devraient être

réutilisés (**Leverenz et al., 2011**). En Espagne, plus de 500 Mm³ / an d'eaux usées traitées sont actuellement réutilisées et devraient atteindre 1 000 Mm³ / an (**Angelakis et Snyder., 2015**). En Israël, plus de 80% des effluents d'eaux usées traitées sont réutilisés, principalement pour l'irrigation agricole. À Singapour, NEWater couvre jusqu'à 30% des besoins actuels en eau du pays (**Angelakis et al., 2014**), qui pourraient atteindre 55% d'ici 2060 (**NEWater in Singapore., 2015**). Les sécheresses à grande échelle en Californie et au Texas aux États-Unis ont conduit à une plus grande exploration et à la mise en œuvre de la réutilisation directe de l'eau potable. En Californie, le gouverneur a annoncé en 2013 que des directives pour la réutilisation de l'eau potable, y compris directe, devaient être établies d'ici 2016 (**Angelakis et Snyder., 2015**).

En Méditerranée, la réutilisation agricole des eaux usées a toujours existé sur le pourtour sud de la Méditerranée. En effet, le bassin méditerranéen est une région où la pénurie d'eau est particulièrement ressentie. La Tunisie est le premier pays de l'Ouest méditerranéen à avoir adopté des réglementations en 1989 pour la réutilisation de l'eau (**Bahri., 2002**). On compte environ 6400 hectares irrigués par les eaux usées traitées dont presque 70% sont situés autour de Tunis (grand centre urbain), lieu de production des eaux usées. Les cultures irriguées sont les arbres fruitiers (citrons, olives, pommes, poires etc.), les vignobles, les fourrages (luzerne, sorgho), le coton, etc (**Benzaria., 2008**)

En Maroc la plupart des villes marocaines sont équipées de réseaux d'assainissement, collectant également les effluents industriels (**PNUE., 2003**). Les volumes d'eaux usées collectées ont été estimés à 546 Mm³ / an en 1999 et devraient atteindre 900 Mm³ en 2020 (**PNUE., 2003**). Environ 58% des eaux usées actuellement générées sont rejetées sur les côtes méditerranéennes et atlantiques et les 42% restants sont rejetés dans les rivières et les chemins de crue. Les eaux usées traitées sont considérées comme une source d'eau mais leur contribution au bilan hydrique national ne dépassera pas 4,2% (**Bazza., 2003**). De plus, ce potentiel d'eaux usées ne peut être totalement mobilisé car la majeure partie est produite par des usines situées le long des côtes de la mer Méditerranée et de l'océan Atlantique, loin des terres agricoles (**Bazza., 2003**). Le coût élevé du transfert des eaux usées traitées vers les zones irriguées constitue une autre contrainte de réutilisation des eaux usées (**Kalavrouziotis., 2008**). Actuellement, il y a une superficie d'environ 7 000 ha directement irriguée avec les eaux usées brutes rejetées par les villes (environ 70 Mm³ / an) sans mesures de précaution (**Bazza., 2003**). Cette pratique est tolérée bien qu'elle soit en contradiction avec les réglementations qui interdisent la culture de maraichères qui mettent l'agriculteur et le consommateur en danger. L'absence de traitement des eaux usées, avant leur réutilisation dans les villes de l'intérieur des terres, entraîne des effets néfastes sur la

santé et une incidence élevée de maladies d'origine hydrique. Des améliorations majeures sont nécessaires d'urgence en raison de la forte migration de la population rurale vers les villes et de l'expansion démographique très rapide. L'amélioration des méthodes de réutilisation des eaux usées et de la qualité de l'eau réutilisée pour l'irrigation est reconnue comme essentielle. Le pays n'a pas encore de réglementation spécifique sur la réutilisation des eaux usées, mais généralement fait référence aux recommandations de l'OMS. Un certain nombre de programmes pilotes et contrôlés de réutilisation des eaux usées - irrigation sont actuellement mis en place au Maroc (**Bazza., 2003**).

VII.3 Impératifs de la réutilisation des eaux usées

Les projets portant sur la réutilisation des eaux usées dans l'irrigation sont des projets à long terme, ils contribuent à la protection de l'environnement et considèrent les eaux usées comme une ressource additionnelle. Les pratiques de réutilisation doivent de ce fait, être développées dans un cadre organisé et selon une approche intégrée de la gestion des ressources en eau, qui tient compte des facteurs techniques, socio-économiques, réglementaires et environnementaux (**EL HAITE., 2010**).

Toutefois, ces projets requièrent d'être menés avec prudence compte tenu des effets négatifs sur la santé humaine et l'environnement, d'une exploitation inappropriée des eaux usées épurées. C'est pourquoi, la réutilisation de ces effluents nécessite au préalable leur traitement afin que leur qualité soit conforme aux normes sanitaires et chimiques relatives aux normes de l'application désirée (**EL HAITE., 2010**). En effet :

- Des Micro-organismes pathogènes (bactéries, virus et parasites) sont présents dans les eaux usées domestiques et des mesures spéciales sont nécessaires pour réduire leur menace potentielle pour la santé publique ;
- Les effluents sont également chargés en macro nutriments notamment le phosphore et l'azote. La présence de ces éléments devrait être prise en considération comme source fertilisante ;
- L'utilisation de l'eau génère une augmentation de la concentration de sels solubles. Les principaux ions présents sont les suivants : sodium, chlorure et bicarbonate. Ils augmentent la salinité de l'eau et ne sont pas éliminés au cours des processus de traitement des eaux usées ;

- Certains polluants contenus dans les rejets industriels peuvent être toxiques et doivent être éliminés dans une installation de prétraitement à l'intérieur de la zone industrielle ou des unités industrielles elles-mêmes ;
- Certains oligo-éléments requis par les plantes (B, Cu, Mn, Mo, Zn) peuvent être présents dans les effluents à des niveaux excessifs. D'autres éléments peuvent également contribuer aux risques de toxicité (Cd, Pb, Hg). Leur origine est essentiellement industrielle.

Pour aborder un projet de réutilisation, il est nécessaire d'examiner si les coûts de construction de réseaux d'amenées des effluents épurés et de leur stockage (quand celui-ci est nécessaire) sont supportables par les réutilisateurs **(EL HAITE., 2010)**.

VII.4 Usages des eaux usées traitées

Les eaux usées traitées peuvent être réutilisées dans différentes applications citons **(Rotbardt., 2011)** :

- ✚ L'irrigation d'espaces verts (par réseau spécifique ou par camionnage), dont la gestion se localise le plus souvent au niveau des collectivités. Pour le cas des terrains de golfs, nous pouvons classer cette irrigation dans la catégorie des valorisations agricoles ou d'espaces verts.
- ✚ L'alimentation de plans d'eau : cette valorisation s'apparente également à la catégorie du cycle long car souvent les eaux usées traitées viennent s'ajouter à l'eau de plans existants.
- ✚ Le lavage des rues et des marchés
- ✚ L'alimentation des circuits particuliers de chasse d'eau ;
- ✚ Le refroidissement des circuits au niveau industriel.

VII.5 Avantages et inconvénients de la réutilisation des eaux usées traitées

VII.5.1 Avantages de la réutilisation des eaux usées traitées

Dans les pays arides et semi-arides, la pratique de la réutilisation des eaux usées traitées devrait se développer davantage, les avantages liés à cette pratique sont les suivants **(Moussaoui., 2015 ; Benzaria., 2008)**:

- la réutilisation des eaux usées traitées peut compenser la rareté des ressources. Leur affectation à l'usage agricole permet de consacrer les eaux de meilleure qualité aux consommations

domestiques;

- elle contribue à réduire les pollutions du milieu et de protéger l'environnement;
- les eaux usées traitées permettent, lorsqu'elles sont utilisées en irrigation, de réduire et même d'éliminer le recours aux engrais chimiques.

VII.5.2 Inconvénients de la réutilisation des eaux usées traitées

Les inconvénients sont principalement liés à l'adaptation aux usages et aux obstacles psychologiques et culturels attachés à des eaux supposées dangereuses. Les principaux inconvénients liés à la réutilisation des eaux usées traitées en agriculture sont les suivants **(MOUSSAOUL, 2015 ; BENZARIA., 2008)**:

- le risque sanitaire lié à la présence de germes dans les eaux usées traitées aussi bien pour le travailleur que pour le consommateur;
- en raison de la salinité élevée de l'eau usée, il peut en résulter certains effets négatifs sur le sol et sur les plantes ce qui peut entraîner une chute de la production végétale et même une stérilité des sols par accumulation de sel;
- l'apport en quantité importante des doses d'azote et de phosphore peut nuire à la production agricole et contribue à la pollution des nappes;
- Le contrôle des eaux réutilisées doit être rigoureux et permanent. Il exige donc des moyens importants, techniques et humains, ce qui est souvent difficile à obtenir dans les pays arides et semi-arides. Le contrôle indispensable est rendu encore plus délicat à assurer correctement en raison de la multiplicité des intervenants au niveau de la collecte, du traitement et surtout au niveau des utilisateurs;
- la réticence des usagers à utiliser l'eau usée, soit pour des raisons culturelles, soit parce que les cultures proposées sont de faibles rentabilités économiques.

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une présentation des colorants qui sont considérés comme polluants majoritaires de l'industrie textile. Nous avons donné une récapitulation sur les différentes classes de colorants ainsi que leur impact sur l'écosystème. Nous avons aussi discuté la problématique des eaux usées textiles ainsi que la complexité de la composition de ce type des effluents et son impact sur le traitement. Pour cela, nous avons cité les différentes méthodes de traitement appliquées pour les effluents textiles et pour l'élimination des colorants en milieu aqueux. En plus, nous avons détaillé le procédé de traitement par adsorption suites

aux avantages qu'il présente par rapport aux autres méthodes de traitement. De ce fait nous avons présenté des notions et généralités sur le phénomène de biosorption, les différents adsorbants plus particulièrement les déchets de palmier dattier. Egalement, nous avons cité les différents modèles mathématiques de modélisation de la cinétique, d'équilibre et de la thermodynamique d'adsorption. Puis nous avons donné un aperçu général sur la méthodologie de plan d'expérience en citant les différents plan, les réponses et les analyses effectuées pour extraire les paramètres et les conditions d'optimisation. Enfin, nous avons discuté la réutilisation des eaux usées, leur application, avantage et inconvénient ainsi que les différentes applications effectuées au niveau de l'irrigation, de l'arrosage, et comme eau de process.

Chapitre II :
Matériels et Méthodes

I. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux utilisés dans le cadre de l'élimination des colorants (bleu de méthylène (BM) et orange de méthyle (OM)) via des supports naturels issus de déchets de palmier dattier. Citons les noyaux de dattes, l'écorce de palmier, les feuilles des palmiers et le mélange des trois déchets. Les essais d'adsorption ont été effectués en régimes dynamique et statique et pour des systèmes de colorants mono et binaire.

Nous présentons en premier lieu une description d'origine de récupération des différents supports utilisés ainsi que les différentes techniques de caractérisation des matériaux adsorbants : le potentiel de zéro charge (pH_{pzc}), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la surface spécifique par méthode du bleu de méthylène (SS).

Ensuite, nous passerons à la fixation des intervalles de l'étude de détermination des conditions optimales ainsi que le protocole de la réalisation de la méthodologie de surface de réponse pour l'optimisation des paramètres (pH, masse du biosorbant et la concentration initiale des colorants) d'adsorption des colorants en système mono et binaire

Puis, nous allons décrire le protocole d'analyse cinétique (en régime continu et discontinu), isotherme, thermodynamique et régénération suivi par les essais d'adsorption des colorants sur les matériaux adsorbants.

Enfin, nous allons réaliser une description des étapes d'élaboration de l'étude économique de l'application des rejets textiles réels traités dans l'arrosage des espaces verts ainsi que dans les tours de refroidissement au sein de l'industrie textile.

II. Matériels et méthodes

II.1. Matériels

II.1.1. Adsorbants

La palmeraie marocaine, qui représente le pivot de l'écosystème oasien génère des quantités importantes de déchets particulièrement durant la production et la transformation des dattes en produit de terroir au niveau des coopératives. C'est donc dans cette optique que s'inscrit notre étude qui vise à valoriser ces déchets en les appliquant comme matériaux adsorbant moins coûteux dans la dépollution des eaux usées en vue de leur réutilisation dans l'application spécifique. Les adsorbants avec lesquels nous avons travaillé sont les noyaux des dattes (ND), les feuilles de palmier (FP), l'écores de palmier (EP) et le mélange des trois déchets (MP). Le

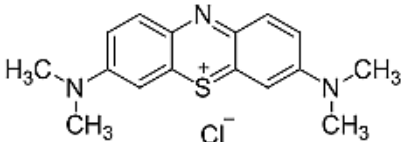
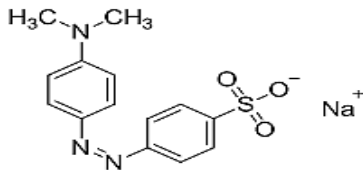
MP est composé de 60% de ND, 20% de FP et 20% d'EP. Ces matériaux ont été générés au niveau de la région de DARAA-TAFILALTE plus précisément de la ville d'ERRACHIDIA, durant la période 2015-2016. Et qui ont subi un lavage plusieurs fois avec de l'eau de robinet pour l'élimination de poussières et des impuretés, ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire. Ensuite nous les avons lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchés à l'air libre. Les biosorbants ont été broyés à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre de taille 0,5µm.

II.1.2. Adsorbats

Le choix des colorants étudiés OM et BM répond aux critères suivants : la solubilité élevée dans l'eau ainsi que l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie UV-Visible.

Dans un but de comparaison de leurs rendements par adsorption dans un milieu compétitif, les colorants ont été choisis différemment de point de vue famille (BM cationique ($C_{16}H_{18}N_3S^+$) et OM anionique ($C_{14}H_{14}N_3SO_3^-$)). Le BM est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines (MA et al., 2012). Par contre, l'OM est un colorant appartenant à la famille azoïque (Khennaoui et al., 2017). Le tableau 9 représente les principales propriétés physico-chimiques des colorants.

Tableau 9 Principales caractéristiques physico-chimiques du BM et OM

Nom	Bleu de méthylène	Orange de méthyle
Famille	Xanthines	Azoïque
Nature chimique	Colorants basique	Colorants acide
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Appellation chimique	Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) Phénothiazin-5-ium	4-{(E)-[4-(diméthylamino) phényl]diazényl}benzènesulfonate
Masse molaire (g/mol)	320	327,33
$\lambda_{max}(nm)$	664	464
Solubilité dans l'eau g·L ⁻¹ à 20 °C	40	5,20
Structure		

II.1.3. Produits et réactifs

Les produits utilisés pour la réalisation des expériences dans le cadre de cette étude ainsi que leurs qualités analytiques sont présentés dans le tableau 10.

Tableau 10 Produits et réactifs

Produits	Formule brute	Fournisseur	Pureté(%)
Hydroxyde de sodium	NaOH	Merck (Allemagne)	98
Acide chlorhydrique	HCl	Sigma-Aldrich (Allemagne)	37
Bleu de méthylène (BM)	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ SxH ₂ O	Appli-chem-Panreac, (Spain)	82
Orange de méthyle (OM)	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	Sigma-Aldrich (Allemagne)	99
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Panreac (Spain)	99.5

II.2. Méthodes

II.2.1. Méthodes de caractérisation des matériaux adsorbants

II.2.1.1. pH de point de zéro charge (pH_{pzc})

Le pH du point de zéro charge correspond au pH pour lequel la charge de surface nette de l'adsorbant est égale à zéro. Pour déterminer la valeur du pH_{pzc} nous avons placé 50 mL de la solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés et nous avons ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition d'une solution de NaOH (0,1 M) ou HCl (0,1 M). Ensuite, nous avons ajouté, 0,15 g d'échantillon de matériau à caractériser dans chaque flacon. Les suspensions ont été maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48 h (**Wibowo et al., 2007**). Le pH (final) de chaque solution est mesuré après 48h d'agitation. L'intersection de la courbe pH = f (pH_i) ou pH = (pH_f - pH_i) avec l'axe du zéro donne le point isoélectrique correspondant au pH_{pzc}.

II.2.1.2. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR est une méthode spectrale qui permet l'identification des groupements fonctionnels de l'adsorbant. La caractérisation par spectroscopie infrarouge a été effectuée au sein de la Plate-Forme du département de chimie de la faculté des sciences de Rabat. Le spectromètre utilisé est un Bruker-Tensor 27 qui fonctionne en mode réflexion. Cet appareil est équipé d'une source Globar qui émet des rayonnements dans la région du moyen infrarouge et d'un détecteur DLaTGS. Les échantillons ne demandent aucune préparation préalable.

Quelques milligrammes de l'échantillon sont placés sur l'élément de réflexion totale atténuée (ATR). L'élément employé dans notre cas est le cristal de Diamond qui permet l'acquisition entre 4000 et 500 cm^{-1} en nombre d'onde. Le nombre de scans est de 20 avec une résolution de 4 cm^{-1} .

II.2.1.3. Analyse par diffraction des rayons X

Dans la diffraction des rayons X, les rayons sont diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines. En effet, il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin.

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée au laboratoire de chimie des solides appliqués, du département de chimie de la faculté des sciences de Rabat. Les adsorbants étudiés ont été réalisés avec diffractomètre de type Siemens D5000 utilisant la ligne de diffraction $K\alpha_1$ du cuivre. Les échantillons préparés sont soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines selon la loi de Bragg.

$$n\lambda = 2\sin\theta.$$

Où :

λ : Longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)

θ : Angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

II.2.1.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage occupe une position privilégiée dans la caractérisation microstructurale des matériaux. Le principe de fonctionnement repose sur le fait, que sous le faisceau d'électrons incidents, l'échantillon émet divers signaux électroniques et électromagnétiques suite à l'interaction électron-matière. Le microscope électronique à balayage (MEB) fournit des informations sur la morphologie de la surface des échantillons. La caractérisation a été effectuée par un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-IT 100. Avant l'analyse, une étape de métallisation à l'aide d'un métalliseur évaporateur JEOL JFC-2300HR est réalisée pour augmenter la conductivité et permettre l'acquisition d'images. Le microscope électronique utilisé est couplé à un détecteur de spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) pour déterminer la composition chimique en pourcentage atomique ou en pourcentage massique des adsorbants étudiés.

II.2.1.5. Détermination de la surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant typique utilisé pour calculer la surface accessible à des molécules assez grosses. Il indique une adsorption en phase liquide des molécules du BM, au lieu de l'adsorption des molécules N₂ en phase gazeuse dans la BET. Dans la méthode BET les Molécules de N₂ qui ne pénètrent pas dans les pores du matériau, ne mesurent donc que la surface externe depuis N₂ tandis que la méthode BM mesure à la fois les surfaces externes et internes. De plus, la méthode du BM peut être utilisée pour obtenir des mesures approximatives de surface sans trop de dépenses par rapport à la BET (**Tewari et al., 2010**). Une masse de 0,1 g du matériau étudié est agité avec 25 mL de solution du bleu de méthylène à différentes concentrations; le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé. L'isotherme de Langmuir peut être utilisée pour calculer la surface spécifique avec le bleu de méthylène par l'équation suivante (**Banallou et al., 2018**):

$$S_s = (b \times N \times S) / M_m$$

Avec:

S_s: surface spécifique (m²g⁻¹);

b: Capacité d'adsorption maximale (mg.g⁻¹) (obtenue à partir de l'isotherme de Langmuir);

N: Nombre d'Avogadro (6,023.10²³ mol⁻¹);

S: Surface occupée par une molécule de bleu de méthylène (119 Å²);

M_m: Masse molaire de bleu de méthylène hydraté (319,86 g.mol⁻¹).

II.2.2. Analyses par spectrophotomètre UV-visible

Dans la partie majeure des travaux, un spectrophotomètre UV-visible type 1600 MAPADA a été utilisé pour la détermination des concentrations de solutions de bleu de méthylène et l'orange de méthyle à 664 nm et à 464 nm respectivement. Les solutions ont été placées dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur (plus commodes à nettoyer). Les courbes d'étalonnage -Absorbance en fonction de concentration de colorants de la solution étalons ont été quotidiennement établies.

NB : Les caractérisations d'effluent textile réel avant et après traitement par adsorption ont été effectuées par la société textile.

II.2.3. Méthodologie de la recherche expérimentale

II.2.3.1. Méthodologie de la surface de réponse

Une méthodologie de la recherche expérimentale (MRE), basée sur les plans d'expérience, est utilisée dans ce travail pour déterminer les conditions optimales des paramètres pris en considération, à savoir, dans notre cas, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbat, le pH de la solution ainsi que d'en déduire les facteurs les plus influents.

Dans la méthodologie des surfaces de réponses utilisée, les plans composites centrés permettent d'obtenir la meilleure précision possible sur la modélisation de résultats mathématiques à l'aide du logiciel JMP version 11. La démarche séquentielle est constituée de trois parties : plan factoriel $N_F=2^k$; plan en étoile $N_a=2k$; points au centre N_0 . Pour notre modélisation, le plan composite centré utilisé est à trois facteurs ($K=3$) ; avec trois points au centre ($N_0=3$). Le modèle polynomial recherché s'écrit comme suit :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$

Avec b_0 , b_1 , b_2 et b_3 sont les coefficients linéaires, b_{12} , b_{13} , b_{23} , b_{11} , b_{22} et b_{33} sont les termes d'interaction du deuxième ordre. X_1 , X_2 et X_3 sont respectivement les facteurs de dimension codée des paramètres étudiés.

Le domaine expérimental pour chaque paramètre à deux niveaux a été défini (niveau haut (+1) et niveau bas (-1)) tableau 11.

➤ Pour l'adsorption des colorants en mono système sur les déchets des palmiers

Tableau 11 Facteurs et domaine d'étude du plan composite centré en mono système

Nom	pH	Masse	[Colorant]
Symbole	X_1	X_2	X_3
Unité	-	mg	mg /L
Niveau-1	2	25	5
Niveau+1	11	100	20

Les essais sont menés conformément au plan pour les 3 facteurs (tableau 12) ce qui correspond à 17 expériences pour chaque colorant au total. Les expériences se sont réalisées selon la matrice de ce plan. Elle représente la fixation des facteurs à différents niveaux, comme il est montré dans le tableau 12.

Tableau 12 Matrice d'expérience de plan composite centré de l'adsorption des colorants en mono système sur les déchets des palmiers

Expériences	pH X ₁	masse (mg) X ₂	[Colorant] (mg/L) X ₃
1	0,7	62,5	12,5
2	2	25	5
3	2	25	20
4	2	100	5
5	2	100	20
6	6,5	14,23	12,5
7	6,5	62,5	2,85
8	6,5	62,5	12,5
9	6,5	62,5	12,5
10	6,5	62,5	12,5
11	6,5	62,5	22,15
12	6,5	110,77	12,5
13	11	25	5
14	11	25	20
15	11	100	5
16	11	100	20
17	12,3	62,5	12,5

➤ **Pour l'adsorption des colorants en système binaire sur les déchets des palmiers**

La méthodologie de surface de réponse (MSR) est utilisée pour établir un modèle de régression polynomiale du deuxième ordre. Les deux facteurs choisis pour le plan composite centré sont le pH de la solution et la masse d'adsorbant. Pour le mélange du bleu de méthylène et de l'orange de méthyle, nous avons fixé la concentration à 20 mg / L (issue d'une optimisation préliminaire) avec 50% / 50% du système BM/OM (niveau élevé). Les facteurs examinés et leur domaine d'étude sont regroupés dans le tableau 13.

Tableau 13 Facteurs et domaine d'étude du plan composite centré en binaire système

Variables (facteurs)	Code	Unité	Niveaux	
			-1	+1
pH	X ₁	-	2	11
Masse (mg)	X ₂	mg	25	100

Les conditions opératoires des essais planifiés par le plan composite centré sont regroupées dans le tableau 14.

Tableau 14 Matrice d'expérience de plan composite centré

Nombre d'expérience	Valeurs Expérimentale	
	pH (X ₁)	masse (mg) (X ₂)
1	1,65	62,5
2	2	25
3	2	100
4	6,5	22,07
5	6,5	62,5
6	6,5	62,5
7	6,5	62,5
8	6,5	102,93
9	11	25
10	11	100
11	11,35	62,5

II.2.4. Etude de l'adsorption

II.2.4.1. Protocole expérimental de la cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption des colorants sur les quatre supports ont été réalisées à pH basique pour le bleu de méthylène et pH acide pour l'orange de méthyle avec une concentration initiale d'adsorbat et de masse d'adsorbants qui sont obtenues par optimisation par plan d'expérience (figures 17, 19 et 38). Des prélèvements sont effectués toutes les 5 minutes. Les échantillons prélevés subissent une centrifugation. L'absorbance est mesurée sur un spectrophotomètre UV-visible type 1600 MAPADA à la longueur d'onde relative au maximum d'absorption de chaque colorant (664 nm pour BM et 464 nm pour OM).

La capacité d'adsorption est généralement exprimée en milligrammes de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant. La quantité de colorant adsorbé à l'équilibre, Q_e , est calculée à partir de l'équation de bilan massique donnée par Eq. 15

$$Q_e = \frac{V}{m}(C_0 - C_e) \quad \text{Eq15}$$

Où C_0 et C_e (en mg/L) sont respectivement les concentrations de colorant initial et d'équilibre. V (L) est le volume de solution de colorant et m est la masse de l'adsorbant sec (en grammes).

II.2.4.1.1. Adsorption statique

Une adsorption en régime statique, également appelée adsorption en réacteur batch, se produit dans un système fermé contenant une quantité souhaitée d'adsorbant en contact avec un certain volume de solution de concentration donnée en adsorbat. Il s'agit alors d'atteindre l'équilibre entre la concentration en phase liquide et la quantité en phase adsorbée. La figure 7 présente le

schéma du montage utilisé dans l'adsorption en régime statique.

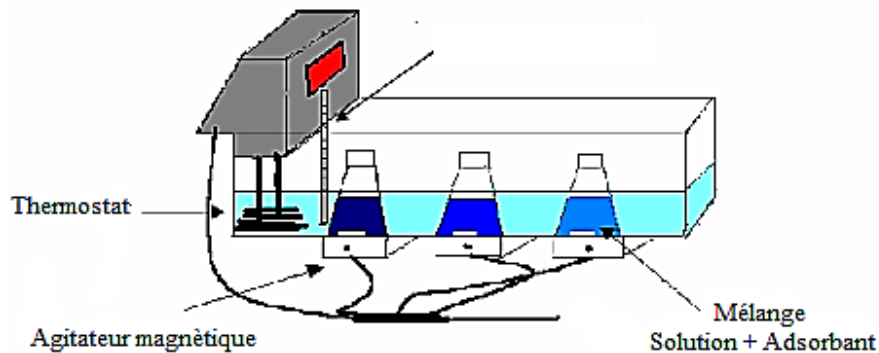


Figure 7 Schéma du montage utilisé dans l'adsorption en régime statique

II.2.4.1.2. Adsorption dynamique

À partir de cette étude, nous pouvons tester la méthode dynamique, en utilisant les conditions optimales obtenues par l'application de la méthodologie de la surface de réponse dans l'étude de l'adsorption statique afin de comparer les deux méthodes.

Dans cette étude, les expériences d'adsorption dynamique ont été réalisées dans une colonne de verre avec un diamètre interne de 1 cm et une hauteur de 7 cm à une température de 25 ° C avec un débit de 1,5 mL/ min. Les expériences ont été effectuées jusqu'à ce que la colonne soit saturée. La figure 8 montre le schéma de principe de la colonne d'adsorption étudiée.

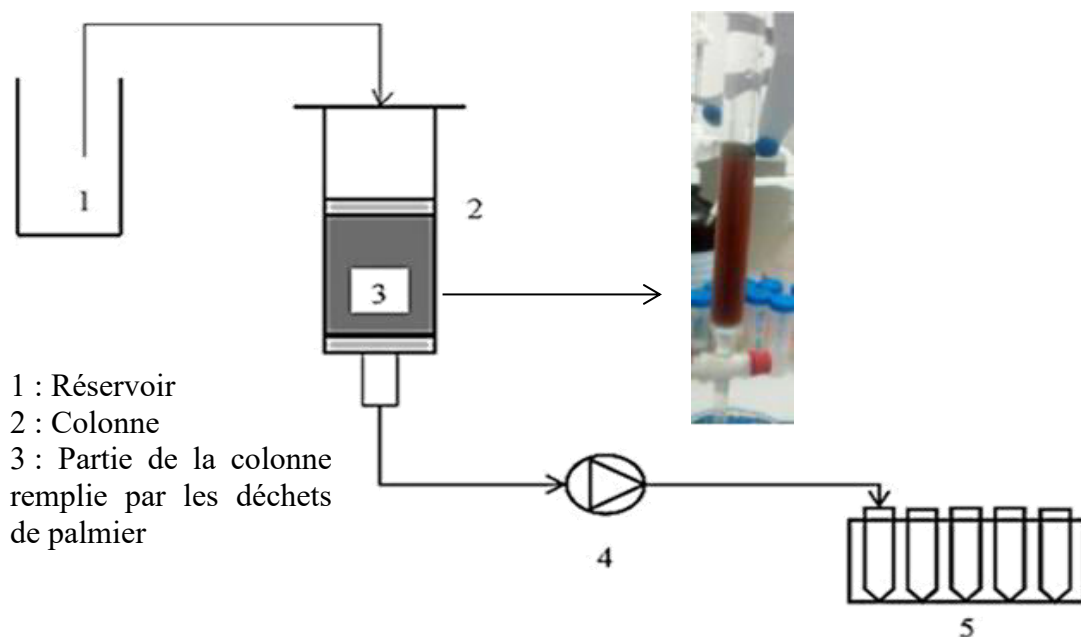


Figure 8 Schéma de principe de la colonne

II.2.4.2. Protocole expérimental des isothermes d'adsorption

À température ambiante, on a ajouté une masse définie d'adsorbant à 50 mL de la solution du colorant avec des concentrations allant de 5 à 20 mg/L à pH optimale. Les mélanges ont été agités jusqu'au le temps d'équilibre (t_e) qui varie pour chaque support et chaque colorant. Après agitation, un prélèvement de 5 mL a été centrifugé puis analyser avec un spectrophotomètre UV-Visible.

II.2.4.3. Protocole expérimental de l'étude thermodynamique

L'étude thermodynamique d'un processus d'adsorption est nécessaire pour s'informer sur la spontanéité, la nature et la faisabilité du phénomène. Les essais d'adsorption des colorants ont été effectués à 40°C, 60°C et 80°C, à pH, masse d'adsorbat, concentration de colorant et temps optimaux.

II.2.3.4. Régénération

Pour examiner la capacité de régénération des déchets de palmier, nous avons utilisé Ethanol - eau ($C_2H_5OH-H_2O$; v/v 20/80) comme agent désorbant dans cinq cycles d'adsorption/désorption. Le choix de cet éluant est justifié par son efficacité de désorption (Etude préliminaire plus littéraire). La performance des déchets de palmier est évaluée par multiples cycles de régénération ($T^\circ C$ ambiante ; $m = 5,8$ g, avec un débit de 1,5mL/min).

II.2.5. Etapes d'élaboration de l'étude économique

- a) - L'estimation du coût des déchets de palmier est basée sur l'enquête (effectuées auprès des agriculteurs et les organismes de l'agriculture de la région), et les données bibliographiques.
- b) - Pour notre étude, on a ciblé les industries moyennes avec un débit entre 4 et 11 m³ /h et qui utilise l'eau potable comme source
- c) - Pour le prix de l'eau potable nous nous sommes basés sur la base de données de la Lydec de Casablanca pour l'année 2021.

Chapitre III :
Résultats et Discussion

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de caractérisation des noyaux des dattes (ND), des feuilles de palmier (FP), des écorces de palmier (EP) et le mélange des déchets de palmier (MP). Nous allons donc présenter l'analyse des données du pH de point de zéro charge (pHpzc), diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF), analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure de surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène (SS). L'objectif principal de la première partie de ce chapitre est l'étude de la surface des supports considérés, pour la compréhension des propriétés de rétention correspondantes, afin d'établir d'éventuelles corrélations entre ces matériaux et leurs capacités de rétention envers les polluants choisis. Dans la deuxième partie, nous allons analyser les résultats expérimentaux de l'adsorption en système mono et binaire, réalisés en faisant varier divers paramètres tels que le pH, la concentration initiale de colorant et la masse de l'adsorbant en appliquant la méthodologie de surface de réponse type plan composite centré. Les données cinétiques d'adsorption vont être testées par le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-deuxième-ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire. Les données d'équilibre vont être analysées à l'aide des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. Nous allons également étudier la thermodynamique d'adsorption des différents systèmes étudiés. En plus, nous allons présenter une comparaison entre l'efficacité d'adsorption des colorants en régime continu et discontinu sur différents déchets de palmier. Aussi, les mécanismes d'adsorption de ces deux colorants sur les adsorbants étudiés vont être proposés. Enfin, une étude expérimentale et économique de l'application du mélange des déchets de palmier pour le traitement des eaux de décharge d'une industrie textile va être présentée incluant la régénération de l'adsorbant. Et dont le but est de réutiliser cette eau traitée dans l'arrosage des espaces verts et dans le processus de refroidissement.

II. Caractérisation des adsorbants

II.1. Analyse structurale par spectroscopie IRTF

Les spectres IR des noyaux de dattes, d'écorce de palmier, des feuilles des palmiers et du mélange de palmier sont regroupés dans la figure 9. L'attribution des bandes de vibration a été faite en se basant sur des travaux antérieurs effectués sur des composés de la même nature.

L'ouvrage de Silverstein et coll. (Silverstein et al., 2007) a également été utilisé pour compléter l'assignement des bandes.

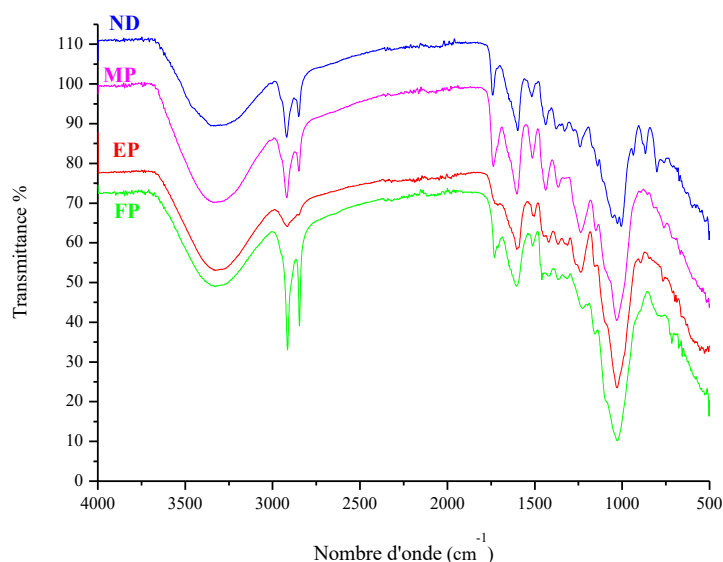


Figure 9 Spectres IR des Noyaux de dattes, d'écorce de palmier, de feuille de palmier et de mélange de palmier

L'analyse de ces spectres nous montre:

- Une bande large et intense localisée vers 3292 cm^{-1} sur le spectre infrarouge des noyaux de dattes et qui est attribuée à la vibration de valence νOH des groupements OH des phénols et des alcools primaires et secondaires de cellulose et d'hémicellulose (Danish et al., 2014). Une bande est observée vers 2929 cm^{-1} et qui est associée à la vibration de valence $\nu^{\text{as}}\text{CH}_2$ de la liaison C-H de la cellulose (khelaifa et al., 2016). L'absorption d'intensité moyenne à faible est observée à 2847 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongations symétriques des groupements CH_3 et CH_2 ($\nu^{\text{s}}\text{CH}_3$ et $\nu^{\text{s}}\text{CH}_2$). Les vibrations de déformation dans le plan asymétrique et symétrique du groupement CH_3 ($\delta^{\text{a}}\text{CH}_2$ et $\delta^{\text{s}}\text{CH}$) sont situées respectivement à 1438 et 1371 cm^{-1} . La bande relevée à 1438 cm^{-1} peut correspondre également à la vibration de cisaillement δCH_2 du groupement CH_2 alors que celle observée à 1371 cm^{-1} correspondrait aussi à δCH de la cellulose et des hémicelluloses (Briones et al., 2011). L'absorption qui apparait sous forme de bande vers 1740 cm^{-1} sur le spectre IR est caractéristique de la vibration de valence du groupement $\text{C}=\text{O}$ des cétones, des acides carboxyliques et/ou des esters des xylanes, présents dans les lignines et hémicelluloses (Danish et al., 2014). Les bandes localisées à 1609 , 1520 et 1456 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence $\nu\text{C}=\text{C}$ du squelette aromatique de la lignine (Al-Ghouti., 2010). Nous remarquons aussi que la bande à 1609 cm^{-1} présente une dissymétrie vers

1660 cm^{-1} . Nous la relierons donc à la vibration d'élongation $\nu\text{C}=\text{C}$ dans la chaîne aliphatique. La bande située à 1243 cm^{-1} caractérise la vibration de valence $\nu\text{C}-\text{O}$ qui provient des groupements éthers et alcools. Les absorptions observées à 1146 et 872 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence asymétriques $\nu^a\text{C}-\text{O}-\text{C}$ des groupements $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ des éthers cycliques voire aliphatiques de la lignine et des polysaccharides et éventuellement aux vibrations de valence $\nu\text{C}-\text{O}$ des alcools (**Belala et al., 2011**). Les bandes de faible intensité relevée vers 804 cm^{-1} et 677 cm^{-1} sont associées à la vibration hors du plan γCH du noyau aromatique (figure 9) (**Belala et al., 2011**).

- Le spectre IR des feuilles de dattier montre des vibrations à 3300 cm^{-1} , attribuées à l'élongation des liaisons hydrogène. Tandis que, les pics pointus situés à 3300 cm^{-1} , indiquent que ces feuilles ont réduit la liaison hydrogène avec un changement dans la structure. Une bande située à environ 1735 cm^{-1} correspond à la vibration du groupe carbonyle dans l'hémicelluloses. Une autre bande est apparue à 1650 cm^{-1} est attribuée à la vibration du carbonyle présente dans la lignine. La bande d'intensité moyenne à 2946 cm^{-1} correspond à la fréquence d'élongation du $\text{C}-\text{H}$ du méthyle (**Kamsonlian et al., 2012**).

- Le spectre IR de l'écorce de palmier (figure 9), montre une bande située à 3427,92 cm^{-1} attribuée aux vibrations de $\text{N}-\text{H}$ et du groupement fonctionnel $\text{O}-\text{H}$. Les bandes faibles à 2920,78 cm^{-1} sont relatives à l'élongation $\text{C}-\text{H}$. Les bandes d'absorption vers 1634,05 - 1433,83 cm^{-1} sont caractéristiques aux liaisons $\text{C}=\text{C}$ dans les anneaux aromatiques. En outre, les pointes à 1070,15 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation du $\text{Si}-\text{O}$ et à la flexion $\text{Si}-\text{O}$ indiquant la présence de silice (**Yang et al., 2019**).

- Pour le spectre IR du MP indique qu'il a la même forme ainsi que les mêmes liaisons et groupements caractéristiques que ND, FP et EP. Cela indique que le mélange a conservé les mêmes groupements fonctionnels.

II.2. Analyse par diffraction des rayons X

La figure 10 présente les diffractogrammes des noyaux de dattes, d'écorce de palmier, des feuilles de palmier et du mélange de déchet palmier.

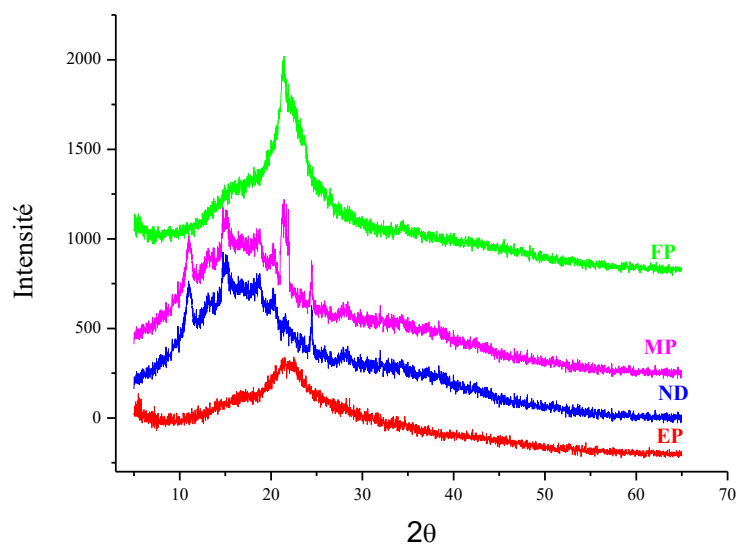
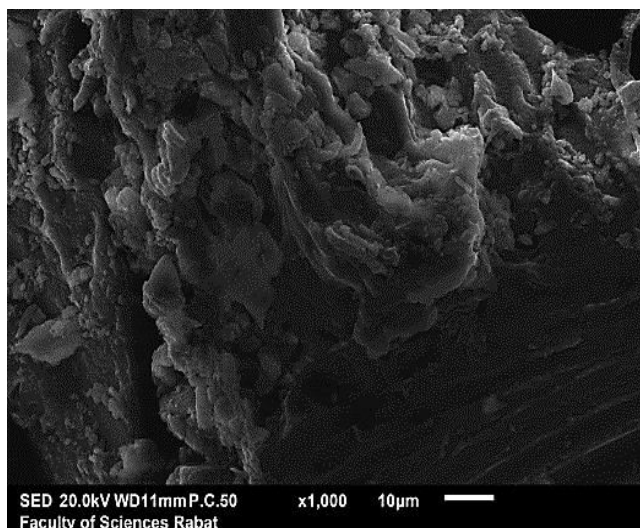


Figure 10 Diffractogrammes des ND, FP, EP et MP

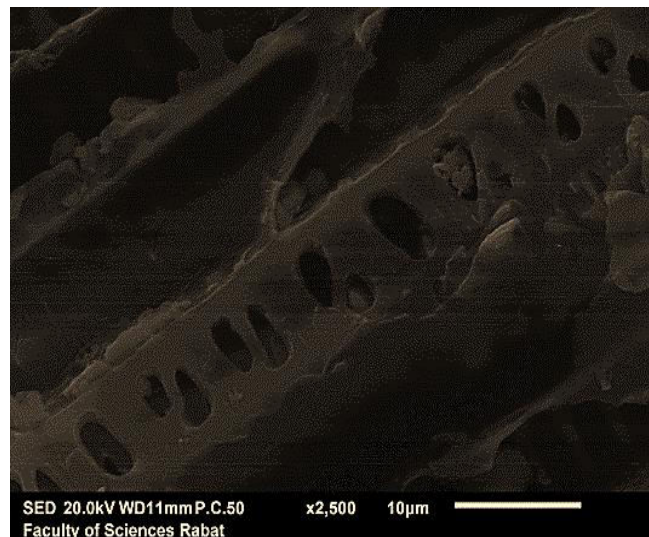
Les diffractogrammes des noyaux de dattes, des feuilles de palmier, de l'écorce de palmier et du mélange de ces matériaux ne présentent pas une ligne de base horizontale. Cela montre que la majeure partie des matériaux est amorphe. Cependant, quelques raies de diffraction émergent de la ligne de base, indiquent la présence d'une petite quantité de la matière cristalline. Pour les noyaux de dattes, nous avons trouvé des raies situées à $15,07^\circ$, $20,48^\circ$ et $24,52^\circ$ correspondantes aux raies caractéristiques de la cellulose et de l'hémicellulose. De plus, des raies à $22,18^\circ$ et $22,23^\circ$ ont été observées pour l'écorce de palmier et les feuilles de palmier et qui correspondent aux raies cristallines de la cellulose (**Radovic et al., 1983**). La présence de ces raies de diffraction indique que la fibre est semi-cristalline. Selon Matos et al (**Matos et al., 2011**), la raie située à $2\theta = 22^\circ$ peut être attribuée à la cellulose I, de structure monoclinique. De plus, le diffractogramme du MP présente toutes les raies observées dans les diffractogrammes ND, FP et EP ce qui indique que MP a conservé les raies caractéristiques des ND, FP et EP.

II.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

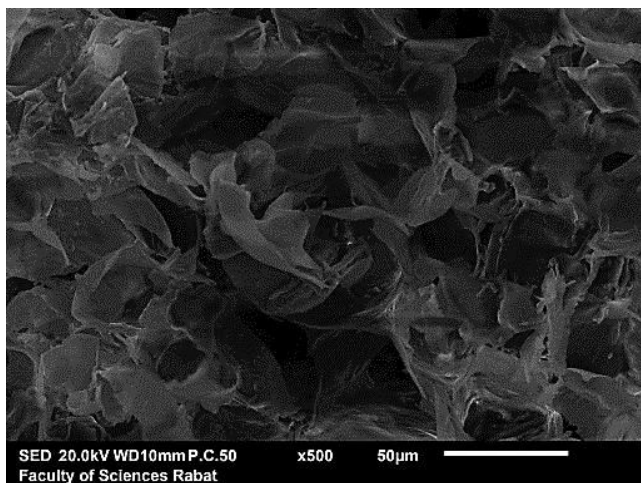
La morphologie de surface des noyaux de dattes, des feuilles de palmier, des écorces de palmier et du mélange de ces matériaux a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique permet de mettre en évidence le caractère poreux des échantillons. Les images obtenues sont présentées dans les figures 11.



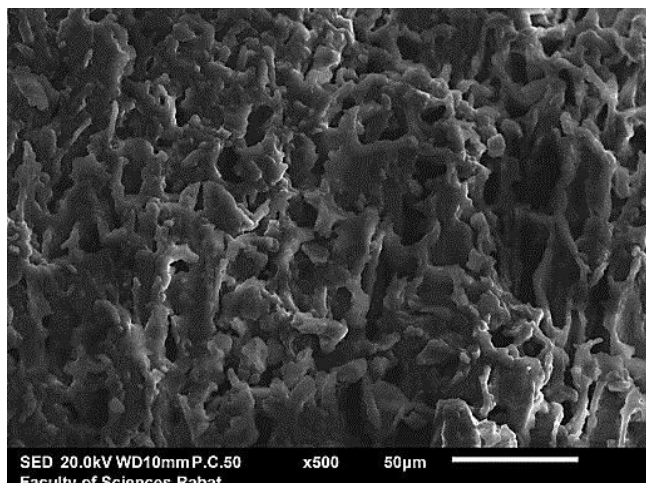
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 11 Images MEB des noyaux de dattes (a), des feuilles de palmier (b), d'écorce de palmier (c), et du mélange de palmier (d).

Les résultats obtenus dans la figure 11 montrent la présence de macropores de différentes tailles à la surface. La structure des déchets de palmier est très irrégulière, poreuse et hétérogène pour les différents déchets de palmier étudiés. Ces résultats montrent d'après la littérature (**Nabili et al., 2016**), une structure cellulosique et que les différents déchets de palmiers montrent que nous pouvons appliquer les différents déchets de palmier dans le traitement des eaux polluées via la technique d'adsorption. Le MEB, assisté d'une microsonde électronique (EDX), nous a permis aussi de déterminer qualitativement, la composition chimique élémentaire majoritaire des différents déchets de palmier (tableau 15).

Tableau 15 Analyse MEB-EDX des différents déchets de palmier

Atomes	Pourcentage de masse pour ND (%)	Pourcentage de masse pour FP (%)	Pourcentage de masse pour FP (%)	Pourcentage de masse pour MP (%)
C	55,87	54,93	51,85	62,01
O	42,70	43,14	45,87	36,58
N	1,12	0,98	1,28	0,81
Na	0,31	0,95	1,00	0,61
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Les résultats de l'analyse EDX (tableau 15) indiquent que les différents déchets de palmier contiennent des pourcentages élevés de carbone (C) d'environ 55,87%, 54,93%, 51,85% et 62,01% et d'oxygène d'environ 42,70%, 43,14%, 45,87% et 36,58% respectivement pour ND, FP, EP et MP ce qui prouve la présence des groupements fonctionnels responsables du phénomène de l'adsorption.

II.4. Surface spécifique par méthode de bleu de méthylène

Le tableau 16 regroupe les valeurs de la surface spécifique (SS) pour les quatre supports utilisés par la méthode du bleu de méthylène.

Tableau 16 Surface spécifique (SS) des quatre supports adsorbants

Adsorbants	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)
Noyaux de dates (ND)	256
Feuilles de palmier (FP)	132
Ecorce de palmier (EP)	101
Mélange de palmier (MP)	272

II.5. pH du point de zéro charge (pHpzc)

Le pH de point du zéro charge (pHpzc) correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. La figure 12 présente les courbes qui permettent d'extraire la valeur du pH_{pzc}.

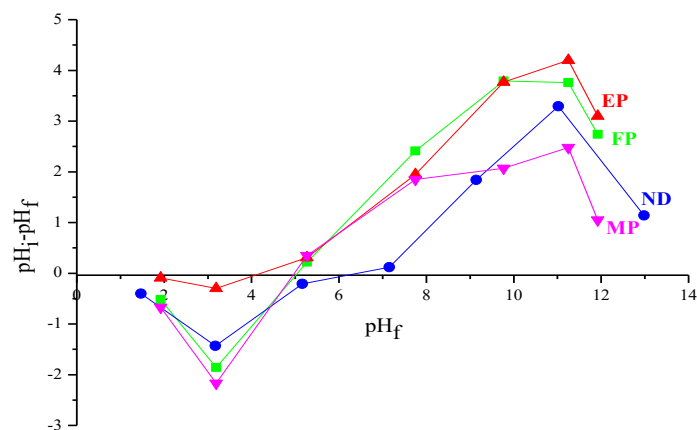


Figure 12 pH du point de zéro charge (pHpzc) de différents supports étudiés

Nous constatons que la charge de surface de ces matériaux est globalement négative pour des valeurs du pH de solution supérieures à celles du pH_{pzc} des noyaux de dattes, feuilles de palmier, écorces de palmier et mélange de palmier situées respectivement à 6,06 ; 5,04 ; 4,03 et 5, ceci qui montre que les groupements fonctionnels de surfaces seront déprotonés par la présence des ions OH⁻ de la solution (pH > pH_{pzc}). Donc le support sera attracteur d'adsorbat chargé positivement (favorise l'adsorption des colorants cationiques), impliquant l'augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive du colorant (Tong et al., 2011).

III. Adsorption des colorants en mono système sur les déchets de palmier

III.1 Méthodologie de la surface de réponse (plan composite centré)

VII.5.3 III.1.1. Matrice expérimentale

Afin de déterminer les conditions optimales d'élimination des colorants sur les quatre supports des déchets du palmier, nous avons appliqué la méthodologie de surface de réponse. Le plan composite centré nous a permis d'examiner les trois facteurs (pH, masse de l'adsorbant et la concentration initiale du colorant) avec plus d'informations et moins d'expériences. Les résultats ont subi un traitement statistique à l'aide du logiciel JMP version 11. Le plan composite centré pour les trois facteurs, est composé donc de dix-sept expériences dont trois au centre du domaine (essais 7, 8 et 9) ainsi que les réponses expérimentales obtenues par chaque support (R_i%) (Tableau 17).

Tableau 17 Matrice des expériences du plan composite centré avec les réponses expérimentales obtenues

N° d'essai	Paramètres			R _{ND} %		R _{EP} %		R _{FP} %		R _{MP} %	
	pH	Masse mg	[colorant] mg/L	BM	OM	BM	OM	BM	OM	BM	OM
1	0,7	62,5	12,5	62,36	38,67	40,63	20,63	50,96	30,60	63,66	58,67
2	2	25	5	55,49	47,32	21,50	25,98	56,15	30,68	51,79	67,32
3	2	25	20	33,61	29,64	17,845	17,45	37,22	25,67	34,91	49,64
4	2	100	5	80,073	58,10	65,05	22,91	80,07	34,59	81,37	78,10
5	2	100	20	47,47	34,39	42,94	19,17	68,90	37,30	48,77	54,39
6	6,5	14,23	12,5	98,70	15,36	57,06	5,10	80,44	14,93	99,70	35,36
7	6,5	62,5	2,85	85,83	46,76	99,77	15,40	97,36	54,65	100	66,76
8	6,5	62,5	12,5	90,62	21,31	82,18	1,73	81,87	7,98	99,92	41,31
9	6,5	62,5	12,5	98,64	15,56	84,74	3,67	83,05	7,49	99,64	35,56
10	6,5	62,5	12,5	98,52	17,62	85,38	6,53	82,52	7,72	99,52	37,62
11	6,5	62,5	22,15	98,80	1,75	87,94	3,38	76,35	2,02	90,60	12,75
12	6,5	110,77	12,5	99,69	17,10	82,29	21,45	82,22	29,58	99,69	37,10
13	11	25	5	78,76	26,01	82,68	33,89	84,08	27,98	83,13	46,00
14	11	25	20	80,13	13,34	79,25	8,25	71,39	19,29	77,76	33,34
15	11	100	5	83,58	24,21	92,58	41,56	83,94	59,15	99,85	48,21
16	11	100	20	99,85	18,60	88,57	9,72	84,76	12,16	87,58	44,60
17	12,3	62,5	12,5	83,78	14,43	87,42	16,34	89,83	19,96	87,78	38,43

Les données du tableau 17 ont été traitées statistiquement à l'aide du logiciel JMP version 11 pour avoir les valeurs des coefficients du modèle mathématique et optimiser les conditions opératoires.

III.1.2. Résultats statistiques et interprétations

III.1.2.1. Coefficients de détermination

Le coefficient de corrélation/détermination R^2 représente la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Il reflète la qualité du modèle en prenant des valeurs entre 0 et 1. S'il est proche de 1, cela indique qu'il y a une corrélation entre les résultats expérimentaux et ceux calculés par le modèle. S'il est égal à 0 cela montre que le modèle ne permet pas d'expliquer le phénomène d'étude.

Les valeurs de R^2 pour chaque matériau et chaque colorant étudié sont présentées dans les figures 13 et 14.

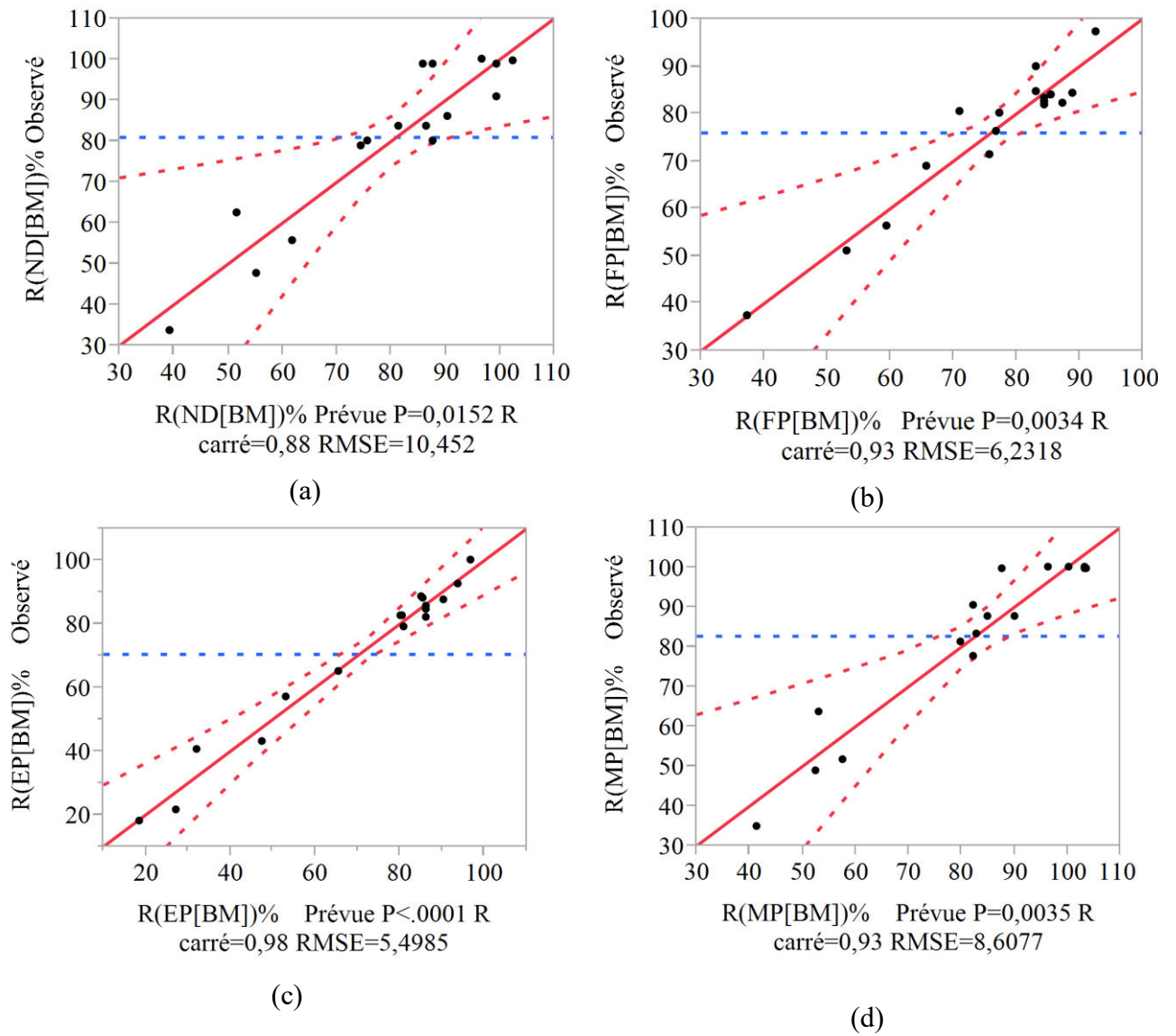


Figure 13 Coefficients de corrélation de l'élimination du bleu de méthylène sur les noyaux de dattes (a), les feuilles des palmiers(b), l'écorce de palmier (c) et le mélange des déchets de palmier (d)

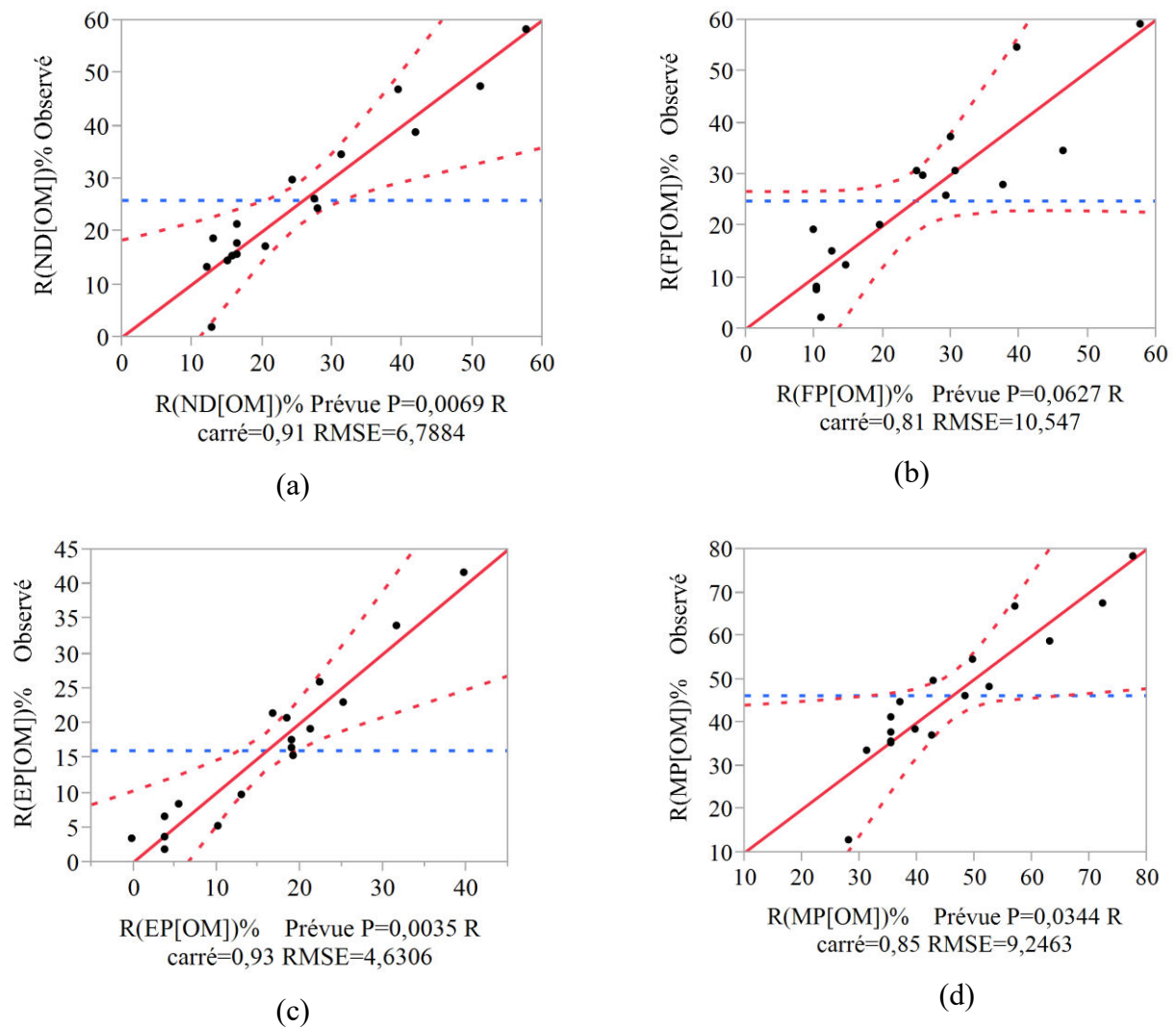


Figure 14 Coefficients de corrélation de l'élimination de l'orange de méthyle sur les noyaux de dattes (a), les feuilles de palmier (b), l'écorce de palmier (c) et le mélange de déchets du palmier (d)

Les figures 13 et 14 montrent que les valeurs observées en fonction des valeurs prévues forment parfaitement une droite. Les valeurs des coefficients de détermination de l'adsorption de l'OM et du BM sur les quatre supports sont proches de 1, Avec ($R^2_{OM}(ND) = 0,91$; $R^2_{OM}(EP) = 0,93$; $R^2_{OM}(FP) = 0,81$; $R^2_{OM}(MP) = 0,85$; $R^2_{BM}(ND) = 0,88$; $R^2_{BM}(EP) = 0,98$; $R^2_{BM}(FP) = 0,93$; $R^2_{BM}(MP) = 0,93$). Ces valeurs indiquent une bonne compatibilité entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par la planification du plan choisi. Aussi, les coefficients de détermination ajusté (R^2_{OM} ajust de ND = 0,81 ; R^2_{OM} ajust de EP = 0,83 ; R^2_{OM} ajust de FP = 0,79 ; R^2_{OM} ajust de MP = 0,80 ; R^2_{BM} ajust de ND = 0,78 ; R^2_{BM} ajust de EP = 0,92 ; R^2_{BM} ajust de FP = 0,90 ; R^2_{BM} ajust de MP = 0,89) sont également élevées, ce qui indique une haute signification du modèle.

III.1.2.2. Analyse de la variance

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel dans la détermination du degré de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures y_i du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures (Genç et al., 2018). Les données d'analyse de variance (ANOVA) présentées dans les tableaux 18, 19, 20 et 21 montrent que le modèle est significatif au niveau de confiance de 0,05, étant donné que les valeurs p sont inférieures à 0,05 pour l'adsorption du BM et OM sur les quatre biosorbants avec (p-value (ND/OM)= 0,0152 ; p-value (EP/OM)=0,0035 ; p-value (FP/OM)= 0,0427 ; p-value (MP/OM)= 0,0035 p-value (ND/MB)= 0,0069 ; p-value (EP/MB)=0,0001 ; p-value (FP/MB)=0,0034 et p-value (MP/BM)= 0,0349). Ce qui indique que le plan CC est validé pour cette étude.

Tableau 18 Analyse de la variance des noyaux de dattes ND

Source	Degrés de liberté		Somme des carrés		Carré moyen		Rapport F	
	OM	BM	OM	BM	OM	BM	OM	BM
Modèle	9	9	5694,29	3170,71	632,69	352,30	5,79	7,64
Résidus	7	7	764,63	322,50	109,23	46,07	P - valeurs	
Total	16	16	6458,92	3493,21	-		0,0152*	0,0069*

Tableau 19 Analyse de la variance de l'écorce de palmier EP

Source	Degrés de liberté		Somme des carrés		Carré moyen		Rapport F	
	OM	BM	OM	BM	OM	BM	OM	BM
Modèle	9	9	1857,15	10009,15	206,35	1112,13	9,62	36,77
Résidus	7	7	150,10	211,70	21,44	30,24	P - valeurs	
Total	16	16	2007,25	10220,85	-		0,0035*	<0,0001*

Tableau 20 Analyse de la variance des feuilles de palmier FP

Source	Degrés de liberté		Somme des carrés		Carré moyen		Rapport F	
	OM	BM	OM	BM	OM	BM	OM	BM
Modèle	9	9	3350,55	3379,31	372,28	375,48	3,34	9,67
Résidus	7	7	778,61	271,78	111,23	38,82	P – valeurs	
Total	16	16	4129,17	3651,10	-		0,0427*	0,0034*

Tableau 21 Analyse de la variance du mélange de déchets du palmier MP

Source	Degrés de liberté		Somme des carrés		Carré moyen		Rapport F	
	OM	BM	OM	BM	OM	BM	OM	BM
Modèle	9	9	6410,29	3347,28	712,255	371,92	9,61	4,24
Résidus	7	7	518,65	613,36	74,093	87,62	P – valeurs	

Total	16	16	6928.94	3960.64	-	0.0035*	0.0349*
--------------	----	----	---------	---------	---	---------	---------

III.1.2.3. Examen du résidu

Le résidu représente la différence entre les valeurs mesurées expérimentalement et celles prédites (par le modèle). L'analyse des résidus consiste à comparer les résidus en fonction des rendements expérimentaux d'adsorption des colorants (**Elmoubarki et al., 2017**). Ces résidus permettent de vérifier la qualité du modèle. Ils sont présentés dans les figures 15 et 16.

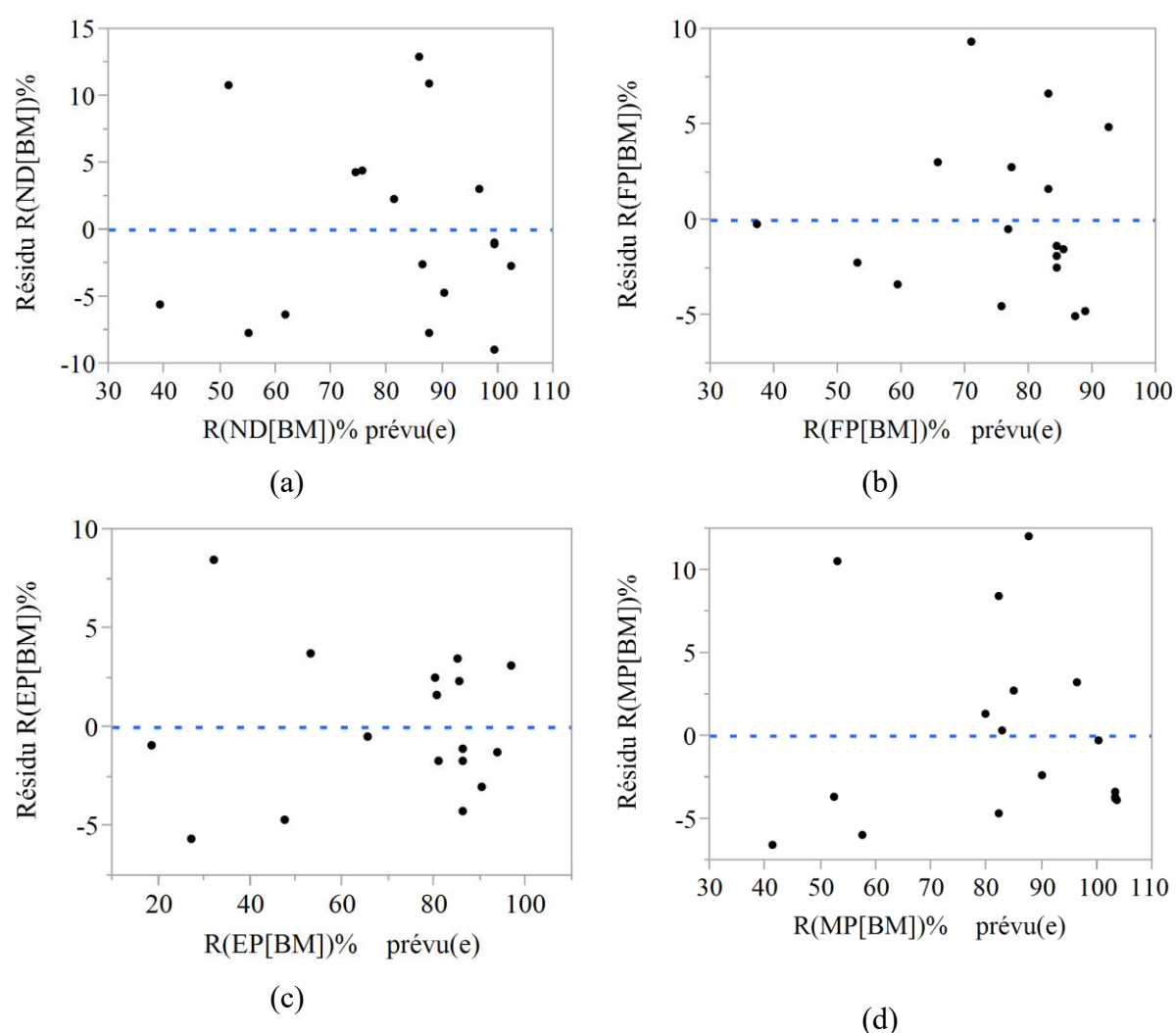


Figure 15 Résidus du rendement d'élimination du bleu de méthylène par les noyaux de dattes (a), les feuilles des palmiers(b), l'écorces de palmier (c) et le mélange de déchets de palmier (d) en fonction des rendements prévus

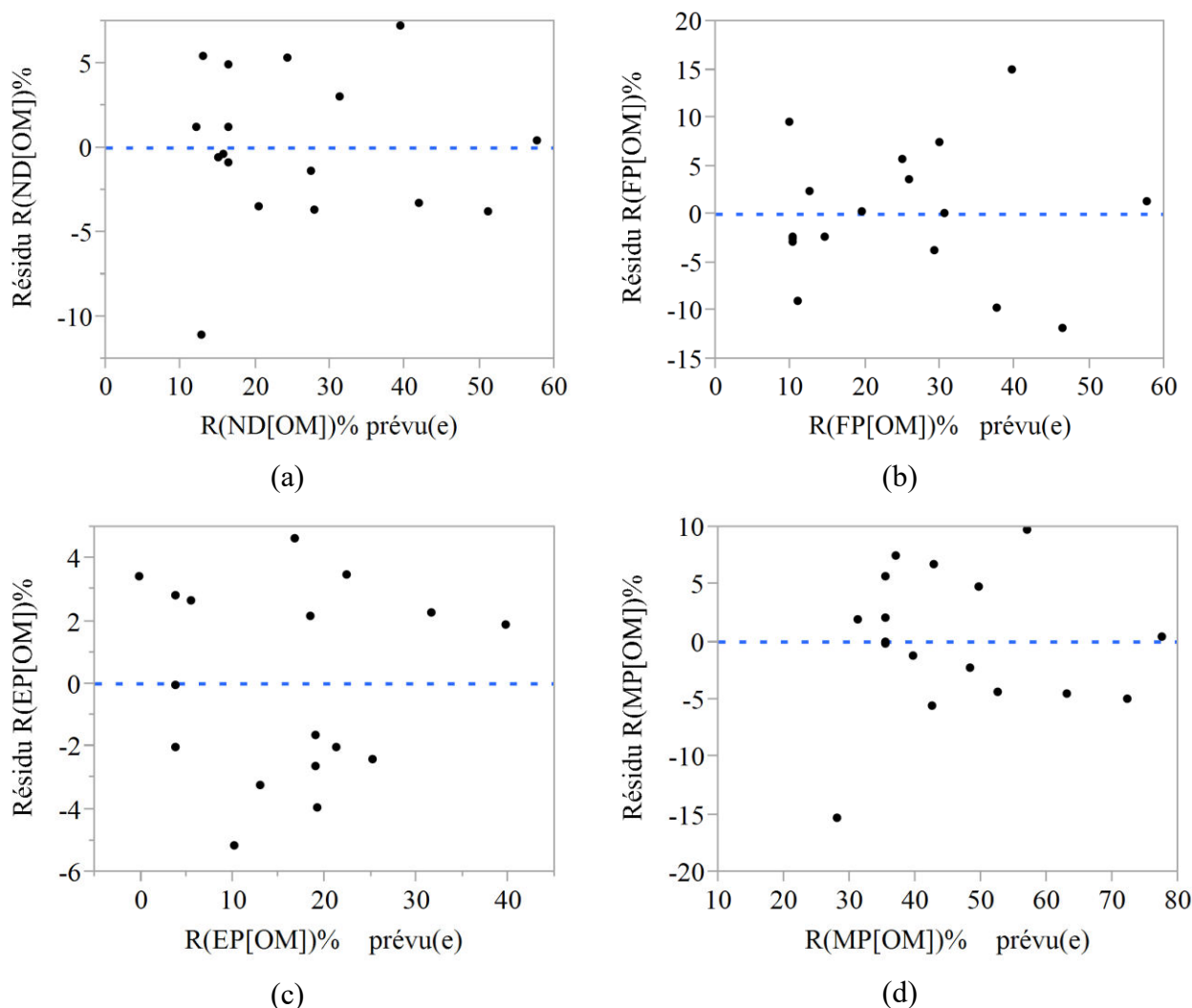


Figure 16 Résidus du rendement d'élimination de l'orange de méthyle sur les noyaux de dattes (a), les feuilles des palmiers (b), l'écorces de palmier (c) et le mélange de déchets de palmier (d) en fonction des rendements prévus

Les figures 15 et 16 donnent les valeurs du résidu pour l'adsorption des deux colorants sur les quatre supports étudiés. Les graphiques de résidus sont aléatoirement répartis dans l'espace, ce qui montre que le modèle est accepté et que ce dernier décrit bien le phénomène étudié, c'est-à-dire que le modèle du 2^{ème} degré illustre bien les résultats expérimentaux des études effectuées.

III.1.2.4. Estimation des paramètres

En analysant les p-valeurs de chaque paramètre, nous avons pu détecter les paramètres les plus influents sur le processus d'adsorption du BM et OM via les supports étudiés. Un p-value inférieur à 0,05 indique l'influence du paramètre correspondant sur le rendement de dépollution tandis qu'une valeur supérieure à 0,05 indique que le paramètre n'a pas d'effet sur l'efficacité

du phénomène. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 et 29.

Tableau 22 Coefficients de l'élimination du bleu de méthylène sur les noyaux de dattes ND

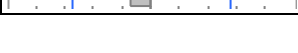
Terme	Estimation	t ratio	P - valeurs
pH(2,11)	13,54		0,0033*
pH*pH	-18,47		0,0036*
pH*[colorant] (mg/L)	9,01		0,0448*
masse (mg)(50,100)	5,68		0,1103
[colorant][colorant]	-6,85		0,1555
masse (mg)*masse (mg)	-2,70		0,5504
[colorant] (mg/L)(5,20)	-1,78		0,5843
pH*masse (mg)	-1,73		0,6525
masse (mg)*[colorant] (mg/L)	0,52		0,8918

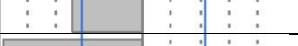
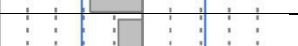
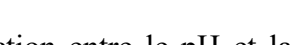
Tableau 23 Coefficients de l'élimination du bleu de méthylène sur l'écorce de palmier EP

Terme	Estimation	t ratio	P - valeurs
pH(2,11)	22,62		<,0001*
pH*pH	-15,16		0,0003*
masse (mg)(50,100)	10,63		0,0003*
masse (mg)*masse (mg)	-11,75		0,0013*
pH*masse (mg)	-6,17		0,0156*
[colorant] (mg/L)(5,20)	-4,28		0,0344*
[colorant] (mg/L)*[colorant] (mg/L)	2,83		0,2506
masse (mg)*[colorant] (mg/L)	-2,38		0,2604
pH*[colorant] (mg/L)	2,28		0,2774

Tableau 24 Coefficients de l'élimination du bleu de méthylène sur les feuilles de palmier FP

Terme	Estimation	t ratio	P - valeurs
pH(2,11)	11,65		0,0004*
pH*pH	-9,74		0,0068*
masse (mg) (50,100)	6,28		0,0115*
[colorant] (mg/L)(5,20)	-6,09		0,0133*
pH*masse (mg)	-5,29		0,0471*
masse (mg)*masse (mg)	-3,14		0,2605
masse (mg)*[colorant] (mg/L)	2,66		0,2664
pH*[colorant] (mg/L)	2,27		0,3351
[colorant] (mg/L)*[colorant] (mg/L)	0,19		0,9428

Tableau 25 Coefficients de l'élimination du bleu de méthylène sur le mélange de déchets de palmier MP

Terme	Estimation	t ratio	P- valeurs
pH(2,11)	14,365492		0,0008*
pH*pH	-19,09381		0,0010*
[BM](5,20)	-7,002087		0,0291*
masse(25,100)	6,1842788		0,0463*
[BM]*[BM]	-7,276236		0,0793
pH*[BM]	3,98		0,2323
masse*masse	-4,623619		0,2335
masse*[BM]	-2,8275		0,3838
pH*masse	-2,1125		0,5100

Nous remarquons donc que le pH, l'interaction entre le pH et la concentration du BM et l'interaction double du pH, sont statistiquement significatives pour l'élimination du bleu de méthylène par les noyaux de dattes (ND) (tableau 22) avec (p-value (pH)=0,0033 ; p-value (pH-[BM])=0,0448 ; p-value (pH-pH)=0,0036). Concernant l'adsorption du BM sur les feuilles de palmier nous avons le pH, l'interaction entre le pH et la masse du support, l'interaction double du pH, de la masse, et de la concentration du BM qui influent sur le rendement de décoloration (tableau 23) avec (p-value (pH)= 0,0004; p-value (pH-masse)=0,0471 ; p-value (pH-pH)=0,0068 ; p-value (masse)= 0,0115; p-value ([BM])=0,0133). Pour l'écorce de palmier, les paramètres qui agissent principalement sur l'adsorption du système BM/FP sont les mêmes que celles obtenus pour le système BM/EP, il s'ajoute seulement l'effet d'interaction entre le pH et la masse , l'interaction double du pH, la masse, et la concentration du BM avec (p-value (pH)= 0,0001; p-value (pH-masse)=0,0156 ; p-value (pH-pH)=0,0003 ; p-value (masse)= 0,0003; p-value ([BM])=0,0344 p-value (masse-masse)=0,0013) (tableau 24) . Tandis

que les paramètres influents l'adsorption du bleu de méthylène sur le mélange de palmier sont pH, pH*pH, [BM], et masse (avec pH=0,0008, pH*pH=0,0010, [BM]=0,0291, et masse=0,0463). Le reste des paramètres est non-significative car leur p-value est supérieur à 0,05.

Tableau 26 Coefficients de l'élimination de l'orange de méthyle sur les noyaux de dattes ND

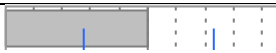
Terme	Estimation	t ratio	P - valeurs
pH(2,11)	-10,47		0,0013*
[colorant] (mg/L)(5,20)	-10,39		0,0013*
pH*pH	7,27		0,0353*
[colorant] (mg/L)*[colorant] (mg/L)	5,89		0,0731
pH*[colorant] (mg/L)	2,88		0,2679
masse (mg)(50,100)	1,87		0,3830
pH*masse (mg)	-1,508		0,5496
masse (mg)*masse (mg)	1,04		0,7190
masse (mg)*[colorant] (mg/L)	0,12		0,9588

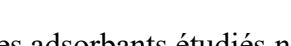
Tableau 27 Coefficients de l'élimination de l'orange de méthyle sur l'écorce de palmier EP

Terme	Estimation	t ratio	P - valeurs
[colorant] (mg/L)(5,20)	-7,53		0,0009*
pH*pH	9,04		0,0021*
pH*[colorant] (mg/L)	-5,65		0,0107*
masse (mg)*masse (mg)	5,90		0,0174*
[colorant] (mg/L)*[colorant] (mg/L)	3,55		0,1046
masse (mg)(50,100)	2,54		0,1066
pH*masse (mg)	1,30		0,4502
pH(2,11)	0,21		0,8821
masse (mg)*[colorant] (mg/L)	-0,17		0,9176

Tableau 28 Coefficients de l'élimination de l'orange de méthyle sur les feuilles de palmier FP

Terme	Estimation	t ratio	P - valeurs
[colorant] (mg/L)(5,20)	-11,11		0,0094*
[colorant] (mg/L)*[colorant] (mg/L)	9,07		0,0751
pH*[colorant] (mg/L)	-6,67		0,1167
pH*pH	7,23		0,1400
masse (mg)(50,100)	5,16		0,1435
masse (mg)*masse (mg)	5,40		0,2536
masse (mg)*[colorant] (mg/L)	-3,82		0,3395
pH(2,11)	-2,06		0,5314
pH*masse (mg)	1,06		0,7838

Tableau 29 Coefficients de l'élimination de l'orange de méthyle sur le mélange de déchets de palmier MP

Terme	Estimation	t ratio	P - valeurs
[OM](5,20)	-11,24132		0,0046*
pH(2,11)	-9,135174		0,0127*
pH*pH	9,5542168		0,0405*
[OM]*[OM]	4,2459647		0,3018
masse(25,100)	2,7612262		0,3486
pH*[OM]	3,14		0,3688
masse*masse	2,118439		0,5954
masse*[OM]	0,3775		0,9113
pH*masse	-0,2575		0,9394

Pour l'élimination de l'orange de méthyle sur les adsorbants étudiés nous remarquons d'après les tableaux 26, 27, 28 et 29 que les paramètres du pH, de la concentration de l'orange de méthyle et de l'interaction double du pH sont statistiquement significatifs pour l'élimination de l'orange de méthyle par les noyaux de dattes (ND) (avec p-value (pH)=0,0013 ; p-value ([BM])=0,0013 ; p-value (pH-pH)=0,0353). Les paramètres qui influent l'élimination de l'OM par l'écorce de palmier sont la concentration de l'OM, l'interaction pH- masse et l'interaction double de masse et de pH (masse-masse, pH-pH) (avec p-value ([OM])= 0,0009; p-value (pH-[BM])=0,0107 ; p-value (pH-pH)=0,0021 ; p-value (masse- masse)=0,0174). Par contre, pour les feuilles de palmier seule la concentration de l'OM a un effet sur le rendement de la dépollution de OM par FP (avec p-value ([OM])= 0,0094). Pour le mélange de palmier les paramètres qui influent la dépollution des eaux usées sont pH, pH*pH et [OM]. Ces résultats permettent par conséquent d'écrire les équations des rendements en fonction des niveaux des trois facteurs (unités codées) pour les différents système étudiés.

$$Y_{BM/ND} = 100,59 + 11,75X_1 + 4,88X_2 - 3,46X_3 - 4,11X_1X_2 + 5,39X_1X_3 - 1,85X_2X_3 - 20,05X_1^2 - 3,98X_2^2 - 8,14X_3^2 \quad \text{Éq16}$$

$$Y_{BM/FP} = 84,39 + 11,65X_1 + 6,28X_2 - 6,10X_3 - 5,29X_1X_2 + 2,27X_1X_3 + 2,65X_2X_3 - 9,74X_1^2 - 3,14X_2^2 + 0,19X_3^2 \quad \text{Éq17}$$

$$Y_{BMEP} = 86,48 + 22,62X_1 + 10,63X_2 - 4,28X_3 - 6,17X_1X_2 + 2,29X_1X_3 - 2,37X_2X_3 - 15,16X_1^2 - 11,75X_2^2 - 8,14X_3^2 \quad \text{Éq18}$$

$$Y_{BM/MP} = 86,48 + 22,62X_1 + 4,88X_2 - 3,46X_3 - 4,11X_1X_2 + 5,39X_1X_3 - 1,85X_2X_3 - 20,05X_1^2 - 3,98X_2^2 + 2,83X_3^2 \quad \text{Éq19}$$

✚ Le modèle mathématique pour le l'orange du méthyle :

$$Y_{OM/ND} = 16,42 - 10,47X_1 + 1,87X_2 - 10,39X_3 - 1,50X_1X_2 + 2,88X_1X_3 + 0,12X_2X_3 + 7,27X_1^2 - 1,04X_2^2 + 5,89X_3^2 \quad \text{Éq 20}$$

$$Y_{OM/FP} = 10,36 - 2,06X_1 + 5,16X_2 - 11,11X_3 + 1,06X_1X_2 - 6,67X_1X_3 - 3,82X_2X_3 + 7,23X_1^2 - 5,40X_2^2 + 9,07X_3^2 \quad \text{Éq 21}$$

$$Y_{OM/EP} = 3,74 + 0,21X_1 + 2,54X_2 - 7,53X_3 + 1,31X_1X_2 - 5,65X_1X_3 - 0,17X_2X_3 + 9,04X_1^2 - 5,90X_2^2 + 3,55X_3^2 \quad \text{Éq 22}$$

$$Y_{OM/MP} = 35,59 - 9,13X_1 + 2,76X_2 - 11,24X_3 - 0,25X_1X_2 + 3,14X_1X_3 + 0,37X_2X_3 + 9,55X_1^2 - 2,11X_2^2 + 4,24X_3^2 \quad \text{Éq 23}$$

III.1.2.5. Profileur de prévision

L'optimisation des paramètres a pour objectif de trouver la régulation optimale des paramètres permettant de maximiser le rendement de décoloration. En d'autres termes, nous recherchons les conditions optimales conduisant à un rendement plus élevé, avec le minimum de masse d'adsorbant et le maximum d'élimination des colorants.

Nous utilisons la fonction de désirabilité globale qui est obtenue par la somme de la désirabilité individuelle de chaque réponse. La fonction de désirabilité globale est illustrée dans la Figure 17.

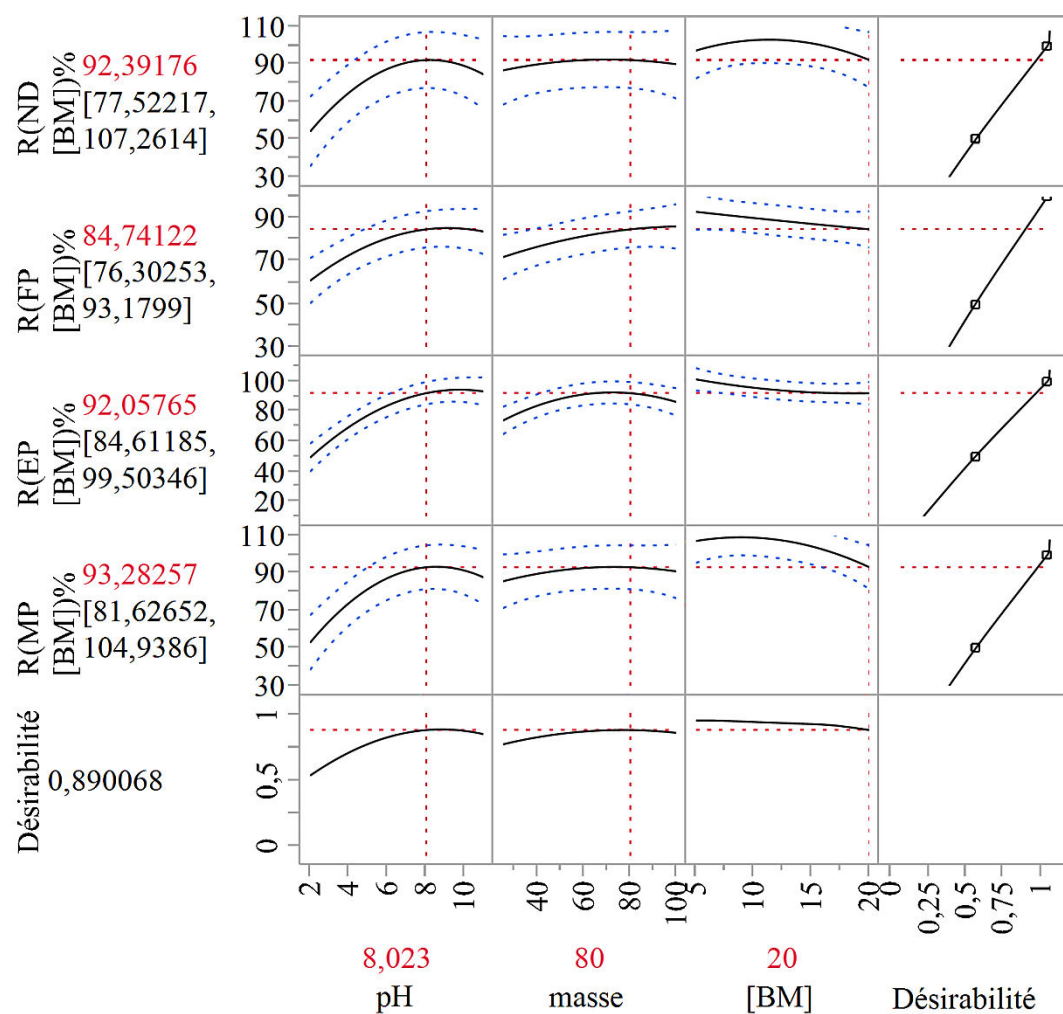
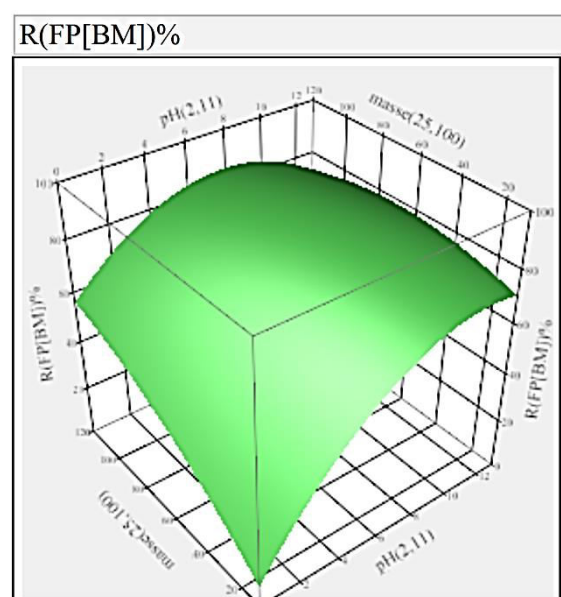
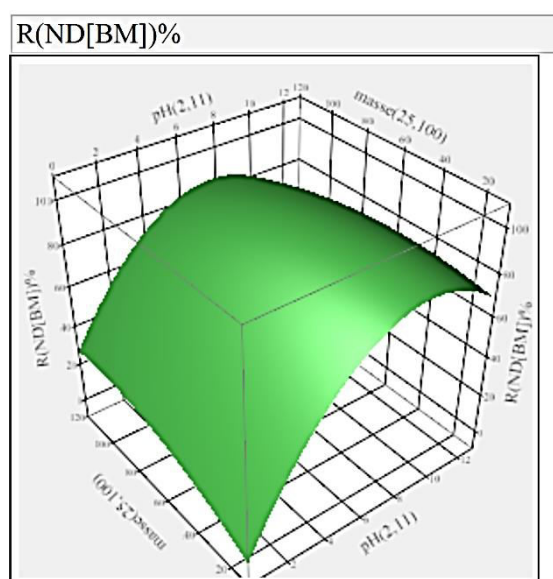


Figure 17 Profileur de prévision de l'adsorption du bleu de méthylène sur ND, EP, FP et MP



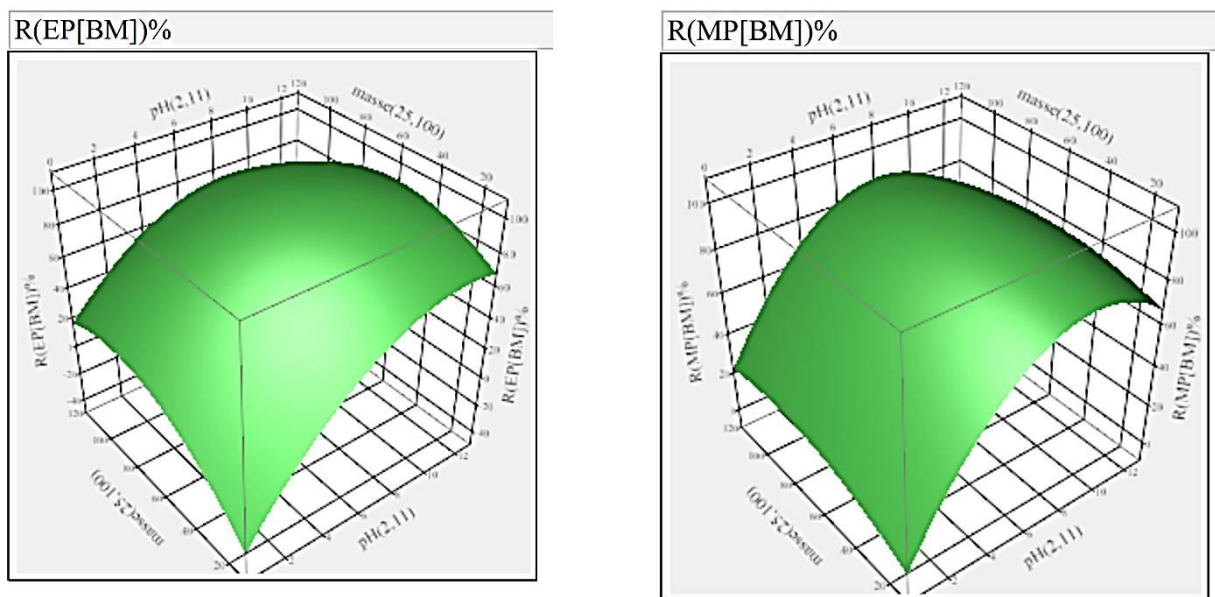


Figure 18 Surface de réponse en 3D du rendement de l'élimination du BM par les déchets de palmier

Les résultats des figures 17 et 18 indiquent que:

➤ Pour l'adsorption du bleu de méthylène sur ND, EP, FP et MP:

- Le taux de décoloration est proportionnel à la quantité du substrat, ce qui explique que l'augmentation de la masse d'adsorbant conduit à une grande disponibilité des sites actifs d'adsorption. Cette déduction a été reprise par divers auteurs (**Fu et al., 2015**).
- Les concentrations d'adsorbats sont inversement proportionnelles à l'efficacité de l'élimination du BM. Le rendement maximum a été observé dans le bord inférieur du domaine (20 mg / L, pour ND, FP, EP et MP) (**Dawood et al., 2014**).
- L'obtention du meilleur rendement nécessite une augmentation du pH de la solution (pH= 8) pour les quatre supports. Cela peut être dû au fait que l'addition des ions hydroxyle favorise l'adsorption du BM.

Donc pour obtenir une élimination maximale de 92, 84, 92 et 93% respectivement pour ND, FP, EP et MP, il faut appliquer les conditions opératoires suivantes : pH=8, masse=80 mg et [BM]=20 mg/L.

Les résultats des figures 19 et 20 indiquent que :

➤ Pour l'adsorption de l'orange de méthyle sur ND, EP, FP et MP:

- Les concentrations d'adsorbats sont inversement proportionnelles à l'efficacité de

l'élimination du BM. Le rendement maximal a été observé à 20 mg/L pour ND, FP, EP et MP.

- L'obtention du meilleur rendement nécessite une diminution du pH de la solution (pH= 2) pour les quatre supports. Cela peut être dû au fait que l'addition des protons H^+ , entraîne la neutralisation de la charge négative du matériau, ce qui favorise l'adsorption de l'OM qui est un colorant anionique dans un environnement très acide. Alors que les meilleurs rendements obtenus sont observés dans les limites inférieures du pH (pH (OM) = 2) (Fadil et al. 2015).

Donc pour obtenir une élimination maximale de 29, 27, 17et 47% respectivement pour ND, FP, EP et MP nous recommandons le travail avec les conditions opératoires suivantes : pH=2,069, masse=90,38 mg et [OM]=20 mg/L.

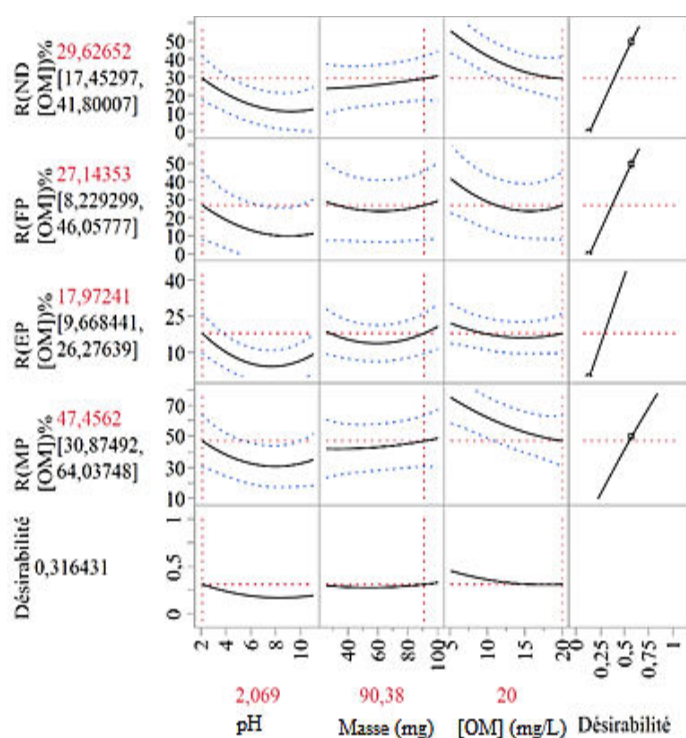


Figure 19 Profil de prévision de l'adsorption de l'orange de méthyle sur ND, EP, FP et MP

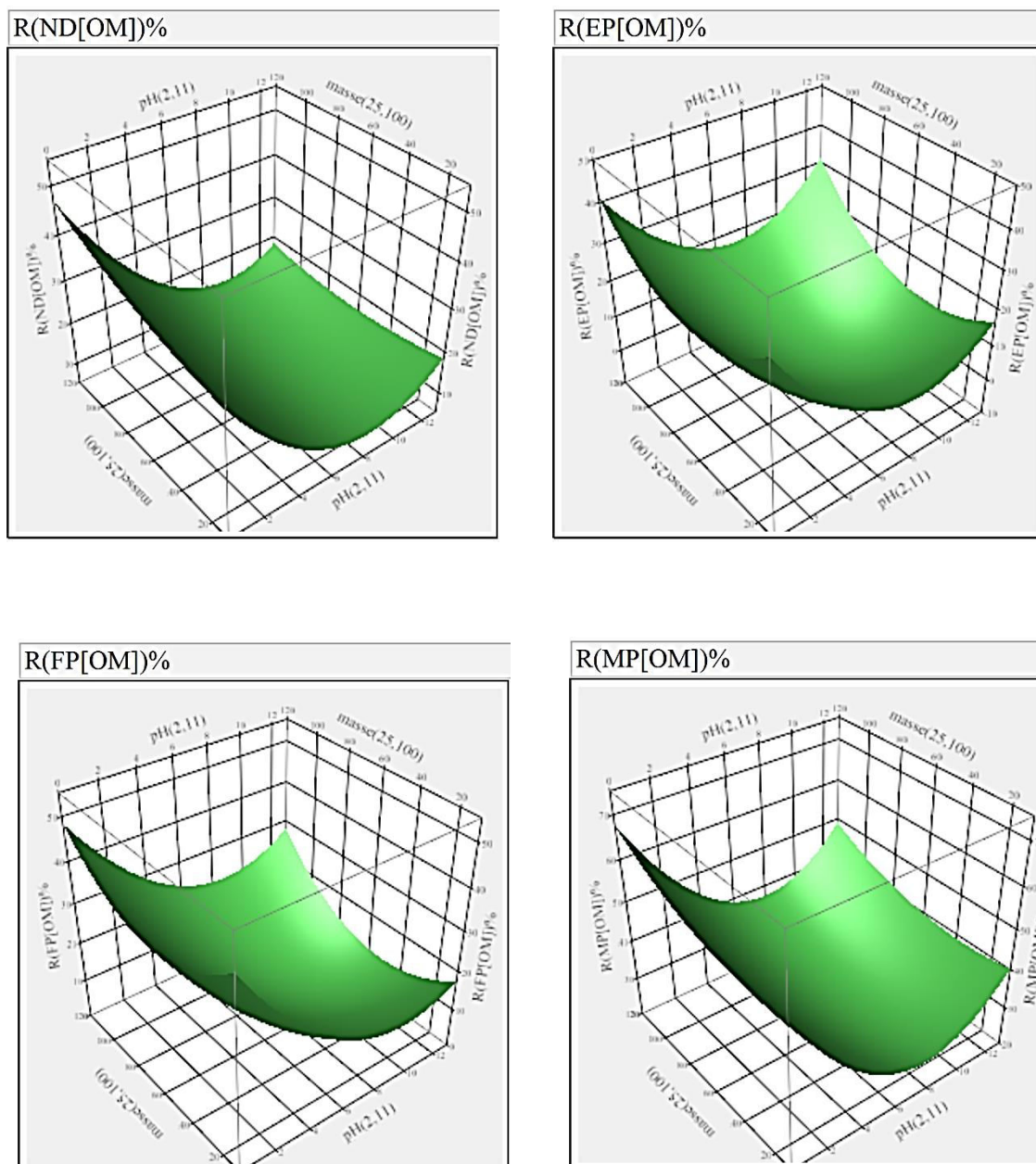
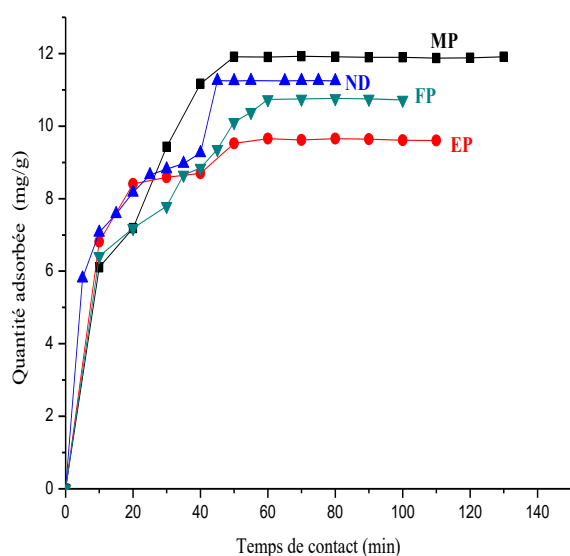


Figure 20 Surface de réponse 3D du rendement de l'élimination du BM par les déchets de palmier

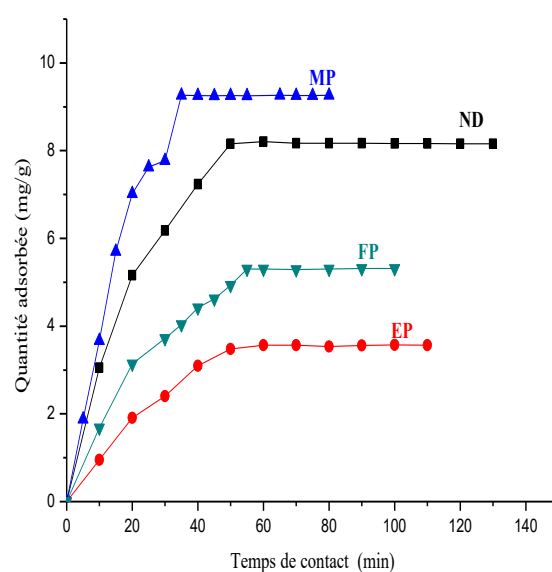
III.2. Etude cinétique

III.2.1. Régime statique

L'étude de la cinétique fournit des informations sur le mécanisme d'adsorption, qui reflète l'efficacité du processus. La figure 21 présente le tracé de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact.



(a)



(b)

Figure 21 Cinétique d'adsorption du BM (a) et OM (b) sur ND, EP, FP et MP

La figure 21 montre l'aspect de la cinétique d'adsorption du BM et OM sur les quatre matériaux, et qui se déroule en deux étapes. La première correspond à une augmentation très rapide de la capacité d'adsorption des quantités adsorbées du BM et OM durant les premières minutes (entre 0-20 min), tandis que la deuxième étape est caractérisée par une augmentation lente jusqu'à l'état d'équilibre ($t_{eq}(BM/ND)=30$ min); ($t_{eq}(BM/EP)=80$ min); ($t_{eq}(BM/FP)=70$ min); ($t_{eq}(BM/MP)=50$ min) ($t_{eq}(OM/ND)=40$ min); ($t_{eq}(OM/EP)=50$ min); ($t_{eq}(OM/FP)=105$ min) et ($t_{eq}(OM/MP)=30$ min). Cela pourrait être expliqué par la fixation de l'adsorbat sur les sites facilement accessibles durant la première étape alors que la deuxième est liée à la distribution sur des sites moins accessibles jusqu'à ce que tous les sites soient occupés. Cette allure de variation a été rapportée par plusieurs auteurs lors de l'adsorption de colorants sur des biomasses de palmier (Hui et al., 2011).

III.2.1.1. Modèles cinétiques

La cinétique d'adsorption a été évaluée à l'aide des modèles du pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et diffusion intra-particulaire (figures 22, 23 et 24) pour déterminer le mécanisme de l'élimination des colorants par les déchets de palmier ainsi que d'extraire les constantes cinétiques correspondantes.

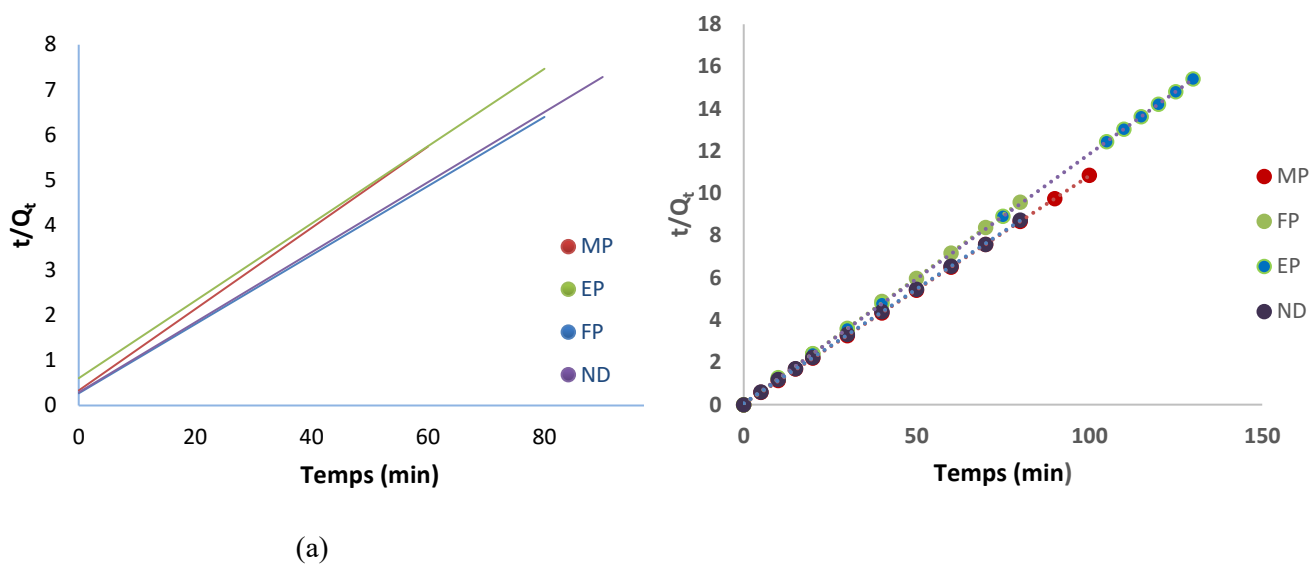


Figure 22 Modèle cinétique du pseudo première ordre de l'adsorption du BM (a) et de OM (b) sur ND, EP, FP et MP

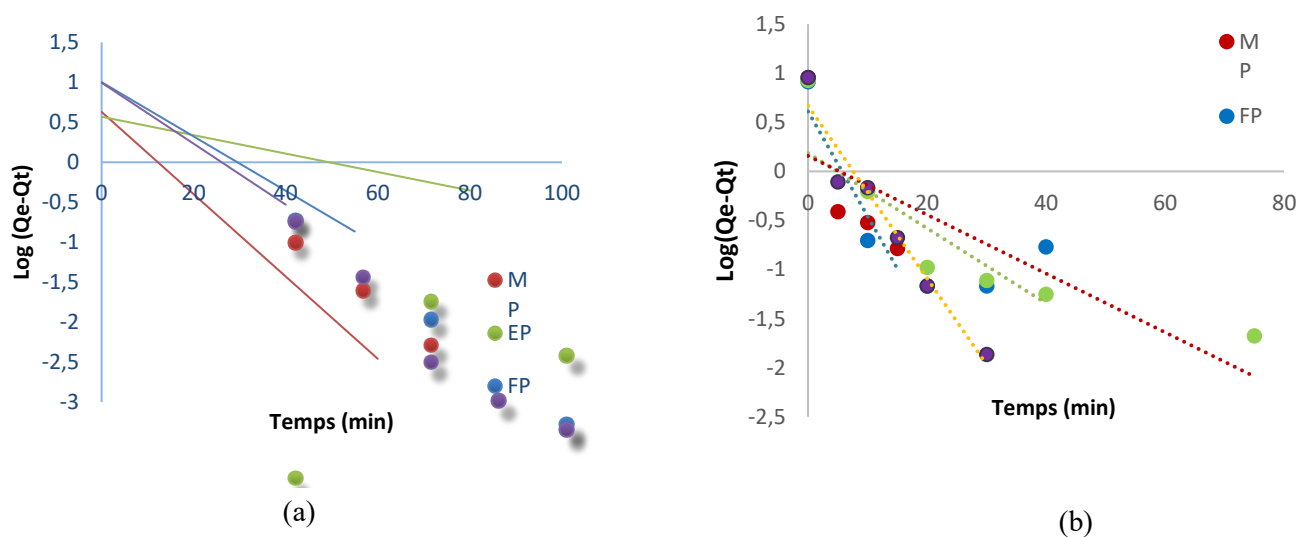


Figure 23 Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre de l'adsorption du BM (a) et de OM (b) sur ND, EP, FP et MP

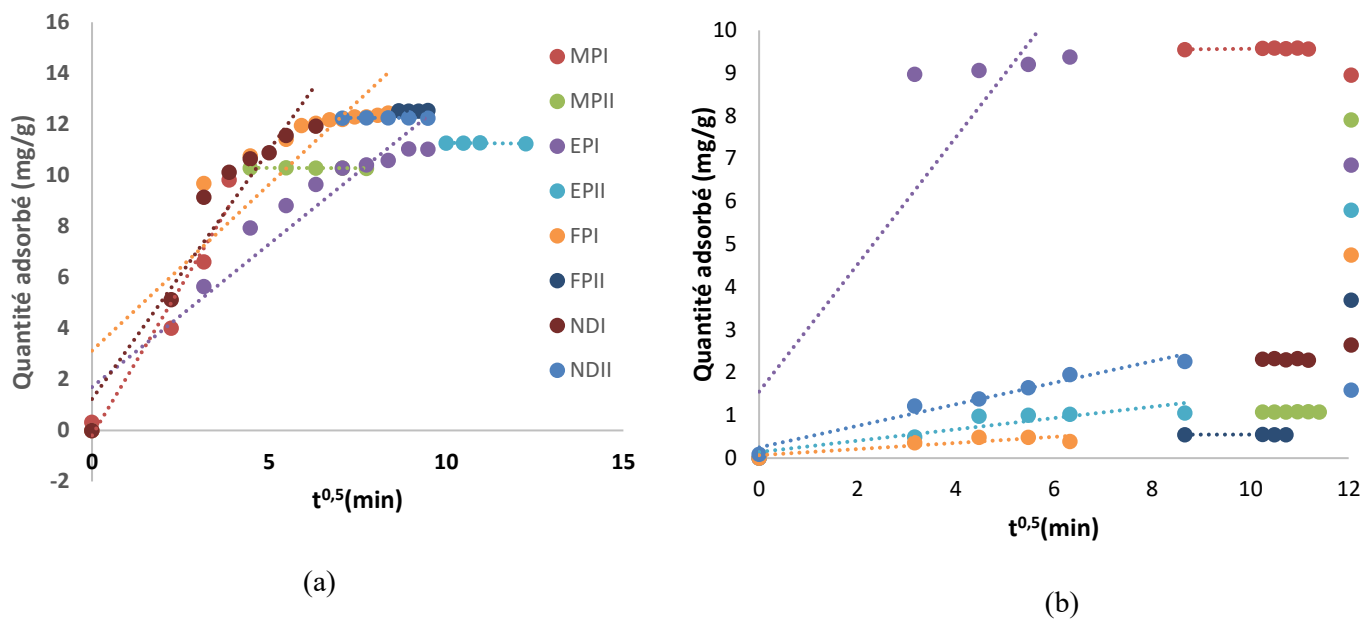


Figure 24 Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire de l'adsorption du BM (a) et de l'OM (b) sur ND, EP, FP et MP

Les paramètres du modèle pseudo-premier, pseudo-deuxième ordre et de diffusion intra particulaire ont été calculés à l'aide de l'équation linéaire de chaque modèle. Les données obtenues et les coefficients de corrélation R^2 sont donnés dans le tableau 30.

Tableau 30 Constantes cinétiques de l'adsorption du BM et OM sur les différents déchets de palmier étudiés

Modèles cinétiques	paramètres		Adsorbant/Adsorbat							
			MP/BM	EP/BM	FP/BM	ND/BM	MP/OM	EP/OM	FP/OM	ND/OM
Pseudo-premier ordre $\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$		R^2	0,6202	0,5806	0,9837	0,9755	0,7797	0,7191	0,4931	0,954
		K_1 (min)	0,1186	0,0264	0,0783	0,0877	0,2457	0,0688	0,0882	0,202
		q_e theo (mg/g)	4,2938	3,7093	1,0027	0,995	4,0784	1,4381	1,5360	4,659
		q_e exp (mg/g)	12,53	11,26	10,28	12,25	9,23	8,35	8,34	9,15
		$\Delta q = q_e$ theo - q_e exp (mg/g)	8,2362	7,5807	9,2773	11,255	5,1516	6,9119	6,804	4,491
Pseudo deuxième ordre $\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_1} t$		R^2	0,9829	0,9863	0,9968	0,9969	1	1	0,9999	0,999
		K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0243	0,0121	0,0217	0,0207	0,3276	0,3045	0,4784	0,179
		q_e theo (mg/g)	13,054	11,655	11,098	12,870	9,2592	8,4674	8,3752	9,250
		q_e exp (mg/g)	12,53	11,26	10,28	12,25	9,23	8,35	8,34	9,15
		$\Delta q = q_e$ theo - q_e exp (mg/g)	0,704	0,395	0,8187	0,62	0,0292	0,1174	0,0352	0,1
Diffusion intra-particulaire $Q_t = k_3 t^{1/2} + C$	Type I	R^2	0,9469	0,9139	0,7965	0,9164	0,8023	0,766	0,8263	0,965
		k_d (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	2,3243	1,1205	1,3027	1,9508	1,4849	0,0714	0,1324	0,256
		C	-0,1942	1,7002	3,1268	1,2307	1,5541	0,0687	0,1422	0,250
	Type II	R^2	0,4391	0,516	0,3641	0,0017	0,4077	0,0241	0,1773	0,230
		k_d (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	1,3027	-0,0135	0,0176	0,0002	0,0097	0,0005	0,0033	-0,021
		C	3,1268	11,409	12,374	12,25	9,4717	0,5454	1,0466	2,545

Les valeurs des coefficients de corrélation (tableau 30) montrent clairement que la cinétique du pseudo deuxième ordre est la plus appropriée pour décrire le phénomène d'adsorption pour tous les systèmes étudiés adsorbat/ adsorbant (BM/ND ; BM/FP ; BM/EP ; BM/MP, OM/ND ; OM/FP, OM/EP et OM/MP). De plus, les quantités adsorbées à l'équilibre calculées par un modèle pseudo-deuxième ordre sont proches de celles obtenues expérimentalement [$(Q_{\text{exp}}(\text{BM/ND})=12,25 \text{ mg.g}^{-1} ; Q_{\text{theo}}(\text{BM/ND})= 12,87 \text{ mg.g}^{-1}) ; (Q_{\text{exp}}(\text{BM/EP})=11,26 \text{ mg.g}^{-1} ; Q_{\text{cal}}(\text{BM/EP})=11,65 \text{ mg.g}^{-1}) ; ((Q_{\text{exp}}(\text{BM/FP})=10,28 \text{ mg.g}^{-1} ; Q_{\text{cal}}(\text{BM/FP})= 11,10 \text{ mg.g}^{-1}) ; ((Q_{\text{exp}}(\text{BM/MP})=12,53 \text{ mg.g}^{-1} ; Q_{\text{cal}}(\text{BM/MP})=13,05 \text{ mg.g}^{-1}) ; (Q_{\text{exp}}(\text{OM/ND})=9,15 \text{ mg.g}^{-1} ; Q_{\text{cal}}(\text{OM/ND})= 9,25) ; (Q_{\text{exp}}(\text{OM/EP})= 8,35 \text{ mg.g}^{-1} ; Q_{\text{cal}}(\text{OM/EP})= 8,46 \text{ mg.g}^{-1}) ; ((Q_{\text{exp}}(\text{OM/FP})=8,34 \text{ mg.g}^{-1} ; Q_{\text{cal}}(\text{OM/FP})=8,37 \text{ mg.g}^{-1}) ; et ((Q_{\text{exp}}(\text{OM/MP})=9,23 \text{ mg.g}^{-1} ; Q_{\text{cal}}(\text{OM/MP})=9,25 \text{ mg.g}^{-1})]$. Donc nous pouvons déduire que le processus d'adsorption est principalement contrôlé par chimisorption selon, l'hypothèse du modèle du pseudo deuxième ordre (**Kahoul et al., 2019**). En plus d'après les représentations graphiques de l'équation linéaire du modèle de diffusion intra-particulaire, nous observons deux linéarités au niveau de chaque système adsorbat / adsorbant. Par conséquent la diffusion du BM et OM sur ND, FP, EP et MP s'effectue en deux étapes. Donc la première étape pourrait être attribuée à la diffusion du colorant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant (transfert de masse externe). La deuxième étape pourrait être relative à l'adsorption progressive. Une partition similaire a été rapportée par plusieurs auteurs (**Mahmoud et al., 2015; Ziati et al., 2013**).

III.2.2. Régime dynamique (adsorption sur lit fixe)

Le tracé de C_t/C_o vs volume d'effluent ou du temps représente la courbe de percée qui est présentée généralement en forme de S (**López-Cervantes et al., 2018**).

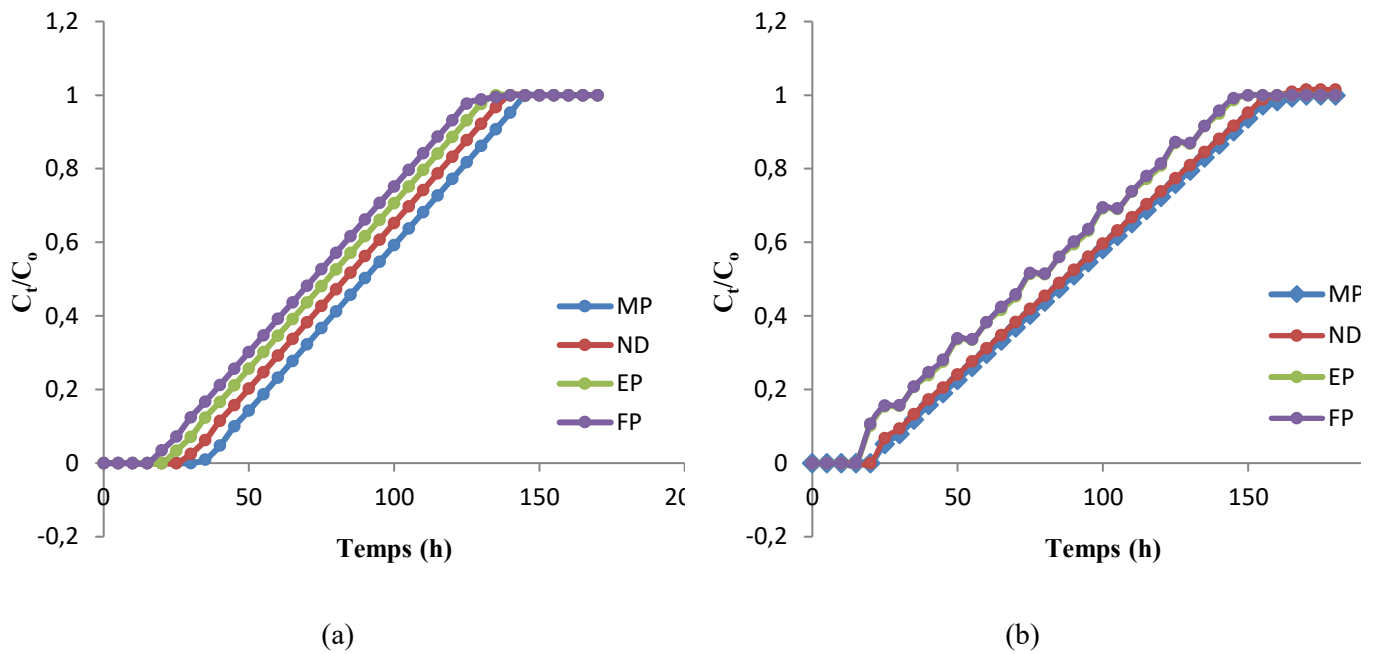


Figure 25 Cinétique d'adsorption dynamique du BM (a) et de l'OM (b) sur les déchets de palmier

La figure 25 illustre les courbes de percée des colonnes à lit fixe à base des déchets de palmier (MP, ND, EP et FP) utilisés pour le traitement des solutions colorées du BM et de l'OM. Dans les quatre colonnes à lit fixe, avant le point de percé, les volumes traités varient de 11,25 L à 13,05 L et de 13,95L à 14,4 L respectivement pour l'eau contaminée par BM et OM. Les résultats ont montré que 13,05 L de 20 mg.L^{-1} BM et 14,4 L de 20 mg.L^{-1} OM peuvent être traités respectivement par 7 g et 8,5 g de déchets de palmier étudiés. De plus, les résultats en lit fixe du BM et de l'OM ont été traités mathématiquement avec trois modèles d'adsorption théoriques : le modèle Adam-Bohart, le modèle de Yoon Nelson et le modèle Thomas pour extraire les constantes cinétiques en régime continu. Ces modèles sont aussi appliqués pour prédire l'utilisation de la colonne à lit fixe à l'échelle laboratoire pour des applications industrielles extensives du traitement des eaux usées (**Bencheikh et al. 2021**). Le tableau 31 présente les constantes cinétiques des différents systèmes étudiés.

Tableau 31 Constantes cinétiques des trois modèles de l'adsorption dynamique du BM et de l'OM (II) sur les déchets de palmier

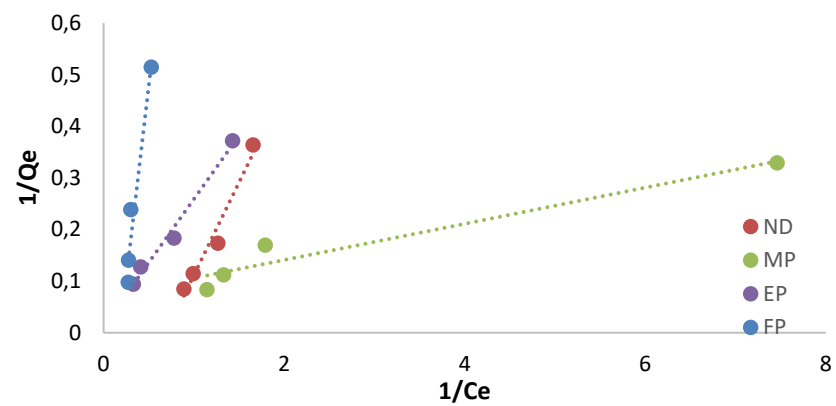
Modèle		Thomas			Yoon-Nelson model			Adams -Bohart		
Paramètres		R ²	K _{Th} (L. min ⁻¹ . mg ⁻¹)	q _{max} (mg.g ⁻¹)	R ²	K _{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R ²	K _{AB} (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	N ₀ (mg.L ⁻¹)
ND	BM	0,9585	2,56.10 ⁻³	17,8228	0,7079	0,0211	136,57	0,7771	9,95.10 ⁻⁴	8,5257
	OM	0,8889	2,29.10 ⁻³	16,8388	0,8798	0,0158	142,16	0,8798	7,9.10 ⁻⁴	9,0668
MP	BM	0,8765	2,985.10 ⁻³	18,3157	0,7172	0,0222	138,31	0,419	8,45.10 ⁻⁴	9,5443
	OM	0,9339	2,175.10 ⁻³	17,1059	0,8639	0,0166	143,25	0,8734	8,9.10 ⁻⁴	9,4278
EP	BM	0,9579	2,565.10 ⁻³	17,1900	0,7733	0,0173	134,82	0,7733	8,65.10 ⁻⁴	8,2799
	OM	0,9388	1,955.10 ⁻³	16,1376	0,346	-0,009	137,88	0,89	6,7.10 ⁻⁴	8,8987
FP	BM	0,8858	3,21.10 ⁻³	16,4417	0,7624	0,0165	132,55	0,7624	8,25.10 ⁻⁴	8,4588
	OM	0,8914	2,6.10 ⁻³	11,8771	0,5738	-0,024	15,475	0,8914	6,6.10 ⁻⁴	8,9362

D'après le tableau 31 nous pouvons conclure que le modèle de Thomas est plus adéquat pour tous les systèmes (ND/BM , MP/BM, FP/BM, EP/BM, ND/OM , MP/OM, FP/OM, EP/OM) ($R_{BM, ND}=0,9585$ mg/g ; $Q_{OM, ND}= 0.8889$ mg/g; $R_{BM, MP}=0,8765$ mg/g ; $R_{OM, MP}= 0,9339$ mg/g ; $R_{BM, EP}=0,9579$ mg/g ; $R_{OM, EP}=0,9388$ mg/g et $R_{BM, FP}= 0,8858$ mg/g $R_{OM, FP}=0,8914$ mg/g plus porches de 1).

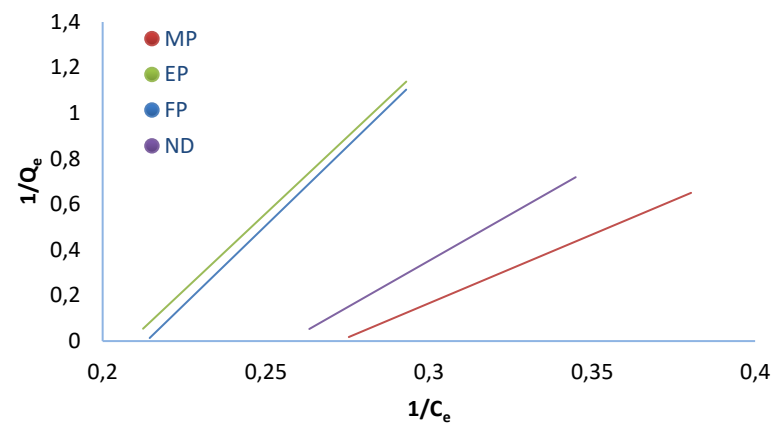
Le modèle de Thomas permet donc de prédire la capacité d'adsorption maximale théorique des différents déchets de palmier ($Q_{BM, ND}=17,82$ mg/g $Q_{OM, ND}= 16,83$ mg/g; $Q_{BM, MP}= 18,31$ mg/g $Q_{OM, MP}=17,11$ mg/g ; $Q_{BM, EP}=17,19$ mg/g $Q_{OM, EP}=16,13$ mg/g et $Q_{BM, FP}= 16,44$ mg/g $Q_{OM, FP}=11,87$ mg/g.) ainsi que les constants de vitesse d'adsorption (k_T) dans les colonnes étudiées ($K_{Th (BM, ND)}= 2,56.10^{-3}$ L. min⁻¹. mg⁻¹ ; $K_{Th (OM, ND)}= 2,29.10^{-3}$ L. min⁻¹. mg⁻¹ ; $K_{Th (BM, MP)}= 2,985.10^{-3}$ L. min⁻¹. mg⁻¹ ; $K_{Th (OM, MP)}= 2,175.10^{-3}$ L. min⁻¹. mg⁻¹ ; $K_{Th (BM, EP)}= 2,565.10^{-3}$ L. min⁻¹. mg⁻¹ ; $K_{Th (OM, EP)}= 1,955.10^{-3}$ L. min⁻¹. mg⁻¹ ; $K_{Th (BM, FP)}= 3,21.10^{-3}$ L. min⁻¹. mg⁻¹ et $K_{Th (OM, FP)}= 2,6.10^{-3}$ mg/g.) .

III.3. Isotherme d'adsorption

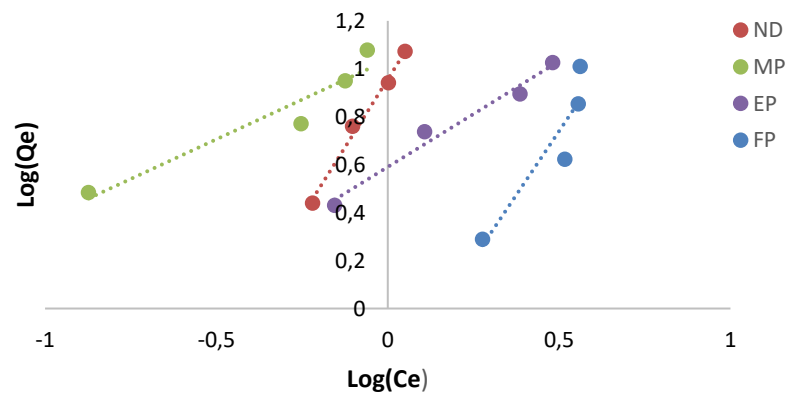
L'isotherme d'équilibre d'adsorption est importante pour décrire la répartition des molécules adsorbant-adsorbant, entre les phases liquide et solide, lorsque le processus d'adsorption atteint un état d'équilibre. Dans cette étude, nous avons appliqué les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Temkin pour décrire l'adsorption à l'équilibre.



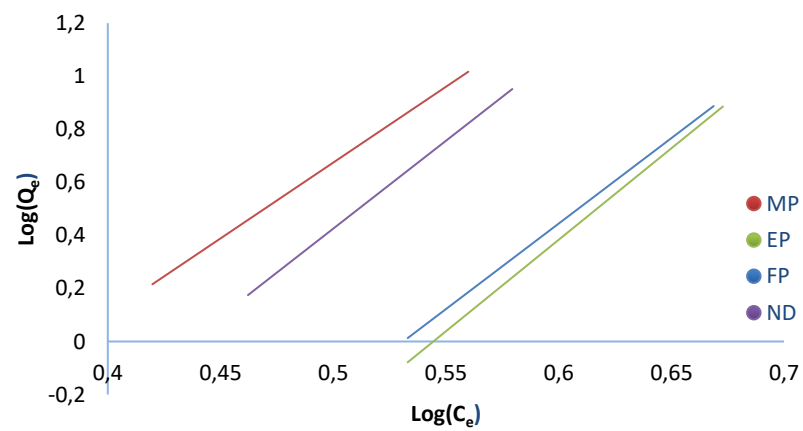
(a)



(b)



(c)



(d)

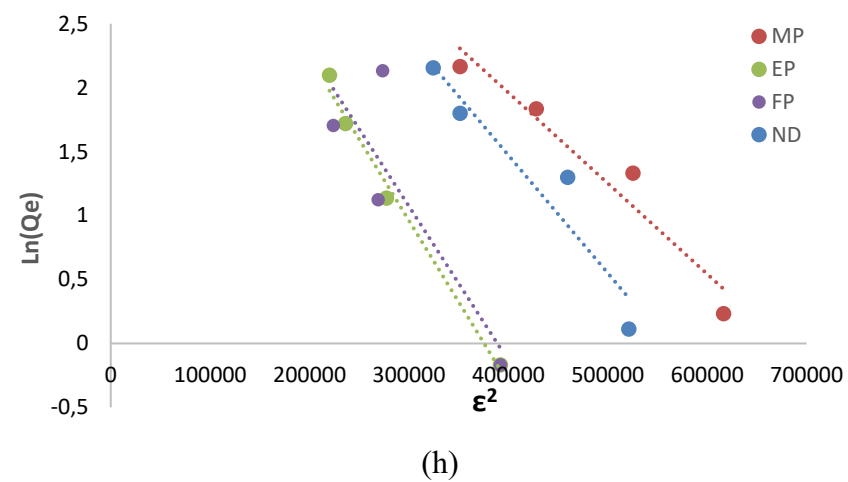
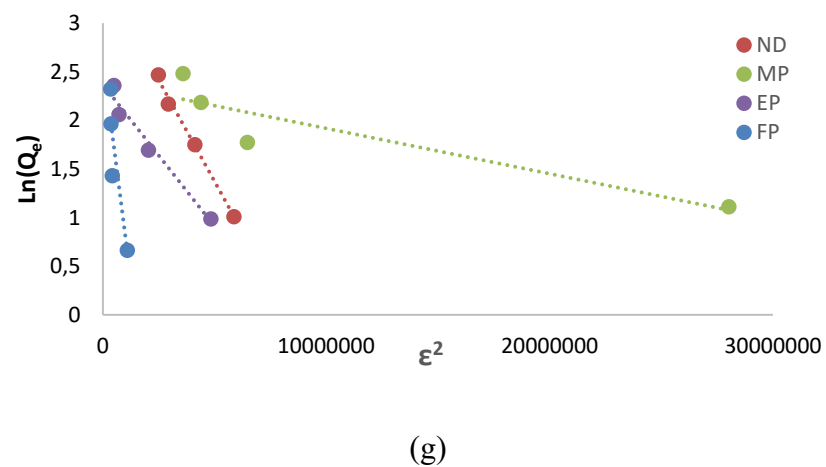
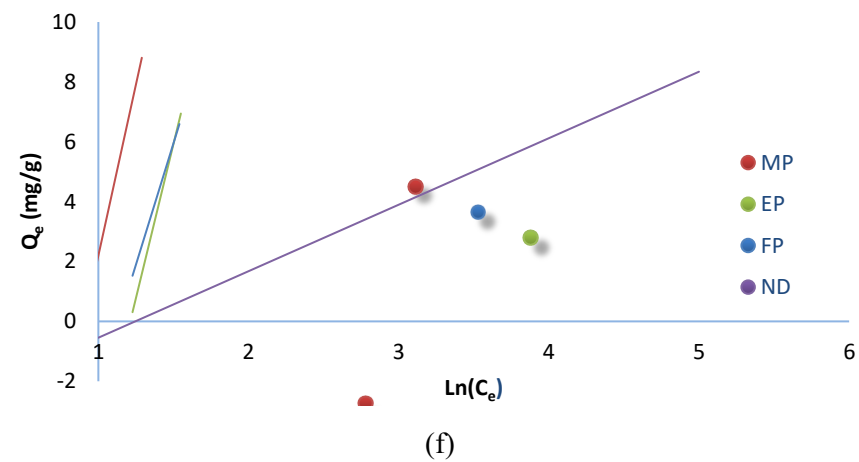
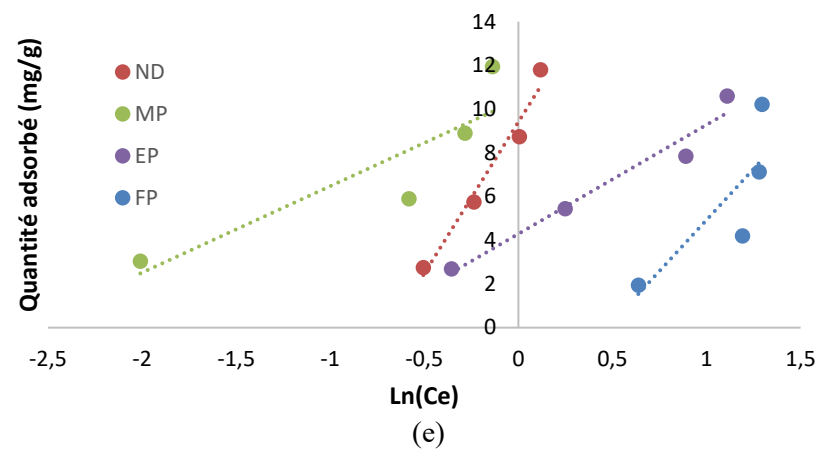


Figure 26 Modèles isothermes d'adsorption du BM et OM sur les différentes biomasses de palmiers étudiées

Tableau 32 Paramètres caractéristiques des isothermes d'adsorption du BM et OM sur les différentes biomasses de palmiers étudiées

Isothermes	Paramètres	Adsorbant/adsorbat							
		ND/BM	EP/BM	FP/BM	MP/BM	ND/OM	EP/OM	FP/OM	MP/OM
Langmuir $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m C_e}$	$q_{m,cal}$ (mg.g ⁻¹)	13,56	10,32	3,70	14,12	16,93	1,97	5,14	10,14
	B	2,91	2,04	0,052	0,34	13,32 10 ⁻³	-0,03	-0,033	-6,93
	R _L	0,23	0,20	0,60	0,03	0,9370	0,55	0,54	0,9370
	R²	0,9958	0,89	0,98	0,9958	0,9968	0,98	0,91	0,9968
Freundlich $Ln(Q_e) = \frac{1}{n_f} Ln(C_e) + Ln(K_f)$	1/n _f	0,4822	0,44	0,88	2,0738	1,0937	1,36	1,06	0,9143
	K _f	3,0352	5,55	3,68	2,7643	0,5342	0,059	0,203	2,6833
	R²	0,9672	0,88	0,97	0,967	0,9908	0,99	0,87	0,9908
Temkin $q_e = B_T Ln K_T + B_T Ln C_e$	B _T (J/mol)	27,7731	4,71	2,60	3,1039	0,3563	1,33028	1,62	1,3571
	K _T (L/g)	3,8498	2,36	11,07	1,3510	2,5460	0,28	0,45	2,6353
	b _T (J/mol K)	-1,2010 ⁻³	525,53	951,91	798,788	0,0197	1484,9	1523,6	1826,95
	R²	0,9903	0,95	0,75	0,9903	0,9681	0,961	0,96	0,9681
Dubinin- Radushkevich $Ln q_e = Ln q_m - \beta \varepsilon^2$	E (K _J /mol)	19,3033	2886,75	1290,99	3,535	6,3516	267,26	316,22	1,118
	q _s (mg/g)	14,1088	8,138	10,09	11,3759	4,1292	2,07	3,33	2,2910
	β (K _J ² /mol ²)	1,34 10 ⁻³	6,10 ⁻⁸	3,10 ⁻⁷	4,10 ⁻⁸	12,39.10 ⁻³	7,10 ⁻⁶	5,10 ⁻⁶	4,10 ⁻⁷
	R²	0,9844	0,97	0,94	0,9844	0,927	0,95	0,99	0,92

Les résultats d'ajustement des modèles de Langmuir, Freundlich, D-R et Temkin présentés dans la figure 26, les paramètres d'adsorption ainsi que les coefficients de corrélation R^2 indiqués dans le tableau 32 montrent que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour la description de l'adsorption du BM et OM en mono-système sur les différents déchets de palmier étudiés (BM/ND ; BM/FP ; BM/EP ; BM/MP; OM/ND ;OM/FP ; OM/EP et OM/MP) (tableau 32) , puisque les valeurs des coefficients de corrélation sont proches de un (avec $R^2(\text{BM/ND})=0,99$; $R^2(\text{BM/FP})=0,98$; $R^2(\text{BM/EP})=0,89$, $R^2(\text{OM/ND})=0,99$; $R^2(\text{OM/FP})=0,91$; $R^2(\text{OM/EP})=0,98$). Ceci qui indique par hypothèse que l'adsorption est effectuée en monocouche sur des surfaces homogènes. Les quantités maximales adsorbées obtenues par le modèle de Langmuir pour BM et OM sont:

- $Q_L(\text{BM/ND})=13,56\text{mg/g}$; $Q_L(\text{BM/EP})=10,32\text{mg/g}$; $Q_L(\text{BM/FP})=3,70\text{mg/g}$;
 $Q_L(\text{BM/MP})=14,12\text{mg/g}$
- $Q_L(\text{OM/ND})=16,93\text{ mg/g}$; $Q_L(\text{OM/EP})=1,97\text{mg/g}$; $Q_L(\text{OM/FP})= 5,14\text{mg/g}$;
 $Q_L(\text{OM/MP})=10,14\text{mg/g}$).

Outre les valeurs des facteurs de séparation de Langmuir appartenant au domaine de validité $R_L(\text{BM/ND})=0,23$; $R_L(\text{BM/EP})=0,20$; $R_L(\text{BM/FP})= 0,60$; $R_L(\text{BM/MP})= 0,03$; $R_L(\text{OM/ND})= 0,93$; $R_L(\text{OM/EP})=0,55$; $R_L(\text{OM/FP})= 0,54$; $R_L(\text{OM/MP})= 0,93$ Compris entre 0 et 1, cela indique que l'adsorption est favorable pour les différents supports étudiés (**Bencheikh et al., 2020**).

III.4. Etude thermodynamique

L'étude de l'influence de la température sur la capacité d'adsorption du BM et de l'OM sur ND, FP, EP et MP a été effectuée à température (T) égale à 313, 333 et 353 K (figure 27).

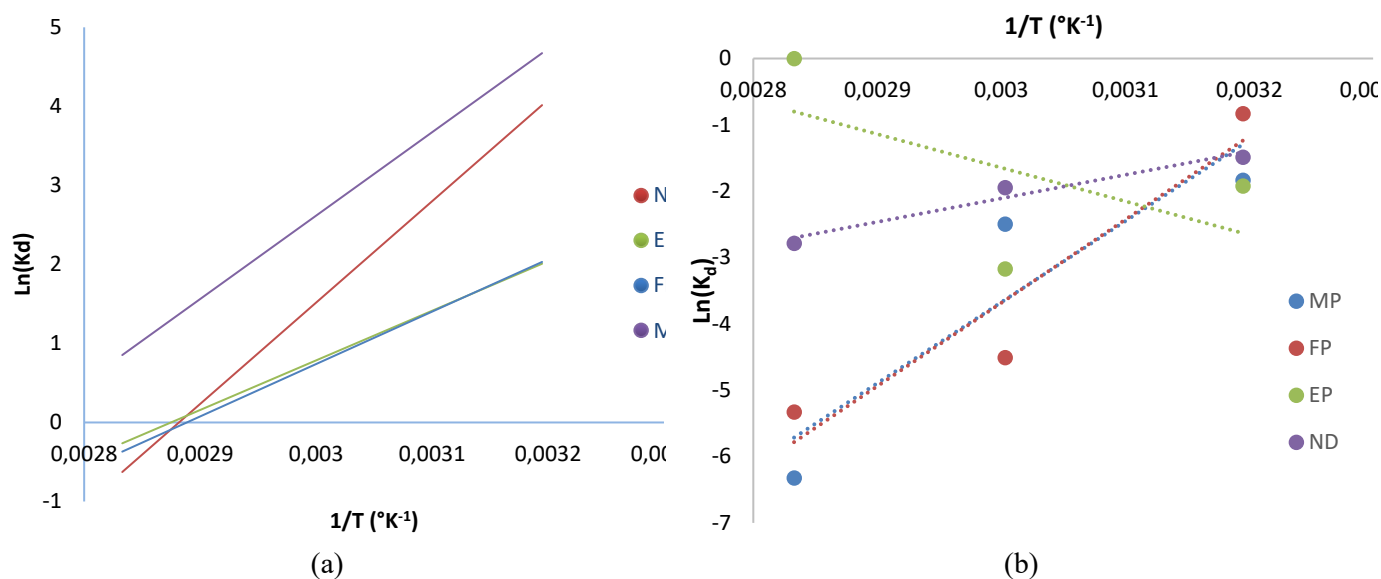


Figure 27 Effet de la température sur la constante de distribution d'adsorption du BM (a) et OM (b) sur ND, FP, EP et MP

Tableau 33 Constantes thermodynamique d'adsorption du BM et OM sur les ND, FP, EP et MP

Adsorbant/Adsorbat	ΔH° (Kj.mol ⁻¹)	ΔS° (Kj.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (Kj.mole ⁻¹ .K ⁻¹)		
			313	333	353
ND/BM	-106,69	-307,44	-202,92	-209,06	-215,21
ND/OM	-101,53	-335,12	-206,44	-213,14	-219,84
EP/BM	-11,89	-23,75	-4,64	-3,58	-3,73
EP/OM	-104,45	-343,99	-2,17	-12,49	-15,64
FP/BM	-20,04	-49,297	-4,73	-3,17	-2,47
FP/OM	-100,06	-332,86	-5,01	-8,78	-18,56
MP/BM	-106,68	0,307	-0,20	-0,20	-0,21
MP/OM	-101,52	0,335	-0,19	-0,20	-0,20

Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du BM et OM sur les quatre déchets de palmier ont été calculés et répertoriés dans le tableau 33. Les valeurs d'énergie libre ΔG° , de l'enthalpie ΔH° et de l'entropie ΔS° ont été calculées pour évaluer la faisabilité thermodynamique de ce processus ainsi que pour déterminer la nature du processus d'adsorption.

Les valeurs négatives de ΔH° indiquent la nature exothermique de l'adsorption du BM et de

l'OM sur ND, FP, EP et MP (**Konicki et al, 2017**).

Les valeurs négatives du ΔG° confirment la spontanéité du processus d'adsorption, ce qui montre que l'adsorption des polluants traités est favorisée dans la plage de température étudiée (**Bencheikh et al, 2020**).

ΔS° indique que le degré de liberté diminue à l'interface solide-liquide lors de l'adsorption de BM et OM sur ND, FP, EP et MP ce qui reflète l'affinité de la molécule de BM et OM dans des solutions aqueuses (**Laabd et al, 2015**).

III.5. Mécanisme d'adsorption

La compréhension des mécanismes d'adsorption des solutés sur la surface solide est essentielle pour une élimination efficace des contaminants de la solution aqueuse. Le mécanisme d'adsorption peut impliquer une interaction anionique des charges opposées tels que dipôle-dipôle, liaison hydrogène, échange de liaison chimique. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et les analyses DRX ont permis l'identification de la structure chimique des biomasses utilisées. Les biosorbants étudiés se composent principalement de trois matériaux, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, en plus d'autres composants avec des pourcentages faibles comme les protéines, l'huile, carbonyle etc, (**Gupta et Saleh., 2013**). Les cellules cellulosiques et chimiques contiennent la majorité des groupements fonctionnels tels que l'oxygène dans les groupes hydroxyle, éther et carbonyle (**Azoulay et al., 2020**). Le pH_{pzc} joue un rôle très important dans la détermination des mécanismes d'adsorption, ND, FP, EP et MP sont de nature acide ($pH=6,06$, $pH=5,04$, $pH=4,03$ et $pH = 5$ respectivement) en raison de la présence de divers groupes fonctionnels qui incluent les alcools, les hydroxydes phénoliques et les éthers. Les colorants peuvent donc former des complexes avec les groupements fonctionnels de la surface des matériaux étudiée tels que la cellulose -OH par des réactions électrostatiques. Pour des pH basiques, ces groupes commencent à se neutraliser en modifiant leur activité et leurs propriétés de liaison. Afin de comprendre comment le soluté se lie à notre adsorbant, il est essentiel d'identifier les groupes fonctionnels responsables de leur liaison. Dans la figure 28, nous avons proposé un mécanisme entre la surface des adsorbants et le colorant. Par conséquent, nous pouvons dire que le BM a été adsorbé de manière satisfaisante à un pH basique. Cela pourrait être dû à la formation de liaisons hydrogène à la surface entre les groupes hydroxyle de la surface de biomasse et les atomes d'azote du BM. Alors que le mécanisme de fixation des molécules de l'OM sur les déchets de palmier peut être dû à la formation de liaisons hydrogène à la surface entre les groupes hydroxyle des ND, EP, FP ou MP et les atomes d'azote de l'OM ou avec l'atome de soufre, comme suggéré dans la figure 29.

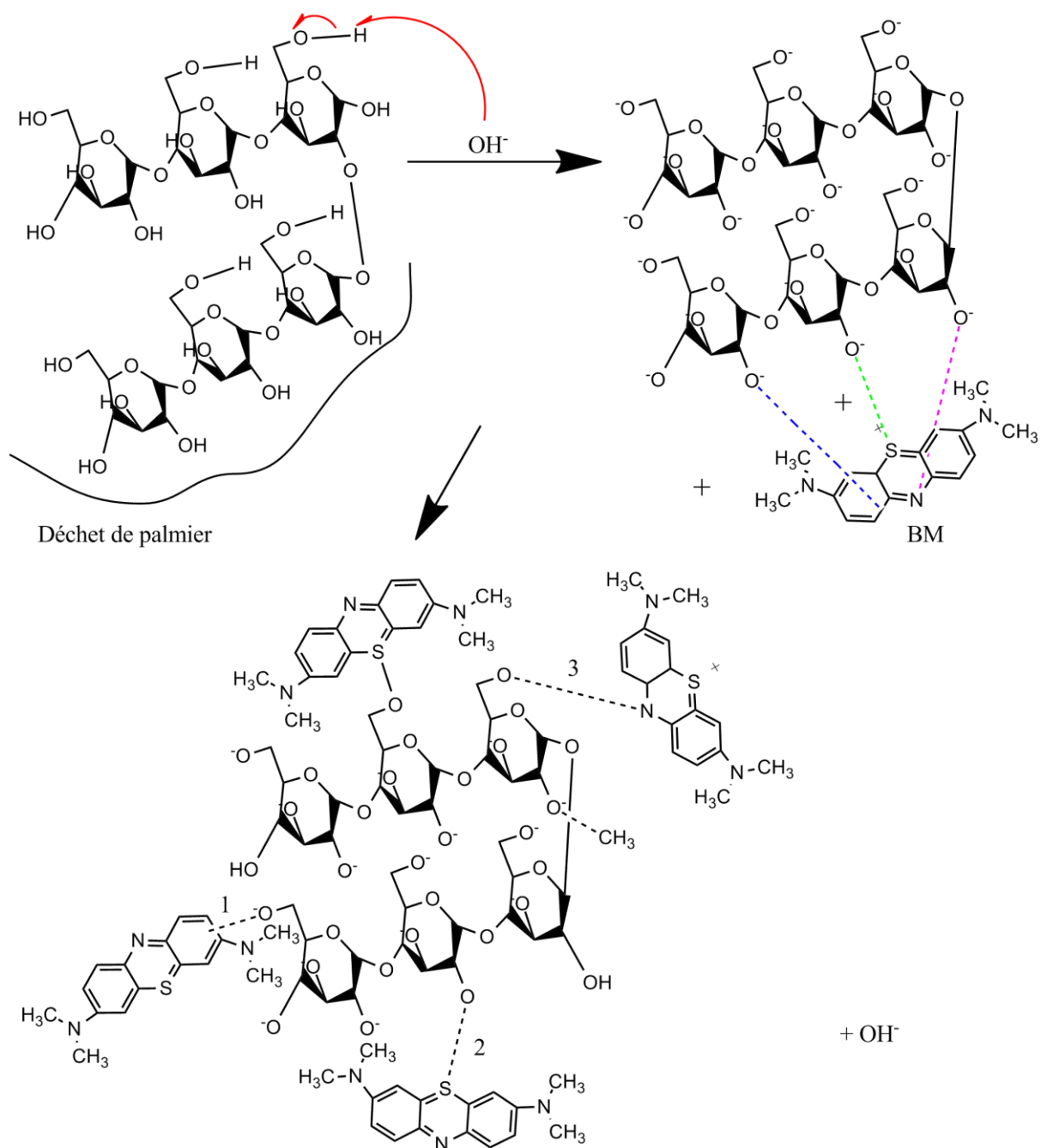


Figure 28 Mécanisme proposé de l'adsorption du bleu méthylène sur les déchets de palmier

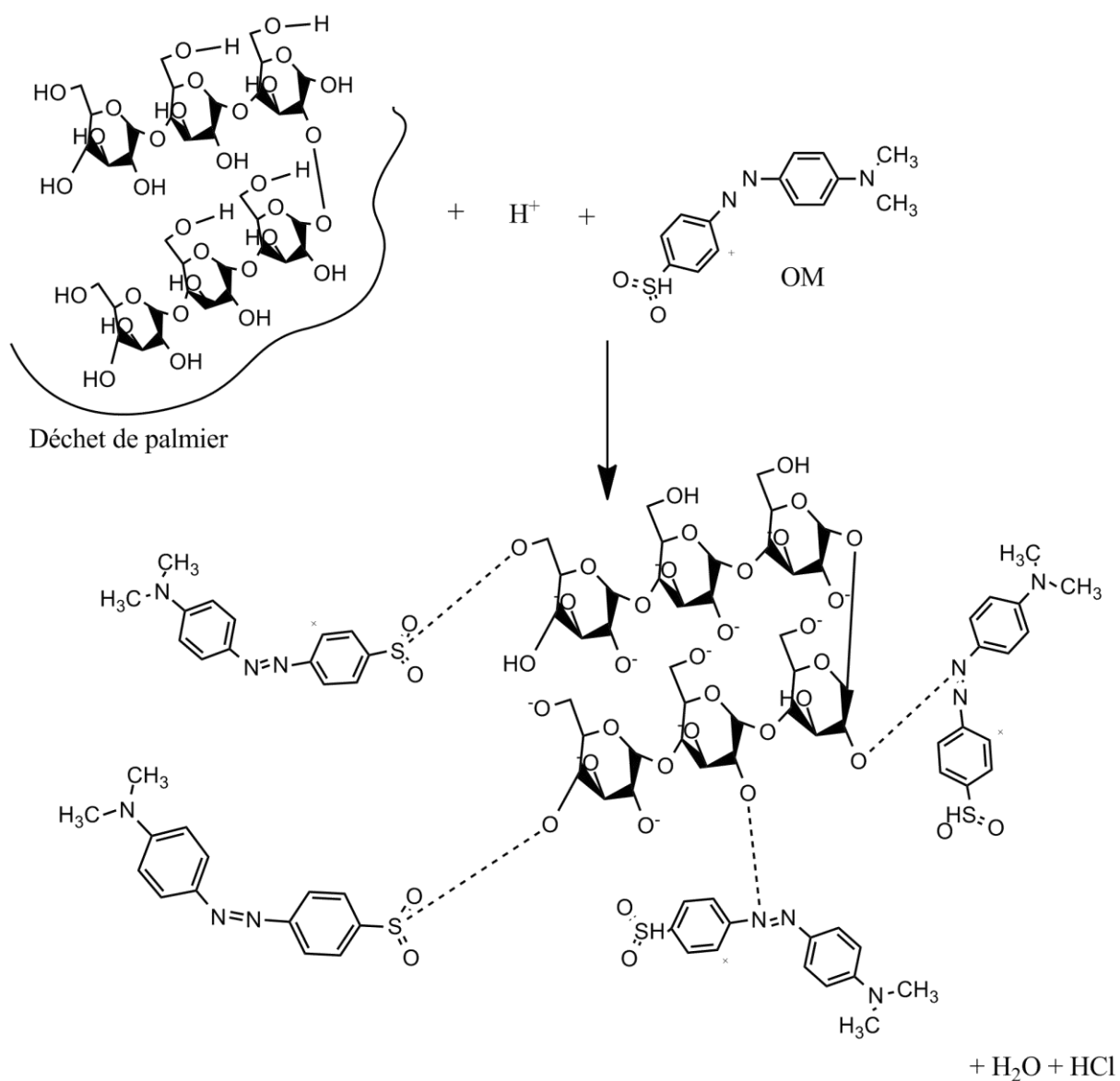


Figure 29 Mécanisme proposé de l'adsorption de l'orange de méthyle sur les déchets de palmier

IV. Adsorption des colorants en système binaire sur les déchets de palmier

IV.1. Méthodologie de la surface de réponse

IV.1.1. Matrice expérimentale

Les conditions opératoires des essais planifiés par le plan composite centré ainsi que les rendements d'adsorption des molécules de l'OM et du BM sur les différents supports étudiés sont présentés dans la matrice expérimentale suivante (tableau 34).

Tableau 34 Matrice d'expérience du plan composite centré avec les réponses expérimentales pour l'adsorption du BM et OM en système binaire

EX	pH	Masse (mg)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₃ (%)	R ₄ (%)	R ₅ (%)	R ₆ (%)	R ₇ (%)	R ₈ (%)
1	1,65	62,5	64,78	5,11	4,56	49,96	04,02	30,42	5,85	66,59
2	2	25	56,19	4,64	04,24	45,72	03,92	27,26	5,36	56,24
3	2	100	65,66	6,86	06,81	46,97	06,29	31,23	6,74	62,48
4	6,5	22,07	60,49	71,37	68,95	36,27	52,53	17,72	71,19	46,13
5	6,5	62,5	62,84	73,39	70,99	38,23	61,07	20,41	75,65	62,78
6	6,5	62,5	62,97	73,80	70,92	38,36	61,78	20,44	75,12	62,82
7	6,5	62,5	62,70	73,14	71,09	38,82	61,43	20,40	75,15	62,79
8	6,5	102,93	63,9	75,01	72,66	40,21	65,28	21,03	78,13	64,64
9	11	25	3,72	78,79	75,53	1,83	70,09	0,11	80,45	3,45
10	11	100	9,71	89,82	82,04	2,64	79,55	1,42	89,14	7,91
11	11,35	62,5	2,62	88,80	82,96	1,09	79,92	0,61	89,79	2,86

*R₁: $R(ND_{BM/(BM+OM)})\%$; R₂: $R(ND_{BM/(BM+OM)})\%$; R₃: $R(FP_{BM/(BM+OM)})\%$; R₄: $R(FP_{BM/(BM+OM)})\%$; R₅: $R(EP_{BM/(BM+OM)})\%$; R₆: $R(EP_{BM/(BM+OM)})\%$; R₇: $R(MP_{BM/(BM+OM)})\%$; R₈: $R(MP_{BM/(BM+OM)})\%$

Les résultats obtenus pour chaque support (Tableau 34) ont été traités par le logiciel JMP version 11 afin d'obtenir les paramètres caractéristiques du modèle polynomiale choisi pour les systèmes adsorbants/adsorbats étudiés,

IV.1.2. Résultats statistiques et interprétations

IV.1.2.1. Coefficients de détermination

La valeur de coefficient de détermination indique la qualité de corrélation entre les valeurs

théoriques et expérimentales. Les figures 30 ; 31 ; 32 et 33 montrent un bon ajustement entre les valeurs mesurées et calculées. Cela est confirmé par les valeurs des coefficients de détermination ($\mathbf{ND}_{(BM+OM)} : R^2\text{BM} = 0,91 ; R^2\text{OM} = 0,94$), ($\mathbf{EP}_{(BM+OM)} : R^2\text{BM} = 0,90 ; R^2\text{OM} = 0,95$), ($\mathbf{FP}_{(BM+OM)} : R^2\text{BM} = 1 ; R^2\text{OM} = 0,80$) et ($\mathbf{MP}_{(BM+OM)} : R^2\text{BM} = 0,99 ; R^2\text{OM} = 0,99$).

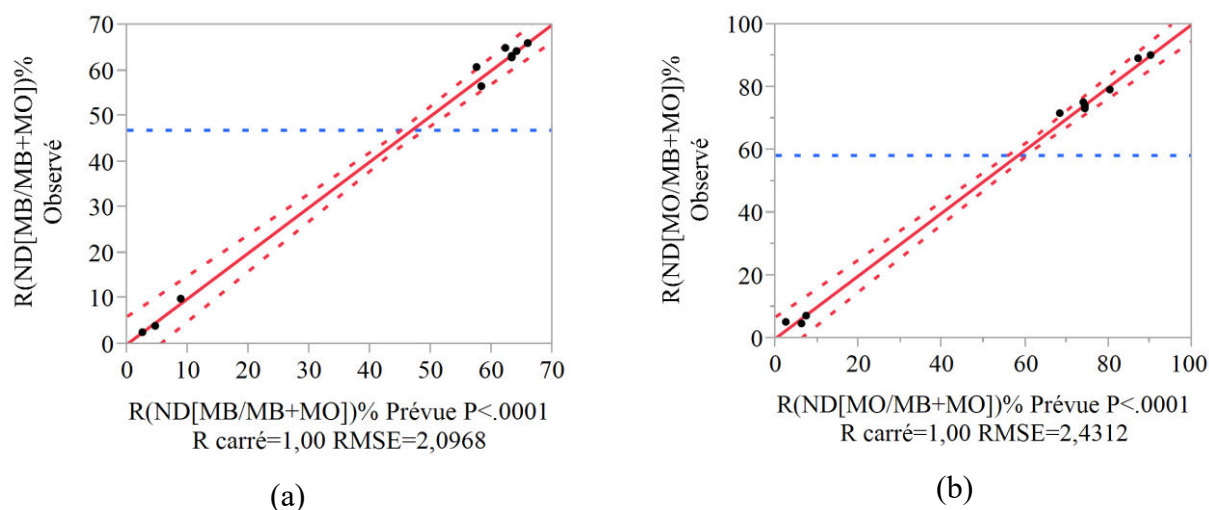


Figure 30 Rendements observés en fonction des rendements prévus pour l'élimination de l'orange de méthyle (a) et du bleu de méthylène (b) sur les noyaux de dattes en système binaire

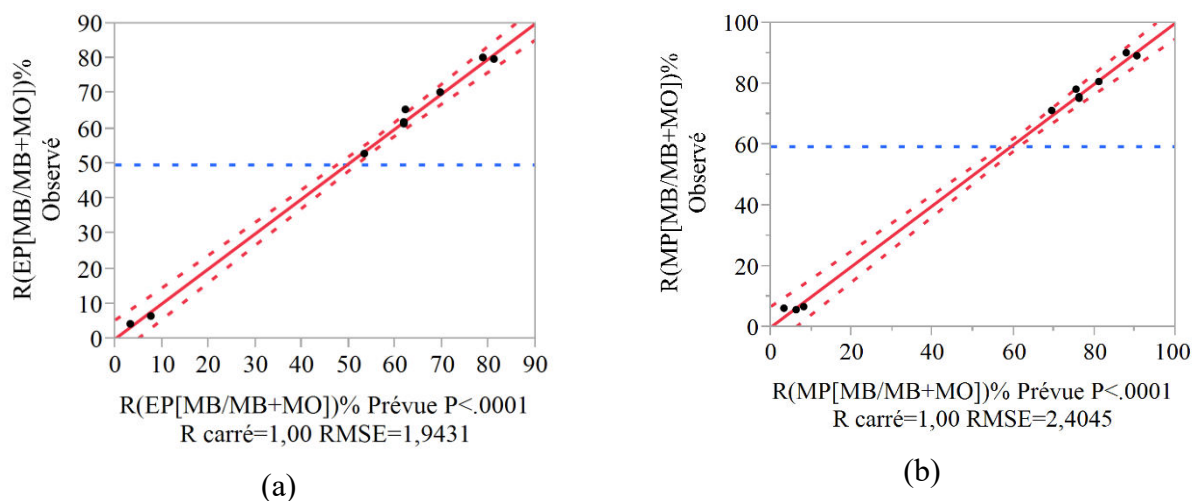
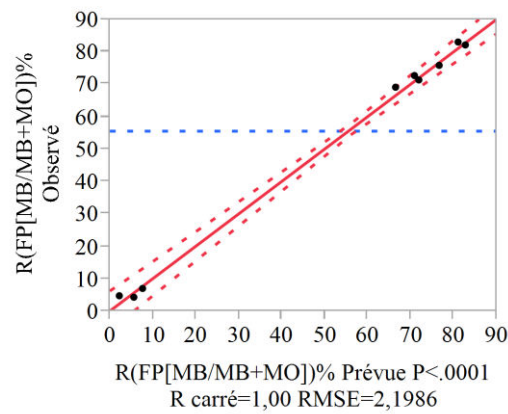
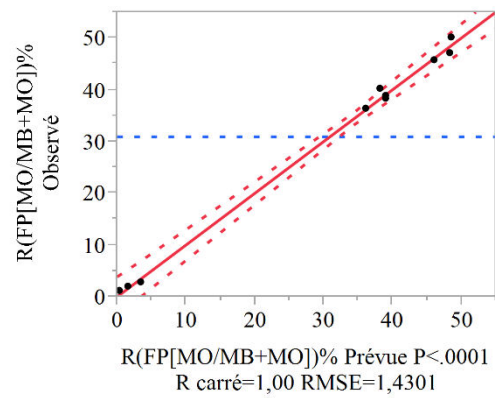


Figure 31 Rendements observés en fonction des rendements prévus pour l'élimination de l'orange de méthyle (a) et du bleu de méthylène (b) sur l'écorce de palmier en système binaire

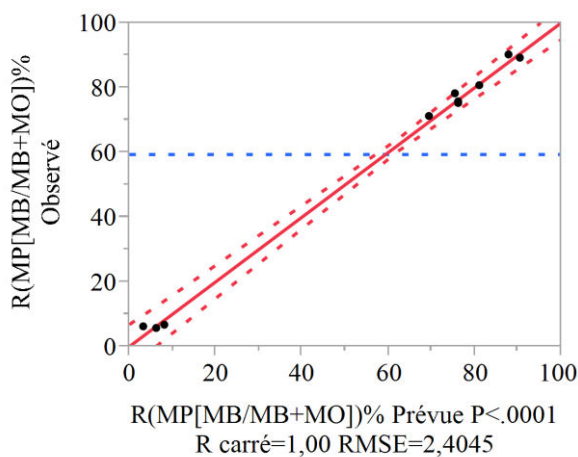


(a)

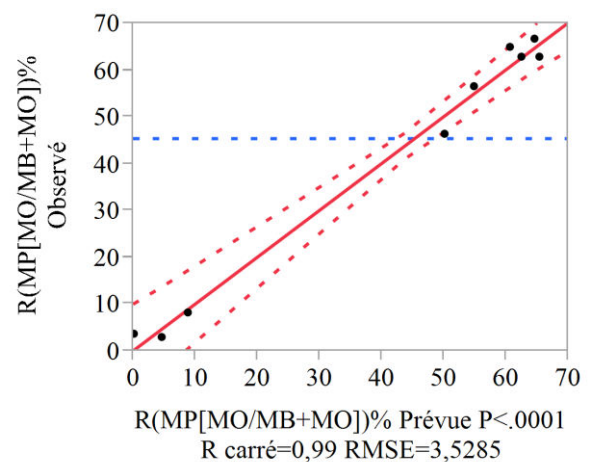


(b)

Figure 32 Rendements observés de l'élimination de l'orange de méthyle (a) et du bleu de méthylène (b) sur les feuilles de palmier en fonction des rendements prévus



(a)



(b)

Figure 33 Rendements observés en fonction des rendements prévus pour l'élimination de l'orange de méthyle (a) et du bleu de méthylène (b) sur les mélange de déchets de palmier en système binaire

IV.1.2.2. Analyse de la variance

L'analyse de la variance permet d'estimer si les effets calculés sont significatifs ou si celles proviennent de facteurs non contrôlés. La p-valeur (où bien la valeur p) associée exprime la probabilité pour obtenir par hasard. Si p-valeur < 0.05, on considère que les coefficients du modèle vont être significatifs (Massoudinejad et al., 2019).

Tableau 35 Analyse de la variance donnée par JMP pour l'adsorption du BM et OM sur les différents déchets de palmier en système binaire

Source	Degrés de liberté		Somme des carrés		Carré moyen		Rapport F	
	BM	OM	BM	OM	BM	OM	BM	OM
Modèle	5	5	7179,92	11806,89	1435,99	2361,38	326,60	399,5
Résidus	5	5	21,98	29,55	4,40	5,91	P-valeur	
Total	10	10	7201,91	11836,68			<0,0001*	<0,0001*

Tableau 36 Analyse de la variance donnée par JMP pour EP

source	Degrés de liberté		Somme des carrés		Carré moyen		Rapport F	
	MB	MO	MB	MO	MB	MO	MB	MO
Modèle	5	5	8931,52	1334,38	1786,30	266,87	473,10	3352,34
Résidus	5	5	18,87	0,39	3,78	0,08	P-valeur	
Total	10	10	8950,40	1334,78			<0,0001*	<0,0001*

Tableau 37 Analyse de la variance donnée par JMP pour FP

source	Degrés de liberté		Somme des carrés		Carré moyen		Rapport F	
	MB	MO	MB	MO	MB	MO	MB	MO
Modèle	5	5	10624,76	3650,87	2124,95	357,02	326,60	399,5
Résidus	5	5	24,17	10,22	2,045	5,91	P-valeur	
Total	10	10	10648,93	3661,10			<0,0001*	<0,0001*

Tableau 38 Analyse de la variance donnée par JMP pour MP

source	Degrés de liberté		Somme des carrés		Carré moyen		Rapport F	
	BM	OM	BM	OM	BM	OM	BM	OM
Modèle	5	5	12032,21	7049,54	2406,44	1409,91	416,23	113,24
Résidus	5	5	28,90	62,25	5,78	12,54	P-valeur	
Total	10	10	12061,12	7111,79			<0,0001*	<0,0001*

Les tableaux 35 ; 36 ; 37 et 38 regroupent les constantes calculées par le logiciel JMP version 11. Nous tenons en compte l'erreur expérimentale de l'étude d'adsorption qui est de l'ordre de 5% les valeurs p pour les différents supports étudiées (**ND_(BM+OM)** : p-value(BM) = 0,0107 ; p-value(OM) = 0,005), (**EP_(BM+OM)** : p-value(BM) = 0,0379 ; p-value(OM) = 0,0114), (**FP_(BM+OM)** : p-value(BM) <0,0001; p-value(OM) = 0,0398) et (**MP_(BM+OM)** : p-

value(BM) <0,0001; p-value(OM) <0,0001) montrent que nous avons une très bonne corrélation du modèle car leurs valeurs sont inférieures à 0,05.

IV.1.2.3. Examen du résidu

L'examen du résidu est une analyse qui permet de tester la validation du modèle choisi. En se basant sur l'allure de distribution des points expérimentaux dans l'espace, il est un autre outil de diagnostic pour juger l'ajustement du modèle afin de prédire la réponse. Les figures 34, 35, 36 et 37 montrent le résidu des valeurs pour chaque expérience.

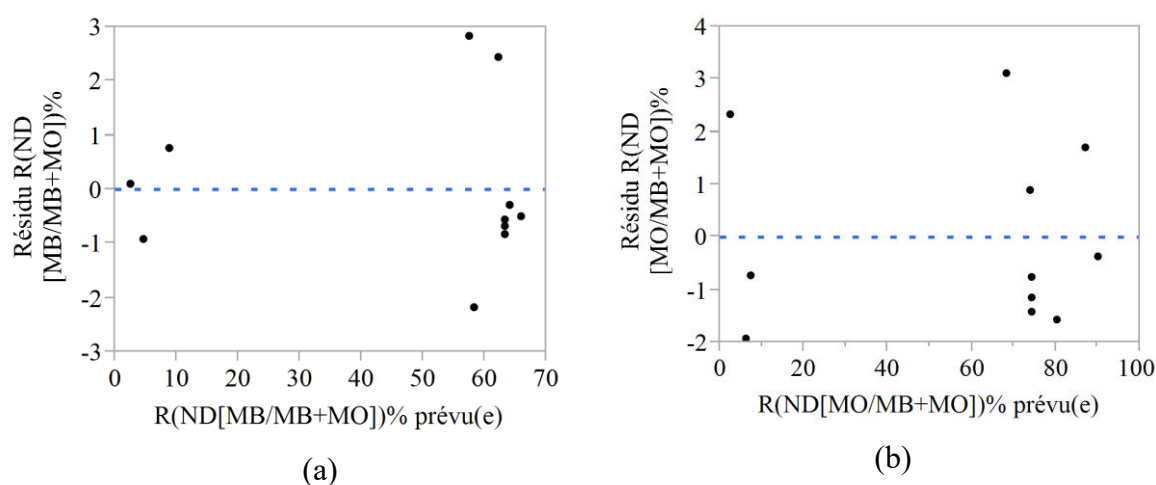


Figure 34 Résidus de l'élimination du bleu de méthylène (a) et de l'orange de méthyle (b) sur les noyaux de dattes en système binaire

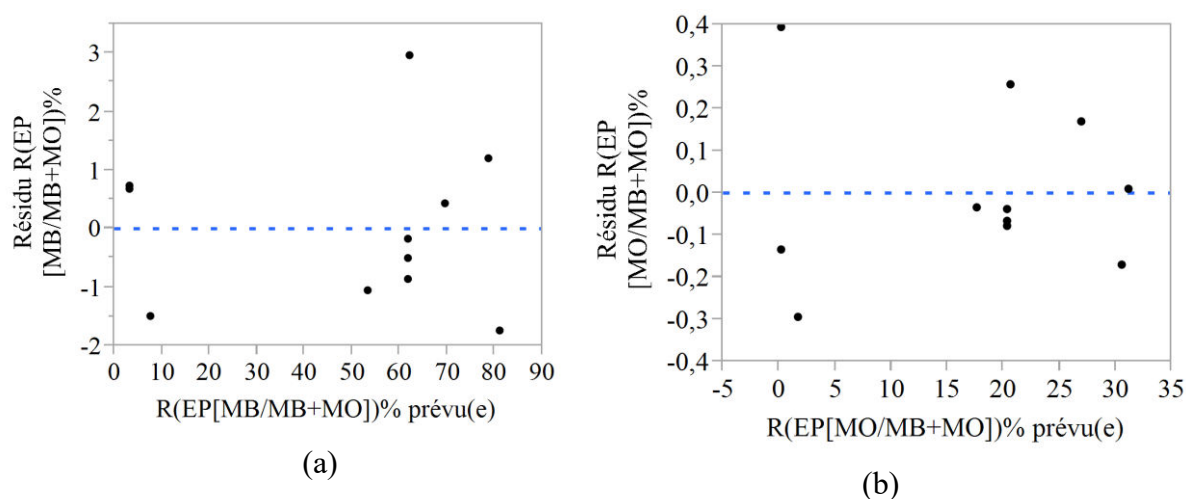


Figure 35 Résidus de l'élimination du bleu de méthylène (a) et de l'orange de méthyle (b) sur l'écorce de palmier en système binaire

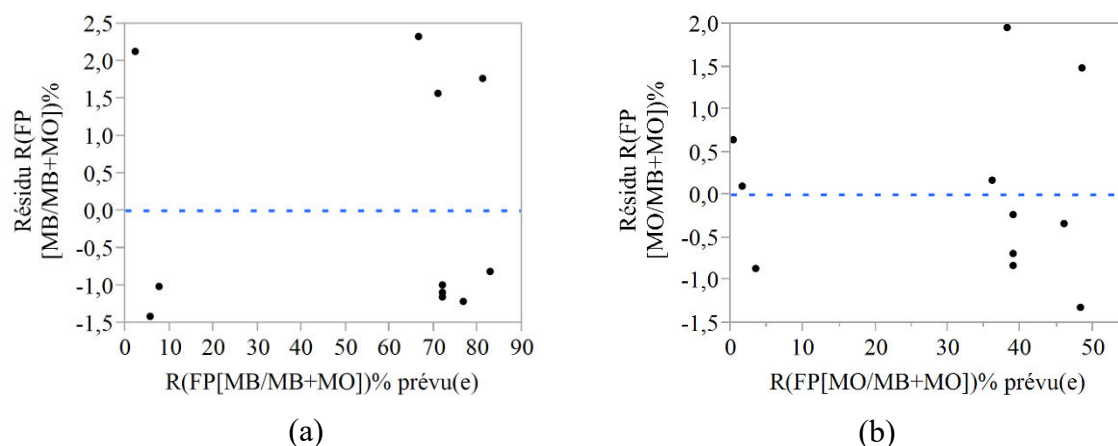


Figure 36 Résidus de l'élimination du bleu de méthylène (a) et de l'orange de méthyle (b) sur les feuilles de palmier en système binaire

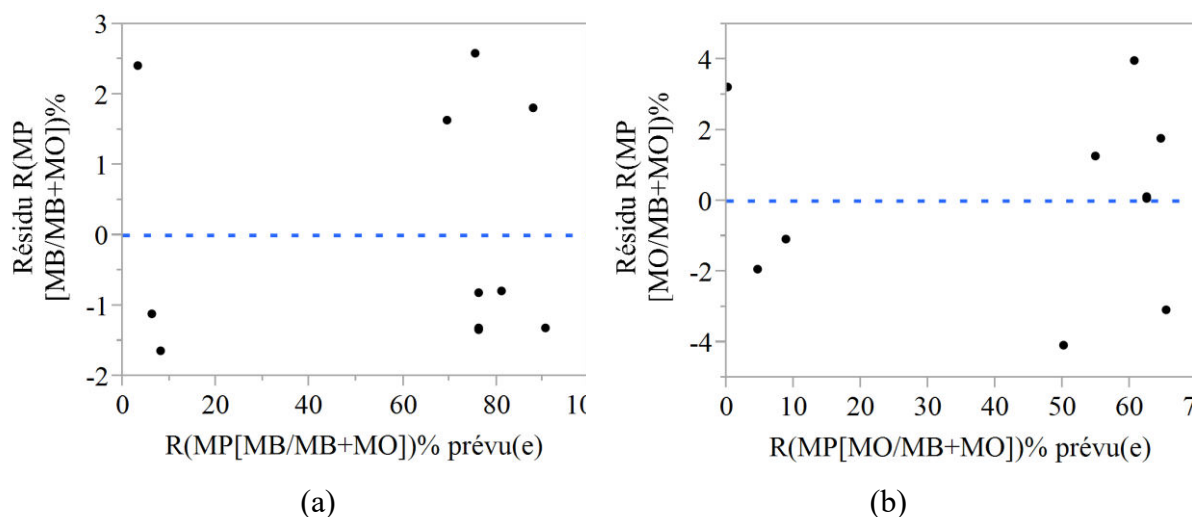


Figure 37 Résidus de l'élimination du bleu de méthylène (a) et de l'orange de méthyle (b) sur l'écorce de palmier brute en système binaire

Les figures 34 ; 35 ; 36 et 37 montrent que le résidu est aléatoirement réparti dans l'espace. Ce qui indique que le modèle est accepté, et approprié pour la description des systèmes étudiés.

IV.1.2.4. Estimation des paramètres

La valeur et le signe des coefficients attribués à chaque paramètre indiquent l'influence et le pouvoir de ces facteurs. L'influence du pH et de la masse sur la réponse de l'élimination des colorants (OM et BM) par les noyaux de dattes en système binaire est présentée dans le tableau 39.

Tableau 39 Estimations des coefficients de l'élimination du BM et OM par les noyaux de dattes ND en système binaire

Terme	Estimation		P-value	
	ND/MB	ND/OM	ND/MB	ND/OM
Modèle	74,56	63,53	<0,0001*	<0,0001*
X ₁ , pH	39,11	-27,73	<0,0001*	<0,0001*
X ₂ , masse	2,72	3,02	0,0376*	0,0151*
X ₁ * X ₂	2,20	-0,87	0,4444	0,0137*
X ₁ * X ₁	-25,47	-26,75	<0,0001*	<0,0001*
X ₂ * X ₂	-2,89	-2,23	0,0929	0,1230

D'après les valeurs des coefficients et des valeurs p indiqués dans le tableau 39 nous pouvons déduire que les paramètres influents le système NB/ BM+OM sont le pH de la solution pour le BM et l'interaction entre pH et la masse ainsi que l'interaction double du pH pour OM.

Les estimations des coefficients de l'élimination des colorants par l'écorce de palmier en système binaire sont présentées dans le tableau 40.

Tableau 40 Estimations des coefficients de l'élimination du BM et OM par l'écorce de palmier EP en système binaire

Terme	Estimation		P value	
	EP/MB	EP/OM	EP/MB	EP/OM
Modèle	61,98	20,47	<0,0001*	<0,0001*
X ₁ , pH	34,98	-14,08	<0,0001*	<0,0001*
X ₂ , masse	4,04	1,39	0,0034*	<0,0001*
X ₁ * X ₂	1,77	-0,66	0,1277	0,0277*
X ₁ * X ₁	-18,00	-4,36	<0,0001*	<0,0001*
X ₂ * X ₂	-3,43	--1,04	0,1356	0,1224

D'après le tableau 40, nous constatons que les paramètres qui ont la plus grande influence sur l'adsorption du BM et OM sur EP dans un système binaire sont : le pH et l'interaction entre pH et la masse pour le BM ; tandis que pour l'OM nous avons la masse et l'interaction double du pH. Les estimations des coefficients de l'élimination des colorants en système binaire sur les feuilles de palmier sont présentées dans le tableau 41.

Tableau 41 Estimations des coefficients de l'élimination du BM et OM sur les feuilles de palmier FP en système binaire

Terme	Estimation		P value	
	FP/MB	FP/OM	FP/MB	FP/OM
Modèle	72,08	39,05	<0,0001*	<0,0001*
X ₁ , pH	36,53	-22,27	<0,0001*	<0,0001*
X ₂ , masse	2,06	0,99	0,0643	0,1398
X ₁ * X ₂	0,98	-0,11	0,4113	0,8838
X ₁ * X ₁	-26,03	-12,54	<0,0001*	<0,0001*
X ₂ * X ₂	-2,76	-1,60	0,0804	0,1080

Le résultat du tableau 41 indique que le pH et l'interaction double de la masse sont les paramètres les plus influents sur le rendement d'élimination du BM et OM par les FP en système binaire. Les estimations des coefficients de l'élimination des colorants en système binaire par le mélange de déchets de palmier sont présentées dans le tableau 42.

Tableau 42 Estimations des coefficients de l'élimination du BM et OM sur le mélange de déchets de palmier MP

Terme	Estimation		P value	
	MP/BM	MP/OM	MP/BM	MP/OM
Modèle	76,47	62,74	<0,0001*	<0,0001*
X ₁ , pH	39,20	-27,83	<0,0001*	<0,0001*
X ₂ , masse	2,77	4,84	0,0337*	0,0181*
X ₁ * X ₂	1,82	-0,44	0,1890	0,8109
X ₁ * X ₁	-26,46	-24,02	<0,0001*	<0,0001*
X ₂ * X ₂	-3,37	-6,25	0,0588	0,0275*

L'analyse des valeurs p du pH, de la dose d'adsorbant, de l'interaction double du pH et de l'interaction double de la masse indique que ces paramètres sont statistiquement significatifs pour l'étude de l'élimination du bleu de méthylène et l'orange de méthyle par le MP en système binaire. Les valeurs p des autres paramètres sont supérieures à 0,05 ce qui indique qu'ils n'ont pas d'effet sur le phénomène étudié. L'influence du pH, de la masse et de leur interaction sur la réponse expérimentale (rendement de l'élimination des colorants sur les déchets de palmier en système binaire) est déterminée à l'aide des coefficients du modèle mathématique par la méthode des moindres carrés selon les équations suivantes :

$$Y (ND_{BM/(BM+OM)})=74,56+39,11 X_1+2,72 X_2+2,20 X_1X_2-25,47 X_1^2-2,89X_2^2 \quad \text{Éq 24}$$

$$Y (ND_{OM/(BM+OM)})=63,53-27,73 X_1+3,02 X_2-0,87 X_1X_2-26,75 X_1^2-2,23 X_2^2 \quad \text{Éq 25}$$

$$Y (FP_{BM/(BM+OM)})=61,95+34,98 X_1+4,04 X_2+1,77 X_1X_2-18,00 X_1^2-3,43X_2^2 \quad \text{Éq 26}$$

$$Y (FP_{OM/(BM+OM)})=20,47-14,08 X_1+1,39 X_2-0,66 X_1X_2-4,36 X_1^2-1,04X_2^2 \quad \text{Éq 27}$$

$$Y (EP_{BM/(BM+OM)})=72,08 +36,53 X_1+ 2,06X_2 + 0,98 X_1X_2-26,03X_1^2-2,76 X_2^2 \quad \text{Éq 28}$$

$$Y (EP_{OM/(BM+OM)})=39,05-22,27X_1+ 0,99X_2-0,11 X_1X_2-12,54 X_1^2-1,60 X_2^2 \quad \text{Éq 29}$$

$$Y (MP_{BM/(BM+OM)})=76,47+ 39,20X_1+ 2,77X_2 + 1,83 X_1X_2-26,46 X_1^2-3,37X_2^2 \quad \text{Éq 30}$$

$$Y (MP_{OM/(BM+OM)})=62,74-27,83 X_1+4,84 X_2-0,445 X_1X_2-24,02 X_1^2-6,25X_2^2 \quad \text{Éq 31}$$

IV.1.2.5. Profil de prévision

Le profil de prévision permet de fixer et déterminer les conditions optimales en fonction de la désirabilité de façon à minimiser l'utilisation de grandes quantités d'adsorbant tout en assurant l'augmentation du rendement de décoloration. Les figures 38 et 39 montrent les conditions optimales de décoloration du BM et OM en système binaire en milieu en solution.

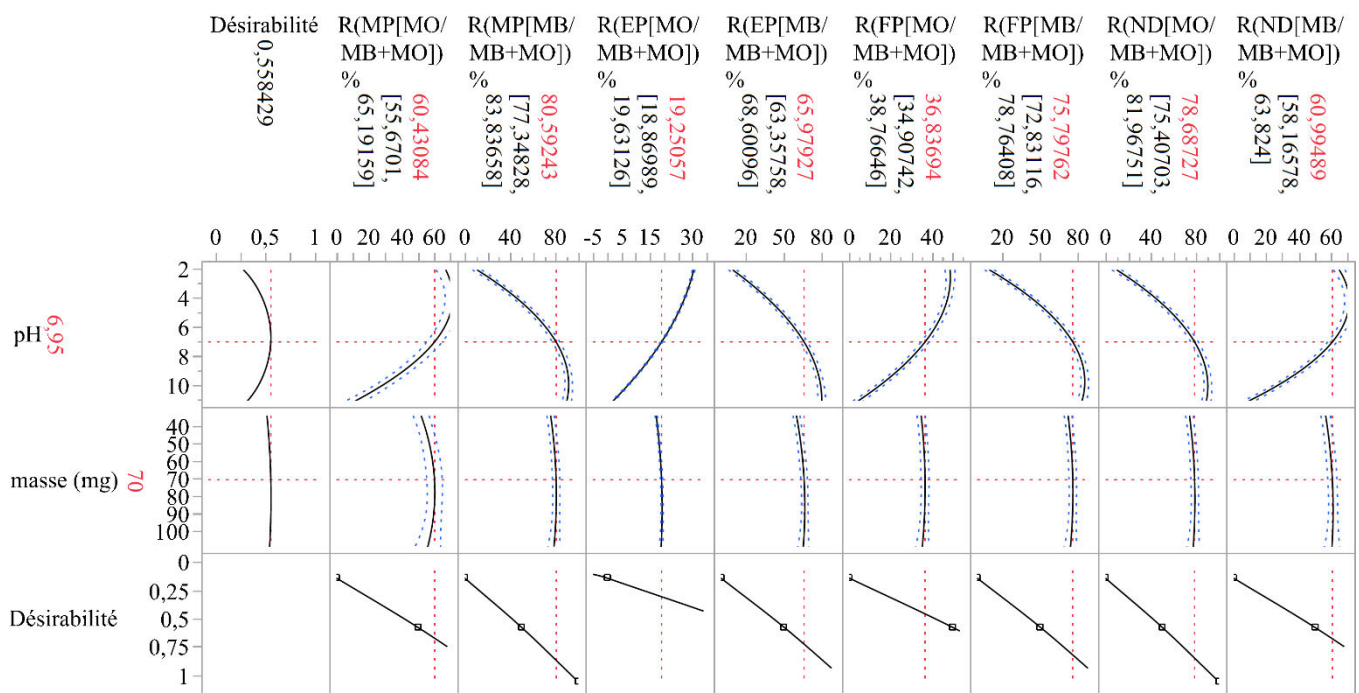
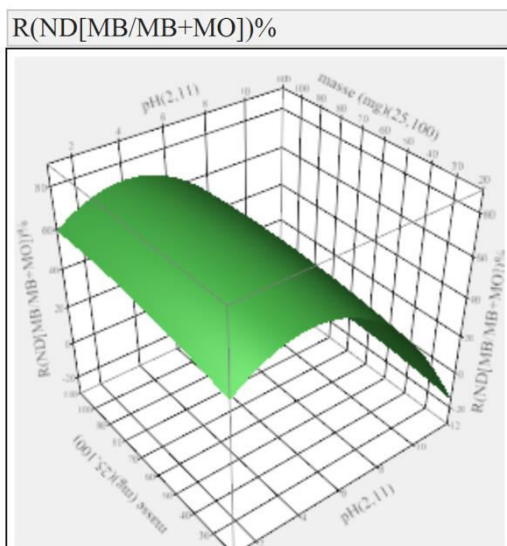
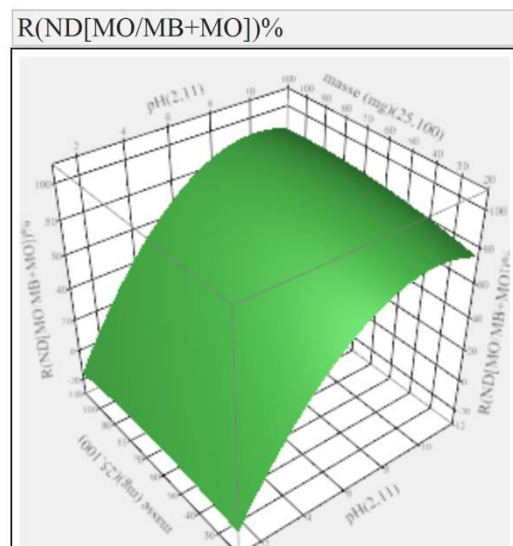


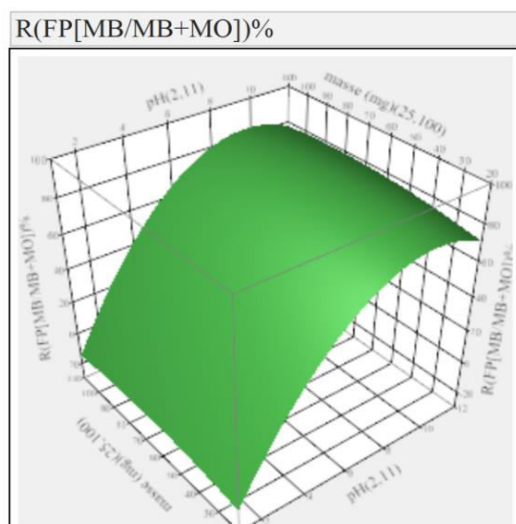
Figure 38 Profil de prévision des conditions optimales d'adsorption du mélange de colorants (OM et BM) via ND, EP, FP et MP



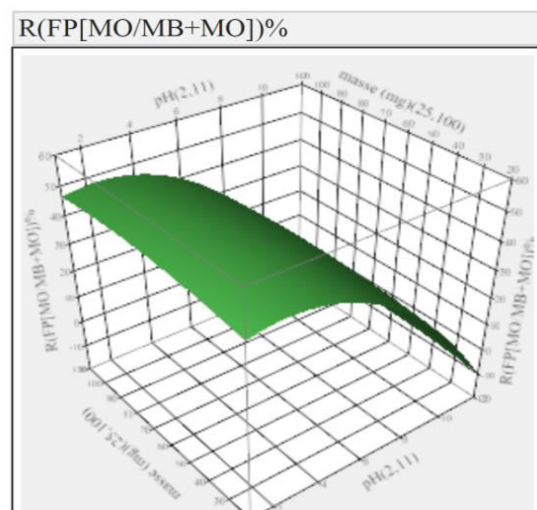
(a)



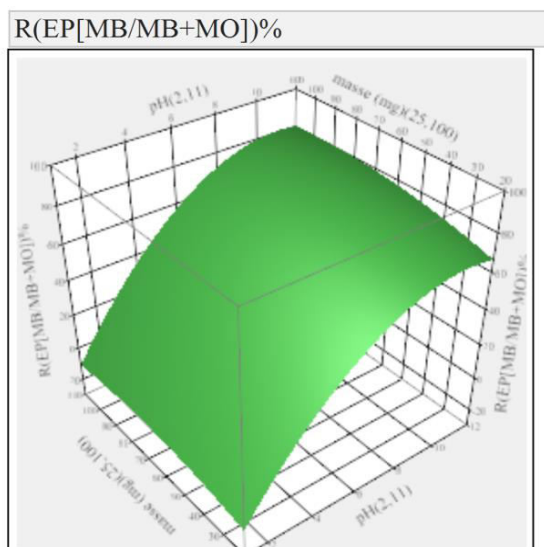
(b)



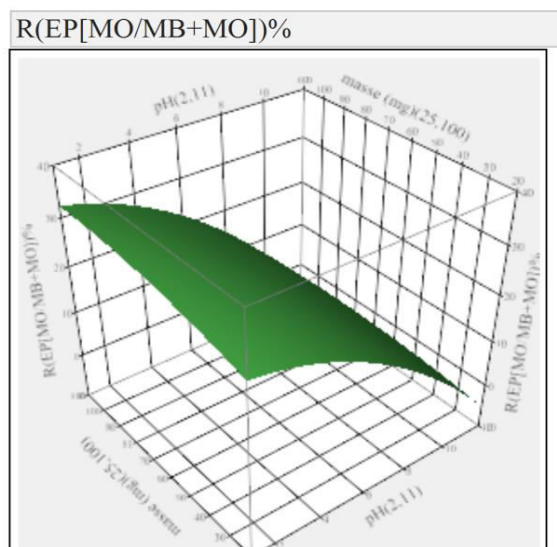
(c)



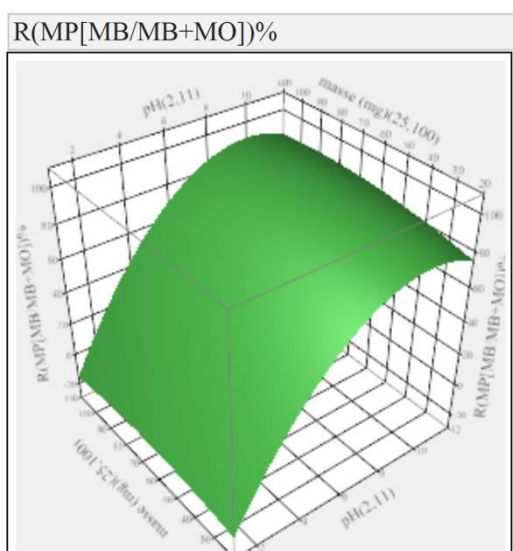
(d)



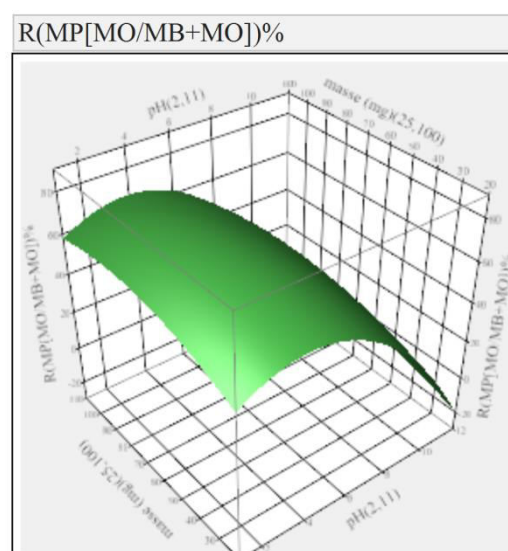
(e)



(f)



(g)



(h)

Figure 39 Surface de réponse 3D du rendement d'adsorption (pH-masse) pour DS_{BM}/(BM+OM) (a), DS_{OM}/(BM+OM) (b), FP_{BM}/(BM+OM) (c), FP_{OM}/(BM+OM) (d), EP_{BM}/(BM+OM) (e), EP_{OM}/(BM+OM) (f), MP_{BM}/(BM+OM) (g) et MP_{OM}/(BM+OM) (h)

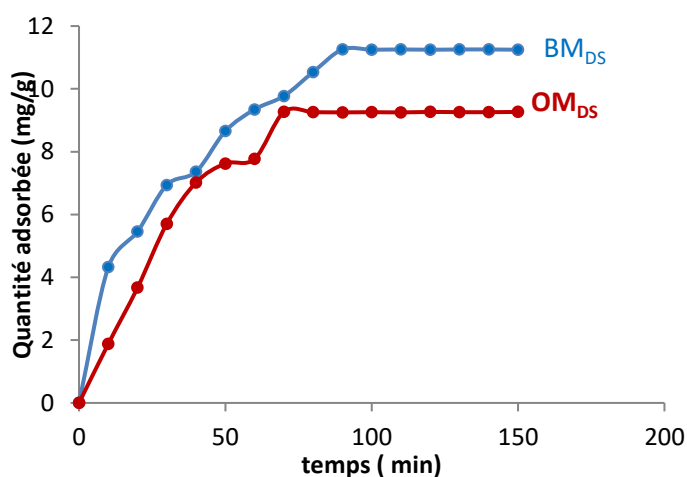
L'un des principaux objectifs de cette étude est de trouver les paramètres optimaux du processus d'adsorption du BM et OM assurant un taux élevé de leur élimination dans un milieu compétitif. Les figures 38 et 39 présentent les conditions optimales de décoloration de la solution correspondant à 6,95 pour le pH et 70 mg pour la masse d'adsorbant (ND, FP, EP et MP). Les figures 38 et 39 illustrent le pourcentage d'élimination du BM et OM en utilisant les

conditions optimales obtenues pour les différents systèmes étudiés
 $R(ND_{BM/(BM+OM)})=78,69\%$; $R(ND_{OM/(BM+OM)})=60,99\%$; $R(FP_{BM/(BM+OM)})=75,80\%$;
 $R(FP_{OM/(BM+OM)})=36,84\%$; $R(EP_{BM/(BM+OM)})=65,98\%$; $R(EP_{OM/(BM+OM)})=19,25\%$;
 $R(MP_{BM/(BM+OM)})=80,60\%$ and $R(MP_{OM/(BM+OM)})=60,43\%$.

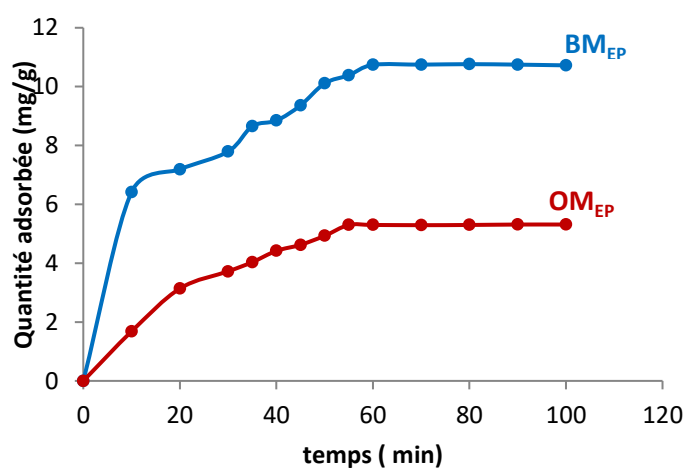
IV.2. Etude cinétique

IV.2.1. Régime statique

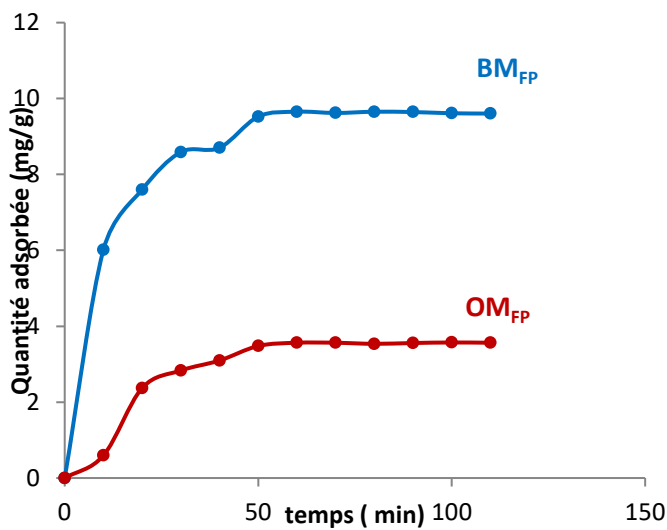
Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène et de l'orange de méthyle sur les déchets de palmier ont été réalisées pour le bleu de méthylène à pH = 8,023, avec une concentration initiale de 20 mg/L, et une masses d'adsorbant de 80 mg et pour l'orange de méthyle à pH = 2,069, une concentration initiale de 20 mg/l, avec des masses des adsorbants = 90,38 mg, Les résultats sont présentés dans la figure 40.



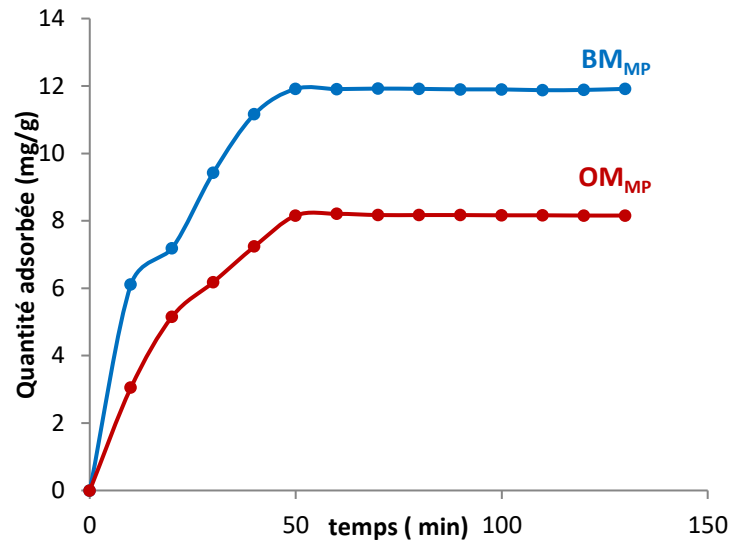
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 40 Cinétique d'adsorption du BM et de l'OM sur ND (a), EP (b), FP (c) et MP (d)

D'après la figure 40, nous observons que l'adsorption du BM et de l'OM en système binaire est rapide dans les premières minutes pour les quatre supports. Après elle ralentit jusqu'à l'équilibre. En plus, l'adsorption peut se faire en deux étapes la première, peut être attribuée à la diffusion de la solution à la surface de l'adsorbant simultanément avec le processus d'adsorption avec approximativement la même vitesse. Et la deuxième étape correspondante à l'équilibre d'adsorption.

Le temps d'équilibre varie d'un adsorbant à l'autre et d'un adsorbat à l'autre (figure 40) ($t_{(ND,BM / (BM + OM))} = 90\text{min}$; $t_{(ND,OM / (BM + OM))} = 80\text{min}$; $t_{(FP,BM / (BM + OM))} = 70\text{min}$; $t_{(FP,OM / (BM + OM))} = 80\text{min}$; $t_{(EP,BM / (BM + OM))} = 45\text{min}$; $t_{(EP,OM / (BM + OM))} = 50\text{min}$; $t_{(MP,BM / (BM + OM))} = 50\text{ min}$ et $t_{(MP,OM / (BM + OM))} = 50\text{ min}$).

IV.2.1.1. Modèles cinétiques

La modélisation cinétique du processus d'adsorption fournit une prédiction sur les taux d'adsorption et permet la détermination de la vitesse d'ajustement caractéristique pour d'éventuels mécanismes de réaction. Les modèles les plus fréquemment utilisés sont le pseudo-premier ordre (figure 41), le pseudo-deuxième ordre (figure 42) et diffusion intra particulaire (figure 43). Les modèles ont été analysés en se basant sur les valeurs des coefficients de régressions, (R^2) et la quantité du colorant adsorbés à l'équilibre (tableau 43)

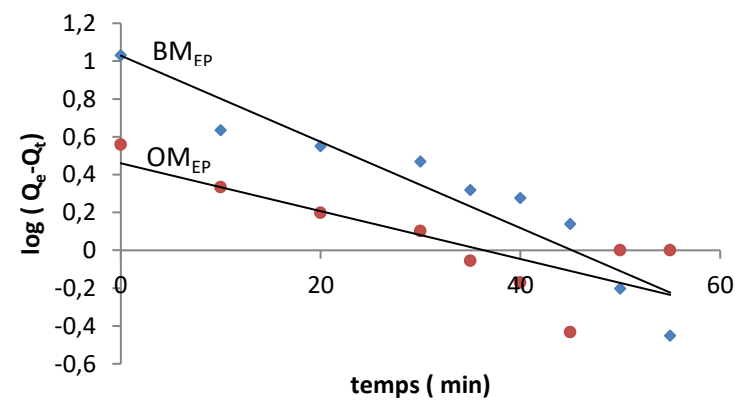
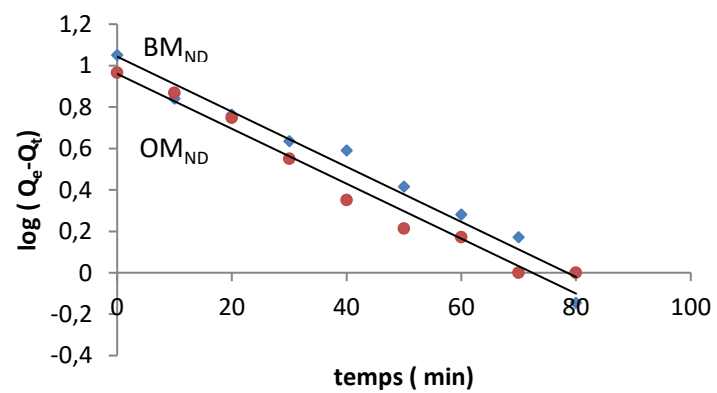
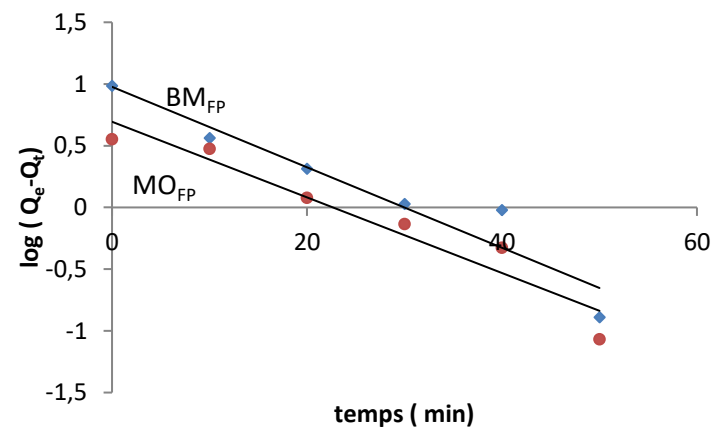
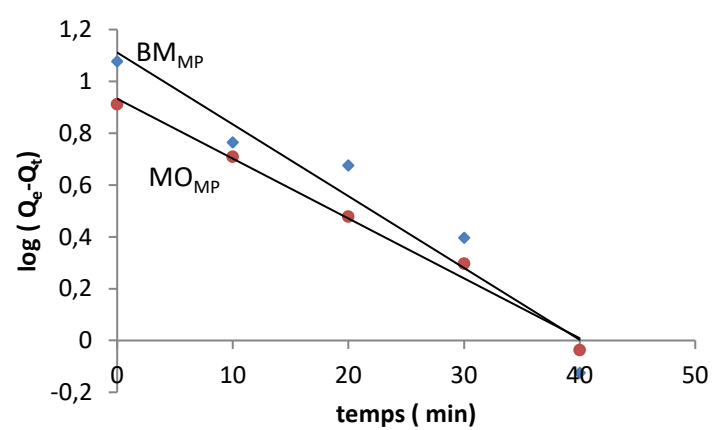


Figure 41 Modèles pseudo-premier-ordre de l'adsorption du BM et OM sur MP, FP, ND et EP en système binaire

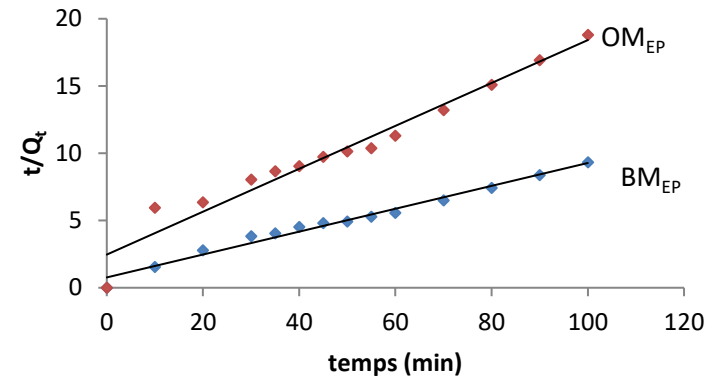
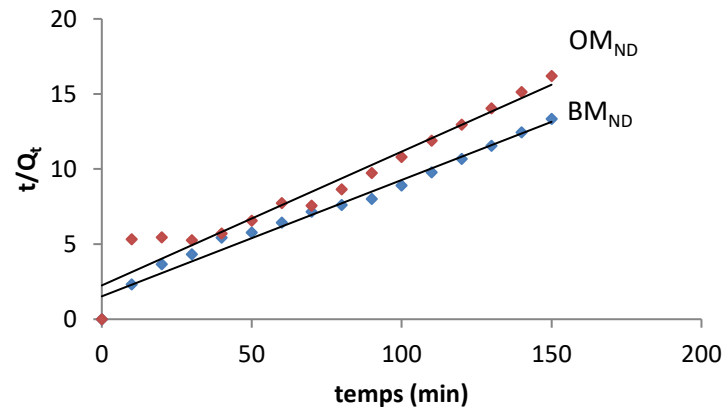
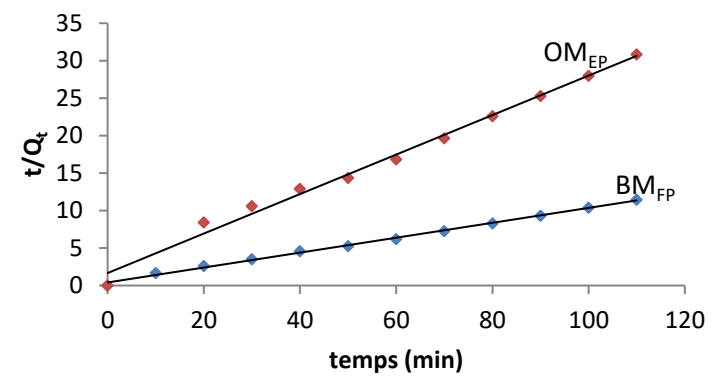
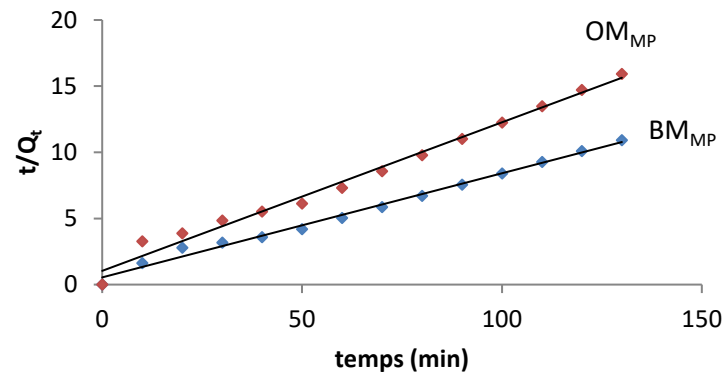


Figure 42 Modèles du pseudo deuxième ordre de l'adsorption du BM et OM sur MP, FP, ND et EP en système binaire

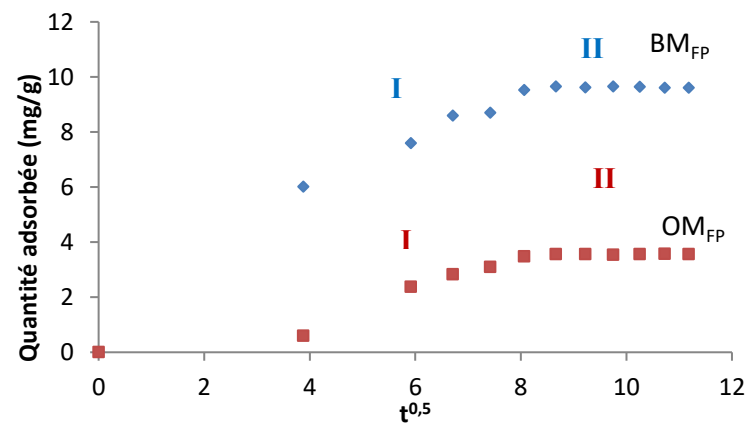
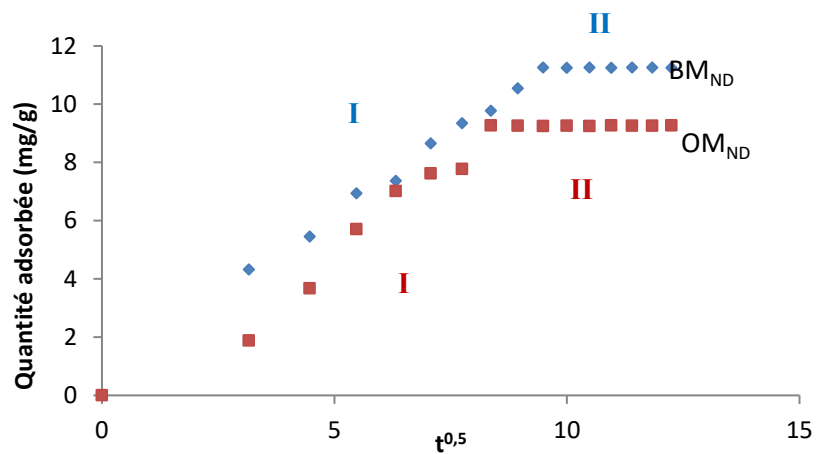
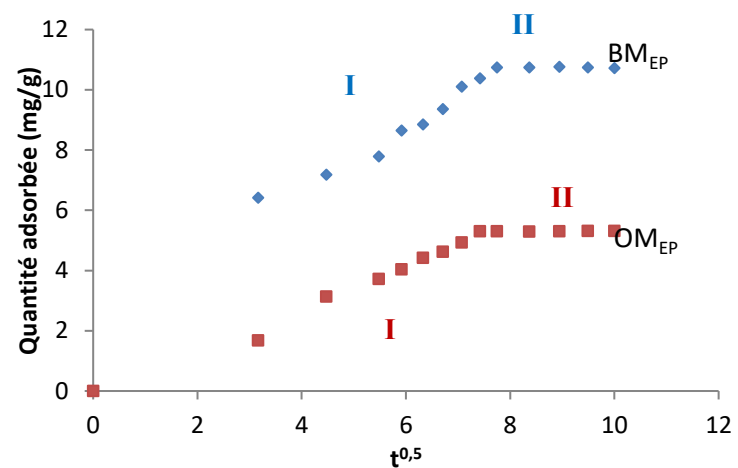
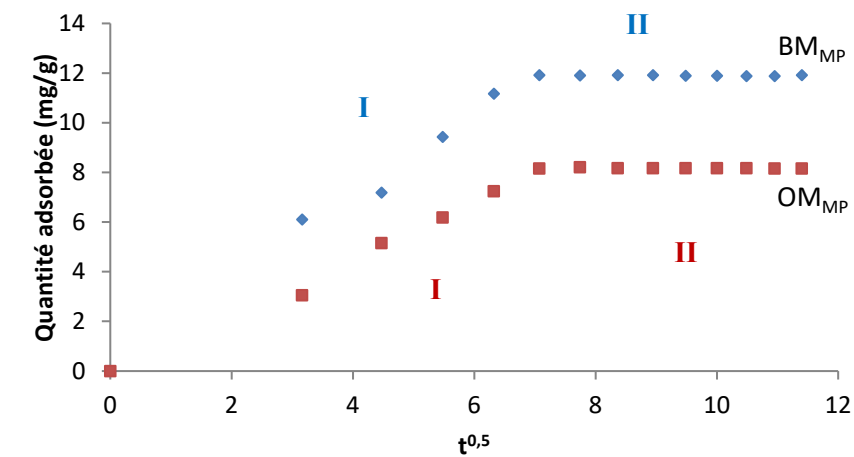


Figure 43 Modèles de diffusion intra particulaire de l'adsorption du BM et d'OM sur MP, FP, ND et EP en système binaire

Tableau 43 Constantes cinétiques d'adsorption du BM et OM sur les déchets de palmiers en système binaire

Modèles cinétique	ND		FP		EP		MP	
	BM/(BM+OM)	OM/(BM+OM)	BM/(BM+OM)	OM/(BM+OM)	BM/(BM+OM)	OM/(BM+OM)	BM/(BM+OM)	OM/(BM+OM)
Pseudo-premier ordre : $\text{Log } (Q_e - Q_t) = \log Q_e - K_1 \cdot t / 2,303$								
R²	0,98	0,98	0,99	0,95	0,98	0,96	0,99	0,99
Q_{exp} (mg/g)	11,25	9,25	9,65	3,78	10,74	5,29	11,91	8,16
Q_{cal} (mg/g)	11,05	9,79	9,48	4,94	10,69	3,78	12,92	11,91
K₁ (min⁻¹)	0,03	0,03	0,08	0,07	0,52	0,04	0,06	0,05
Pseudo Deuxième ordre : $t/Q_t = Q_e / K_2 + 1/Q_e$								
R²	0,97	0,95	0,92	0,85	0,90	0,94	0,94	0,98
Q_{exp} (mg/g)	11,25	9,25	9,65	3,78	10,74	5,29	11,91	8,16
Q_{cal} (mg/g)	33,51	0,45	9,43	0,92	1,30	0,41	0,647	0,96
K₁(g,mg⁻¹, min⁻¹)	-0,07	-338,23	0,34	38,61	25,95	305,07	86,24	46,97
Diffusion intra particulaire : $Q_t = K_{int} \cdot t^{1/2} + I$								
R²	0,94	0,88	0,86	0,89	0,89	0,92	0,20	0,83
K_{int} (mg.g⁻¹, min^{1/2})	0,92	0,82	0,81	0,36	1,03	0,58	0,95	0,69
I (mg/g)	1,43	0,78	1,99	0,03	2,03	0,42	3,01	1,67

Le tableau 43 présente les constantes des modèles cinétiques ainsi que les coefficients de corrélation et les quantités adsorbées à l'équilibre théorique (Q_{cal}) et expérimental (Q_{exp}) pour chaque colorant et adsorbant. Les coefficients de détermination du modèle pseudo-premier ordre ont des valeurs les plus proches de 1 pour tous les systèmes ($R^2_{ND; BM / (BM + OM)} = 0,98$; $R^2_{ND; OM / (BM + OM)} = 0,98$; $R^2_{FP; BM / (OM + OM)} = 0,99$; $R^2_{FP; OM / (OM + OM)} = 0,95$; $R^2_{EP; BM / (BM + OM)} = 0,98$; $R^2_{EP; OM / (BM + OM)} = 0,96$; $R^2_{MP; BM / (OM + OM)} = 0,99$ et $R^2_{MP; OM / (BM + OM)} = 0,99$), Cette conclusion est confirmée par la valeur des quantités adsorbées expérimentales et calculées qui sont très similaires ($Q_{cal} \text{ ND; BM/(BM+OM)}=11,05\text{mg/g}$; $Q_{exp} \text{ ND; BM/(BM+OM)}=11,25\text{mg/g}$); ($Q_{cal} \text{ ND; OM/(BM+OM)}= 9,79\text{mg/g}$; $Q_{exp} \text{ ND; OM/(BM+OM)}=9,25\text{mg/g}$); ($Q_{cal} \text{ FP; BM/(BM+OM)}=9,48\text{mg/g}$; $Q_{exp} \text{ FP; BM/(BM+OM)}=9,65 \text{ mg/g}$); ($Q_{cal} \text{ FP; OM/(BM+OM)}= 4,94 \text{ mg/g}$; $Q_{exp} \text{ FP; OM/(BM+OM)}= 3,78 \text{ mg/g}$); ($Q_{cal} \text{ EP; BM/(BM+OM)}=10,69 \text{ mg/g}$; $Q_{exp} \text{ EP; BM/(BM+OM)}=10,74 \text{ mg/g}$); ($Q_{cal} \text{ EP; OM/(BM+OM)}= 3,78 \text{ mg/g}$; $Q_{exp} \text{ EP; OM/(BM+OM)}= 5,29 \text{ mg/g}$) and ($Q_{cal} \text{ MP; BM/(BM+OM)}= 12,92 \text{ mg/g}$; $Q_{exp} \text{ MP; BM/(BM+OM)}= 11,91 \text{ mg/g}$); ($Q_{cal} \text{ MP; OM/(BM+OM)}= 11,91 \text{ mg/g}$; $Q_{exp} \text{ MP; OM/(BM+OM)}= 8,16 \text{ mg/g}$).

IV.2.2. Régime dynamique

Nous nous sommes basés sur les résultats des conditions opératoires d'optimisation (pH et masse de l'adsorbant) obtenus à partir de la méthodologie de surface de réponse pour les quatre supports (ND, FP, EP et MP) en régime statique pour comparer l'efficacité de l'adsorption des colorants en système binaire sur les quatre supports étudiés avec ceux obtenus en système dynamique.

IV.2.2.1. Modélisation des courbes de percé

La courbe de percée permet de corréler les données expérimentales avec des modèles mathématiques pour comprendre clairement les propriétés de surface, les mécanismes d'adsorption et le degré d'affinité de l'adsorbant utilisé (figure 44) (Demarchi et al., 2015).

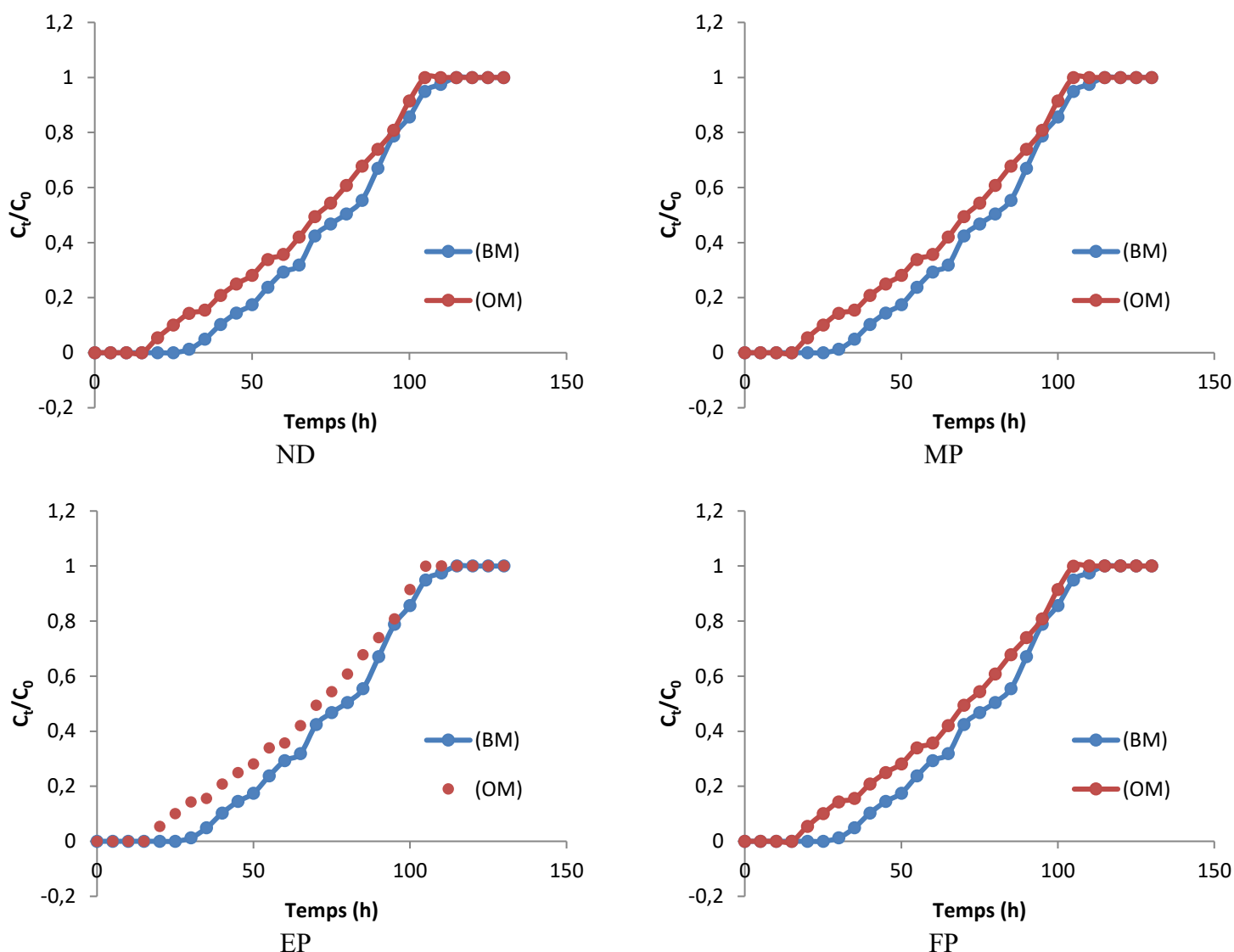


Figure 44 Adsorption cinétique du mélange de colorants (BM+OM) sur différents déchets de palmier dans le régime dynamique

Le tableau 41 présente les différentes constantes cinétiques des modèles mathématiques (Ghosh et al., 2015).

D'après le tableau 41 nous remarquons que tous les résultats expérimentaux sont bien alignés sur le modèle mathématique de Thomas et dont les coefficients de corrélation sont proches de 1. Aussi nous observons que les quantités adsorbées du BM et OM en régime dynamique sont similaires à celles obtenues en système statique pour les quatre supports (**MP** : Q_e (BM / BM + OM) (dynamique) = 18,14 mg / g ; Q_e (OM / BM + OM) (dynamique) = 9,83 mg / g ; Q_e (OM / BM + OM) (statique) = 11,91 mg / g et Q_e (OM / BM + OM) (statique) = 8,16 mg / g ; **ND** : Q_e (BM / BM + OM) (dynamique) = 17,29mg / g ; Q_e (OM / BM + OM) (dynamique) = 9,72 mg / g ; Q_e (OM / BM + OM) (statique) = 11,91 mg / g et Q_e (OM / BM + OM) (statique) = 8,16 mg / g ;

EP : Q_e (BM / BM + OM) (dynamique) = 16,46 mg / g; Q_e (OM / BM + OM) (dynamique) = 9,87 mg / g; Q_e (OM / BM + OM) (statique) = 11,91 mg / g et Q_e (OM / BM + OM) (statique) = 8,16 mg / g ;

FP : Q_e (BM / BM + OM) (dynamique) = 15,86 mg / g; Q_e (OM / BM + OM) (dynamique) = 9,05 mg / g; Q_e (OM / BM + OM) (statique) = 11,91 mg / g et Q_e (OM / BM + OM) (statique) = 8,16 mg / g).

Tableau 44 Constantes cinétiques de l'adsorption BM et OM en système binaire sur les déchets de palmier en régime dynamique

Modèle		Thomas			Yoon-Nelson model			Adams -Bohart		
Paramètres		R ²	K _{Th} (L.min ⁻¹ . mg ⁻¹)	q _{max} (mg.g ⁻¹)	R ²	K _{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R ²	K _{AB} (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	N ₀ (mg.L ⁻¹)
ND	BM	0,9213	3,96.10 ⁻³	17,28	0,7845	0,0313	106,31	0,832	1,41.10 ⁻³	8,2021
	OM	0,9652	2,65.10 ⁻³	9,72\$	0,8351	0,0211	105,69	0,8951	1,055.10 ⁻³	8,1864
MP	BM	0,9445	3,93.10 ⁻³	18,15	0,7985	0,0333	108,29	0,3002	1,18.10 ⁻³	8,1386
	OM	0,9158	3,67.10 ⁻³	9,83	0,9005	0,0236	107,86	0,7985	1,665.10 ⁻³	8,3158
EP	BM	0,8236	4,38.10 ⁻³	16,46	0,8308	0,0253	104,55	0,8308	1,265.10 ⁻³	8,0697
	OM	0,9315	2,905.10 ⁻³	9,87	0,36	-0,0093	103,09	0,8844	9,7.10 ⁻⁴	8,0233
FP	BM	0,7929	4,515.10 ⁻³	15,867	0,36	-0,0093	103,45	0,8149	1,19.10 ⁻³	7,9204
	OM	0,9582	2,64.10 ⁻³	9,05	0,8149	0,0238	102,45	0,8841	6,7.10 ⁻⁴	11,5972

IV.3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec différentes concentrations initiales. Les quantités adsorbées de chaque colorant à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre de chaque colorant ont été établis dans les figures 45, 46, 47 et 48. Les résultats expérimentaux obtenus ont été analysés avec les équations des modèles des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Radushkevich. Les constantes caractérisant chacun des systèmes ont été déterminées et présentées dans le tableau 45.

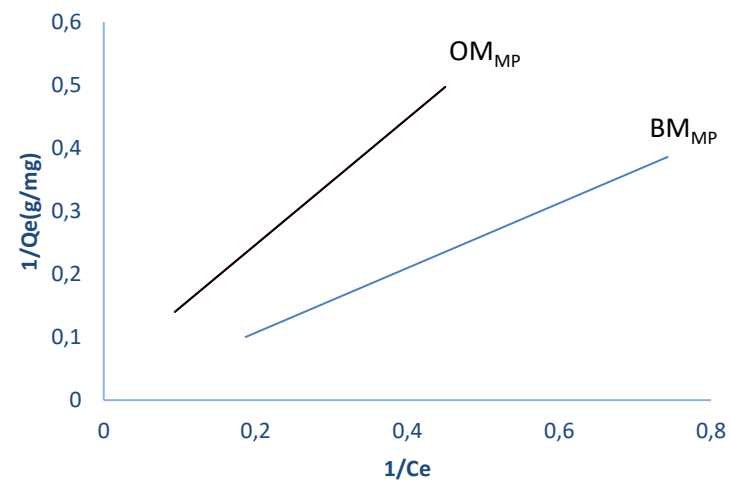
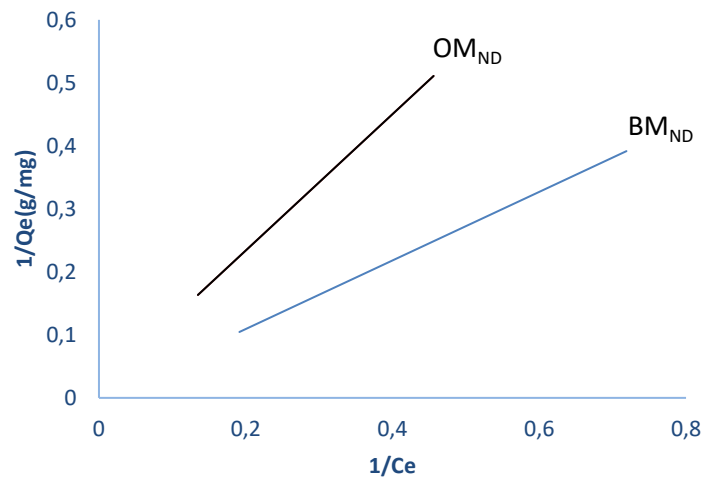
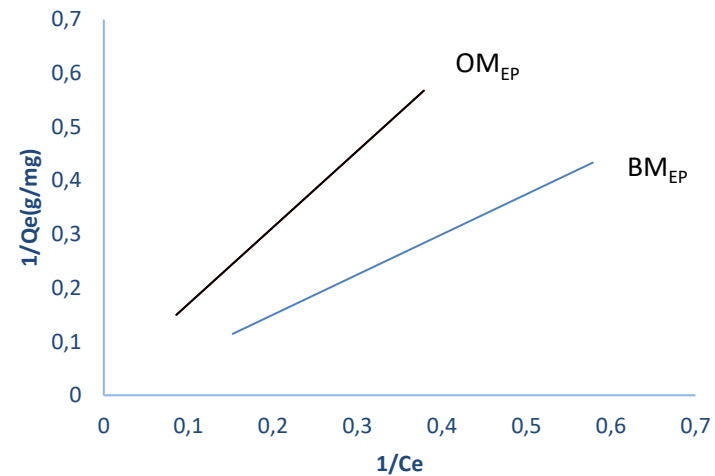
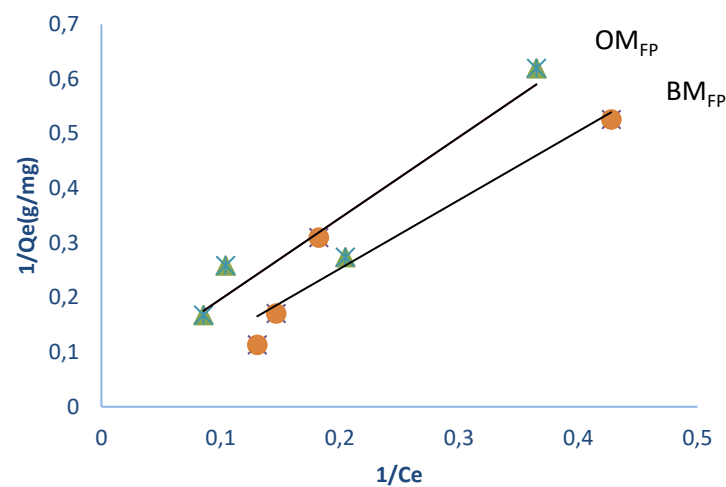


Figure 45 Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du BM et OM sur les différentes biomasses de palmiers étudiés

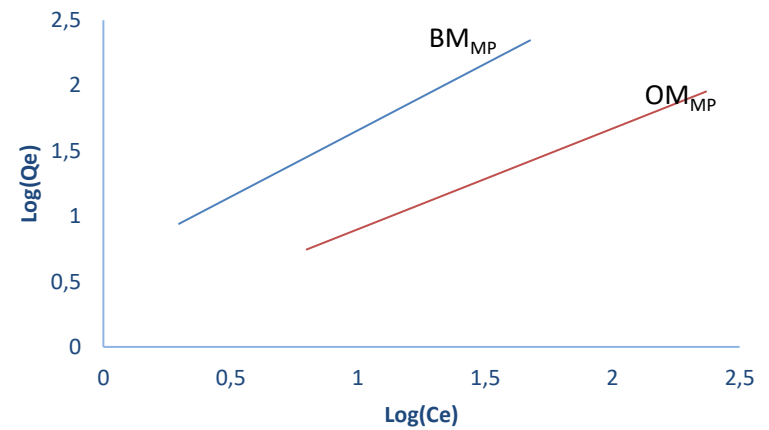
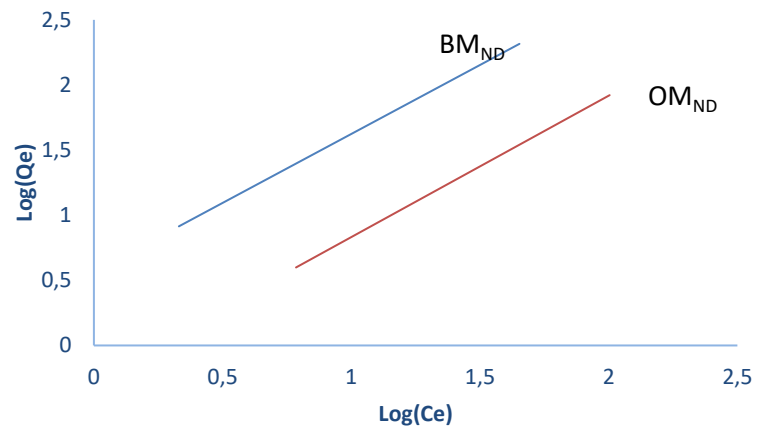
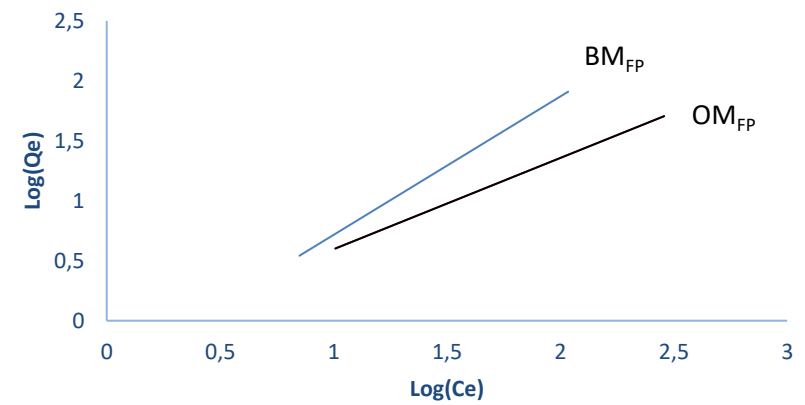
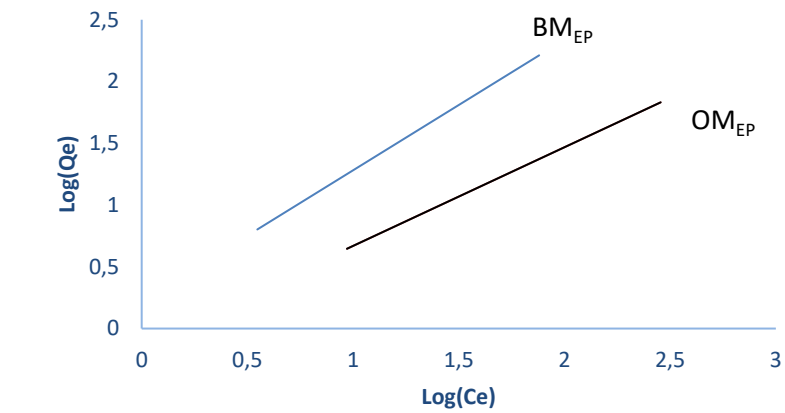


Figure 46 Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du BM et OM sur les différentes biomasses de palmiers étudiés

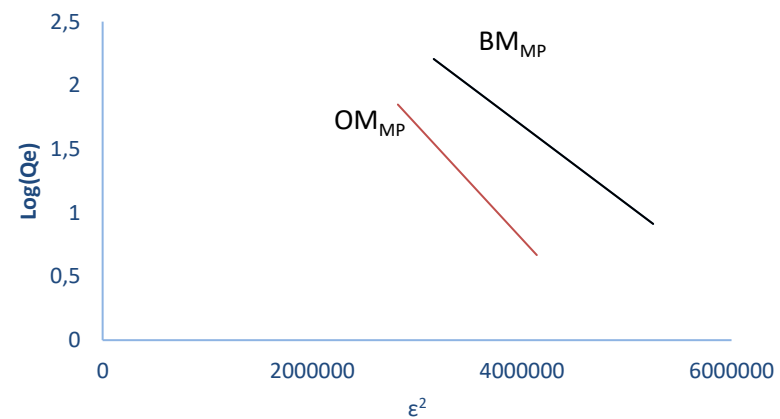
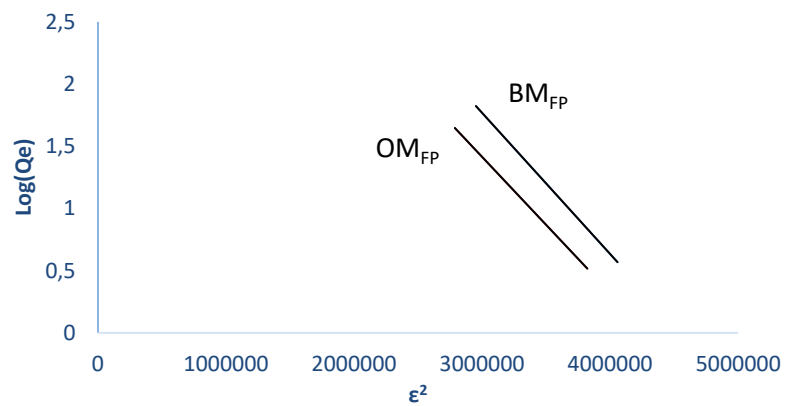
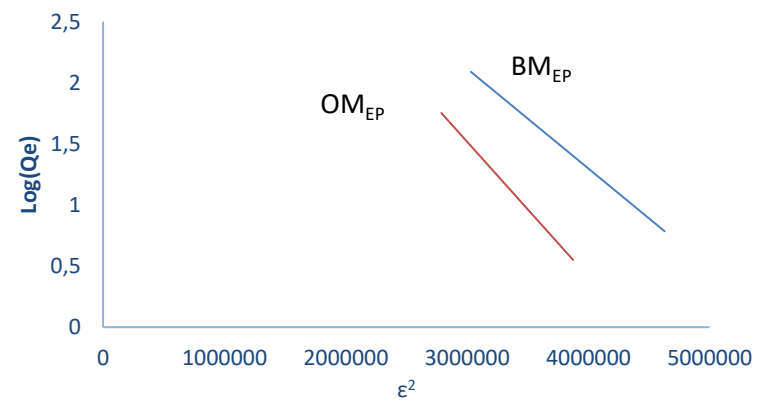
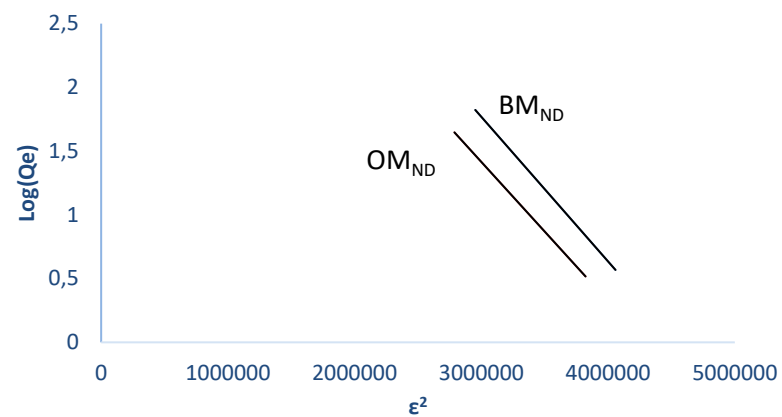


Figure 47 : Isothermes de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du BM et OM sur les différentes biomasses de palmiers étudiés

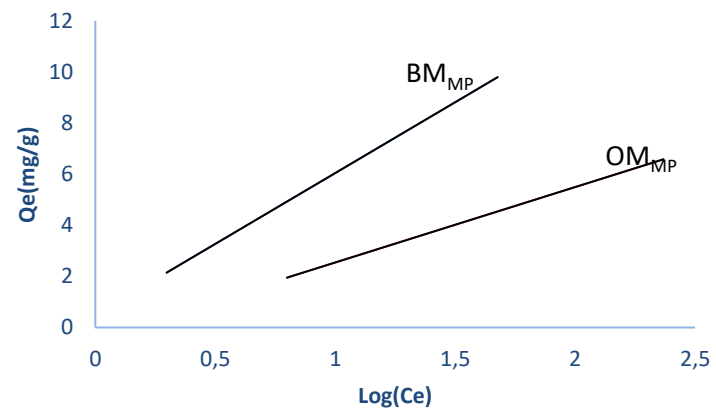
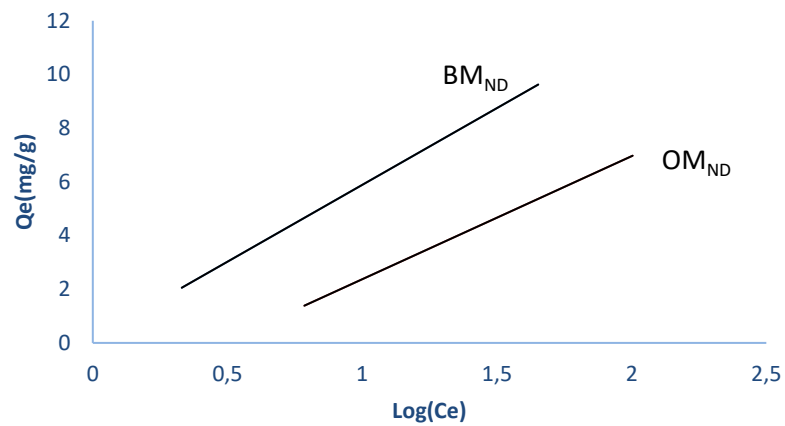
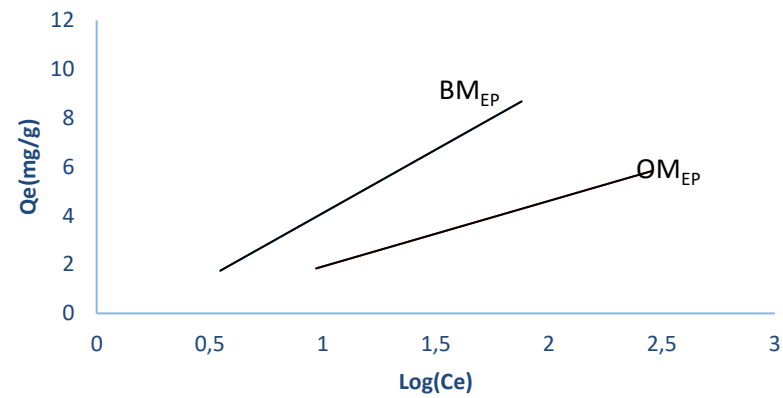
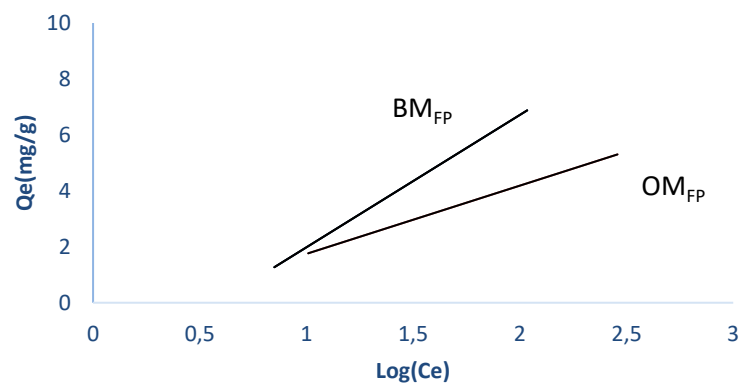


Figure 48 Isothermes de Temkin pour l'adsorption du BM et OM sur les différentes biomasses de palmiers étudiés

Le tableau 45 regroupe les constantes de chaque isotherme ainsi que leurs coefficients de détermination. En comparant les coefficients de corrélation nous pouvons constater que le modèle de Langmuir décrit les systèmes étudiés ($R^2_{ND;BM/(BM+OM)} = 0,93$; $R^2_{ND;OM/(BM+OM)} = 0,90$; $R^2_{FP;BM/(BM+OM)} = 0,91$; $R^2_{FP;OM/(BM+OM)} = 0,91$; $R^2_{EP;BM/(BM+OM)} = 0,99$; $R^2_{EP;OM/(OM+OM)} = 0,95$; $R^2_{MP;BM/(BM+OM)} = 0,99$ et $R^2_{MPOM/(BM+OM)} = 0,94$). Aussi nous remarquons que les facteurs de séparation (RL) sont supérieurs à zéro pour tous les systèmes étudiés indiquant que l'adsorption du BM et OM en système binaire est favorable. Les informations obtenues à partir du modèle d'isotherme de Dubinin-Radushkevich permettent de déterminer le type d'adsorption. L'énergie libre moyenne (E) à calculer à partir du modèle (Dubinin-Radushkevich) ($E \gg 16 \text{ KJ. mol}^{-1}$) indique une adsorption chimique pour tous les systèmes étudiés (Lekene Ngouateu et al., 2015 ; Gupta & Saleh 2013).

Tableau 45 Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption du BM et OM sur les différentes biomasses de palmiers en système binaire

Constants	Adsorbant/adsorbat							
	ND _{BM/} (BM+OM)	ND _{OM/} (BM+OM)	FP _{BM/} (BM+OM)	FP _{OM/} (BM+OM)	EP _{BM/} (BM+OM)	EP _{OM/} (BM+OM)	MP _{BM/} (BM+OM)	MP _{OM/} (BM+OM)
Langmuir $1/Q_e = 1/Q_m + 1/C_e * Q_m * K_L$								
Q_m (mg.g⁻¹)	250	57,47	83,33	20,62	90	36,50	243,90	21,60
K_L (L.mg⁻¹)	7,35.10 ⁻⁴	0,02	9,5.10 ⁻⁴	0,033	2,67.10 ⁻³	0,02	7,98.10 ⁻³	0,05
R²	0,93	0,90	0,91	0,91	0,99	0,95	0,99	0,94
Freundlich Log Q_e = Log K_f + 1/n_f Log C_e								
1/n_f	1,06	1,09	1,15	0,76	1,06	0,80	0,77	1,69
K_f (mg⁽¹⁻ⁿ⁾Lⁿ.g⁻¹)	1,76	0,78	0,96	0,85	1,22	0,90	1,139	1,45
R²	0,89	0,85	0,85	0,86	0,98	0,92	0,97	0,90
Dubinin-Radushkevich : Ln Q_e = Ln Q_m - β,ε²								
E (KJ/mol)	288,67	707,11	707,11	707,11	250	707,11	745,36	745,36
q_s (mg/g)	69,50	127,36	176,25	109,07	96,31	126,56	265,74	78,29
β (KJ²/mol²)	6,10 ⁻⁶	1,10 ⁻⁶	1,10 ⁻⁶	1,10 ⁻⁶	8,10 ⁻⁶	1,10 ⁻⁶	9,10 ⁻⁷	9,10 ⁻⁷
R²	0,84	0,76	0,76	0,90	0,92	0,98	0,96	0,99
Temkin $q_e = B_T Ln K_T + B_T Ln C_e$								
B_T (J/mol)	7,4482	13,584	7,4022	3,5503	6,9856	2,4414	3,1039	1,3571
K_T (L/g)	0,3093	0,2475	0,5259	0,2467	0,3685	0,2330	1,3510	2,6353
b_T (J/mol K)	332,8804	182,5206	334,9491	698,3523	354,9244	1015,5484	798,7886	1826,9545
R²	0,6463	0,973	0,7957	0,9381	0,9922	0,7983	0,9903	0,9681

IV.4. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du BM et OM sur les déchets de palmier en système binaire sont indiqués dans le tableau 46.

Tableau 46 Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du BM et OM en système binaire pour les supports étudiés

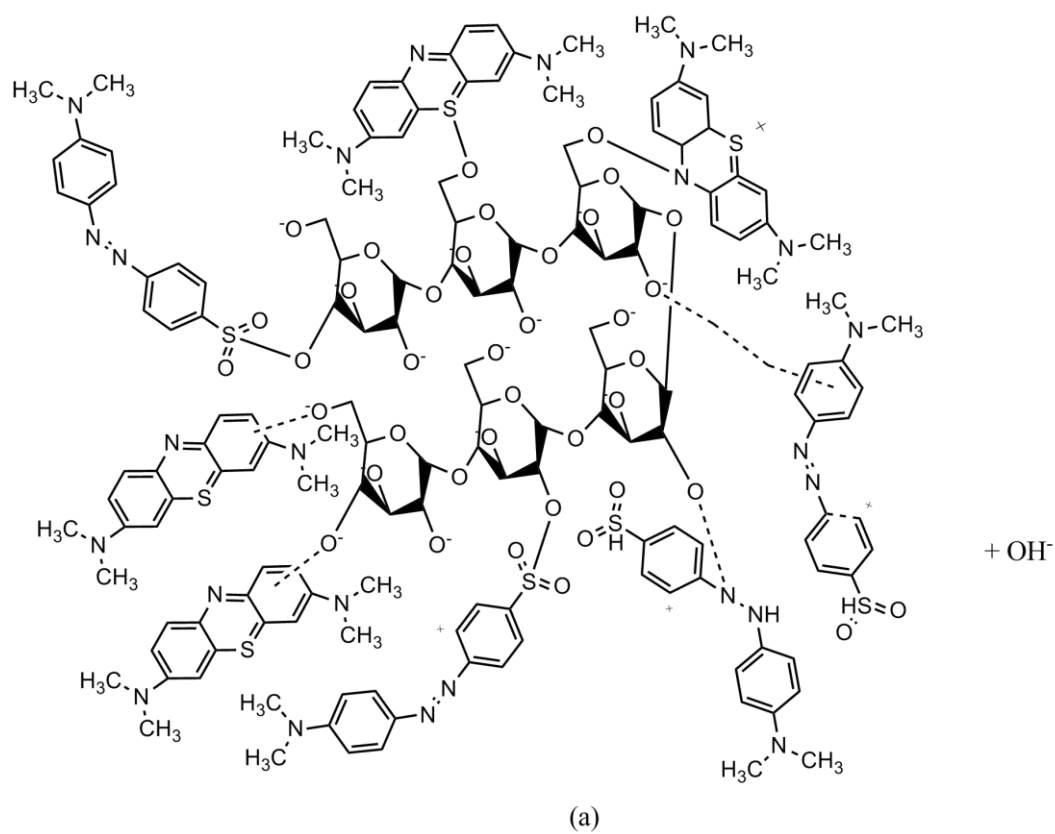
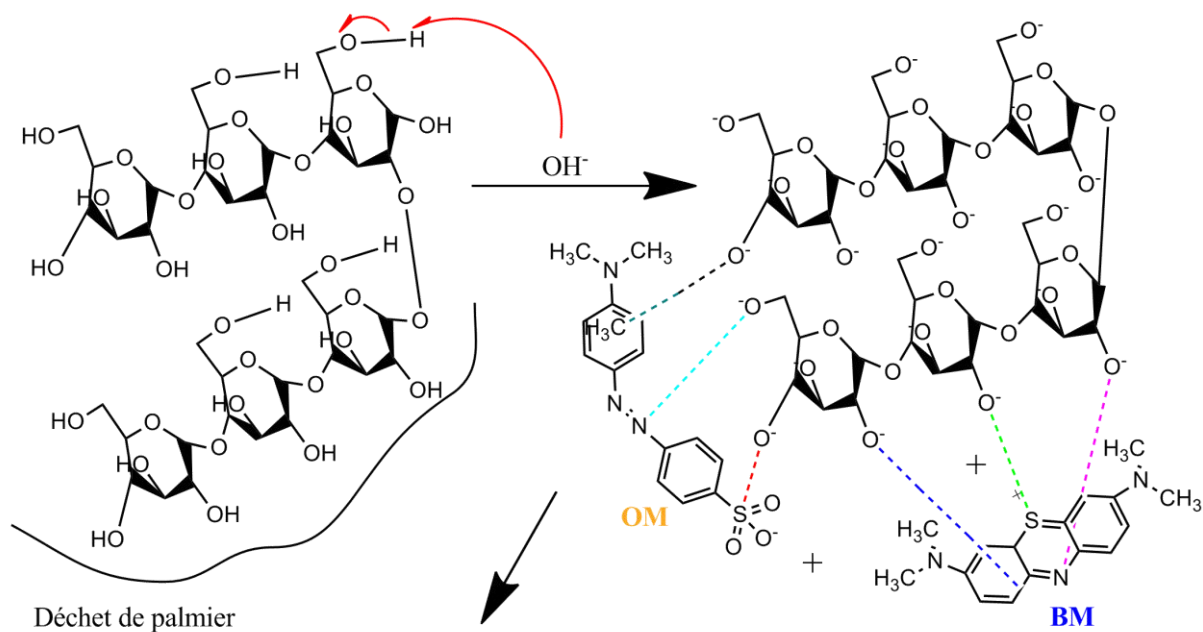
Adsorbant/Adsorbat	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)		
			313	333	353
ND (BM/BM+OM)	-18656,768	-52,8519	-2209,61905	-841,40728	-121,4508376
ND (OM/BM+OM)	-26142,272	-81,7672	-335,027913	-603,222764	-2993,7563
EP (BM/BM+OM)	-12946,752	-38,2453	-908,606911	-362,751377	-639,46690
EP (OM/BM+OM)	-85488,256	-279,3107	-1746,59265	7955,90569	-12867,2469
FP (BM/BM+OM)	-21126,976	-64,0065	-909,040933	-229,107087	-1701,23335
FP (OM/BM+OM)	-9221,0625	-55,0712	-1762,58628	-11829,5132	-2871,2365
MP (BM/BM+OM)	-22253,504	-61,7086	-2755,00962	-2119,6472	-236,763376
MP (OM/BM+OM)	-19235,008	-59,9514	-389,839269	-547,85802	-2029,99786

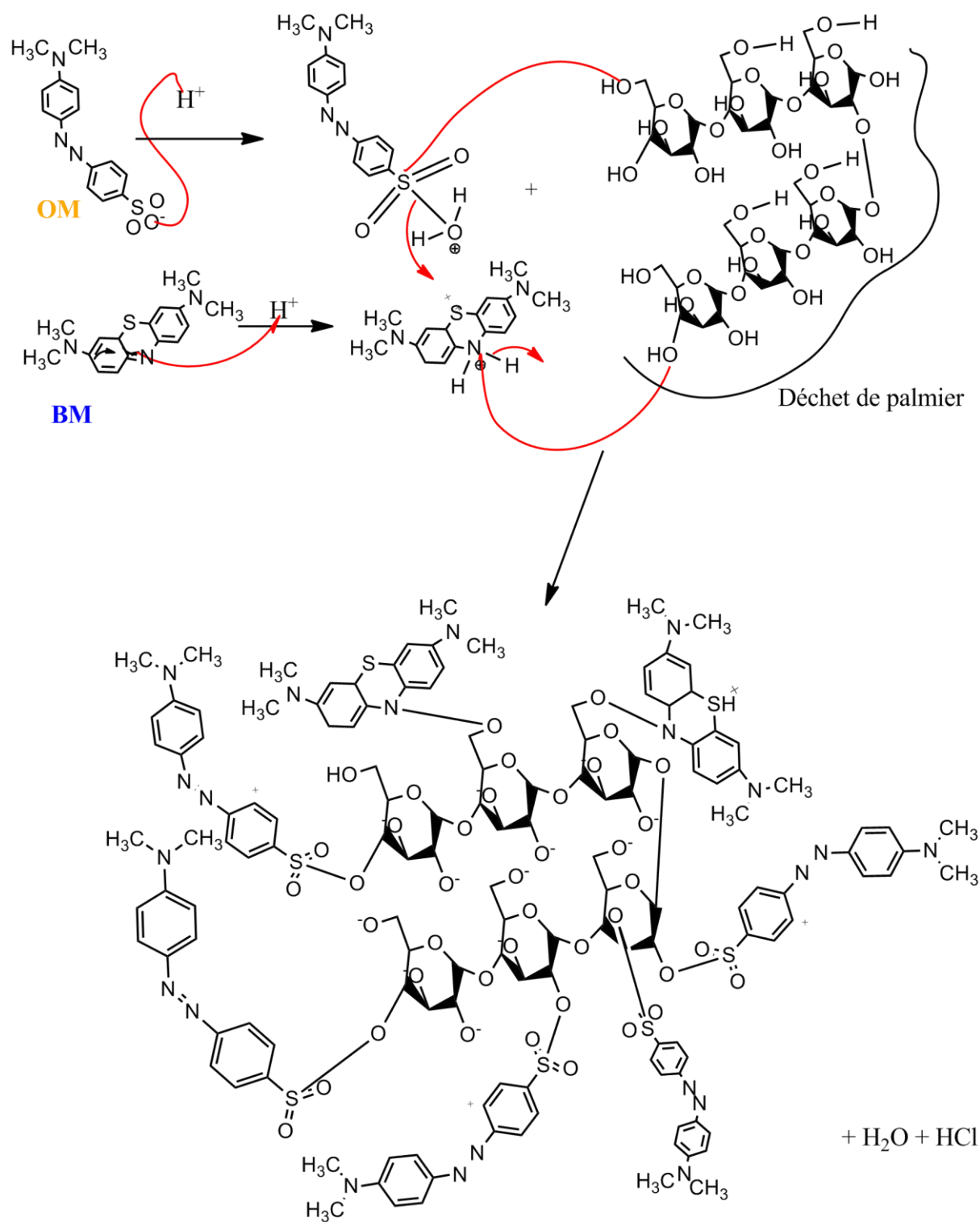
Nous observons les valeurs négatives de ΔG à toutes les températures étudiées (tableau 46). Cela confirme la nature spontanée du processus d'adsorption pour tous les systèmes étudiés. Les valeurs de ΔG suggèrent un processus de physisorption car les valeurs de ΔG° pour les valeurs négatives de ΔH confirment la nature exothermique du processus. Les valeurs négatives de ΔS indiquent que l'ordre de distribution des molécules des adsorbats augmente par rapport à celui dans la solution et aucun changement ne se produit lors de ces adsorptions (El fakir., 2015).

IV.5. Mécanisme d'Adsorption

La surface des déchets de palmier (DP) est constituée des groupements protonés qui sont principalement des groupes carboxyliques ($-\text{CO}-\text{OH}_2^+$) et phénolique ($-\text{OH}_2^+$) (Azoulay et al., 2020). Dans une gamme du pH acide inférieur au pH_{pzc} , les groupements fonctionnels de la surface de l'adsorbant DP seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution. Le support sera par conséquent attracteur d'adsorbat chargé négativement. Ce qui indique que dans la gamme du pH entre 2 et 5, la surface du MP sera chargée positivement (Azoulay et al., 2021). Par contre dans une gamme de pH basique, la surface du DP sera entourée par des ions hydroxyle OH^- de la solution favorisant l'adsorption des espèces chargées positivement. Tandis qu'au milieu neutre, nous aurons une présence équivalente entre les ions H^+ et OH^- ce qui favorise l'adsorption à la fois des molécules cationiques et anioniques (Colak et al., 2009). Sauf que le pourcentage de l'adsorption varie selon chaque molécule et selon le temps

nécessaire pour le processus de fixation sur les déchets de palmier (DP). Dépendant du nombre de liaison nécessaire ainsi que leurs nature (chimique, physique, électrostatique) (**Hameed., 2010**). Dans notre cas en présence des deux colorants BM et OM on a une compétitivité d'adsorption entre les molécules cationiques (BM) et anioniques (OM) et dont le rendement d'élimination varie selon le pH de la solution (acide, neutre et basique). Ce qui est bien illustré dans le profileur de prévision (figure 38). Nous observons d'après le profileur que dans les basses valeurs du pH le rendement d'adsorption du OM est plus favorisé que celui du BM donc les sites seront plus occupés par BM. Ce qui est dû à la protonation des groupements fonctionnels. Pourtant dans des grandes valeurs du pH, la surface du DP sera chargée négativement favorisant l'adsorption du BM chargé positivement ($-S^+$). Les groupes déprotonés du DP sont principalement des groupes carboxyliques ($-COO^-$), phénolique ($-O^-$) ce qui explique l'augmentation de la capacité d'élimination du BM, car l'adsorbant est chargé négativement et les molécules de colorant sont positivement chargées (figure 49). Le DP peut également interagir avec les molécules du BM par liaison hydrogène (**Azoulay et al., 2021**).





(b)

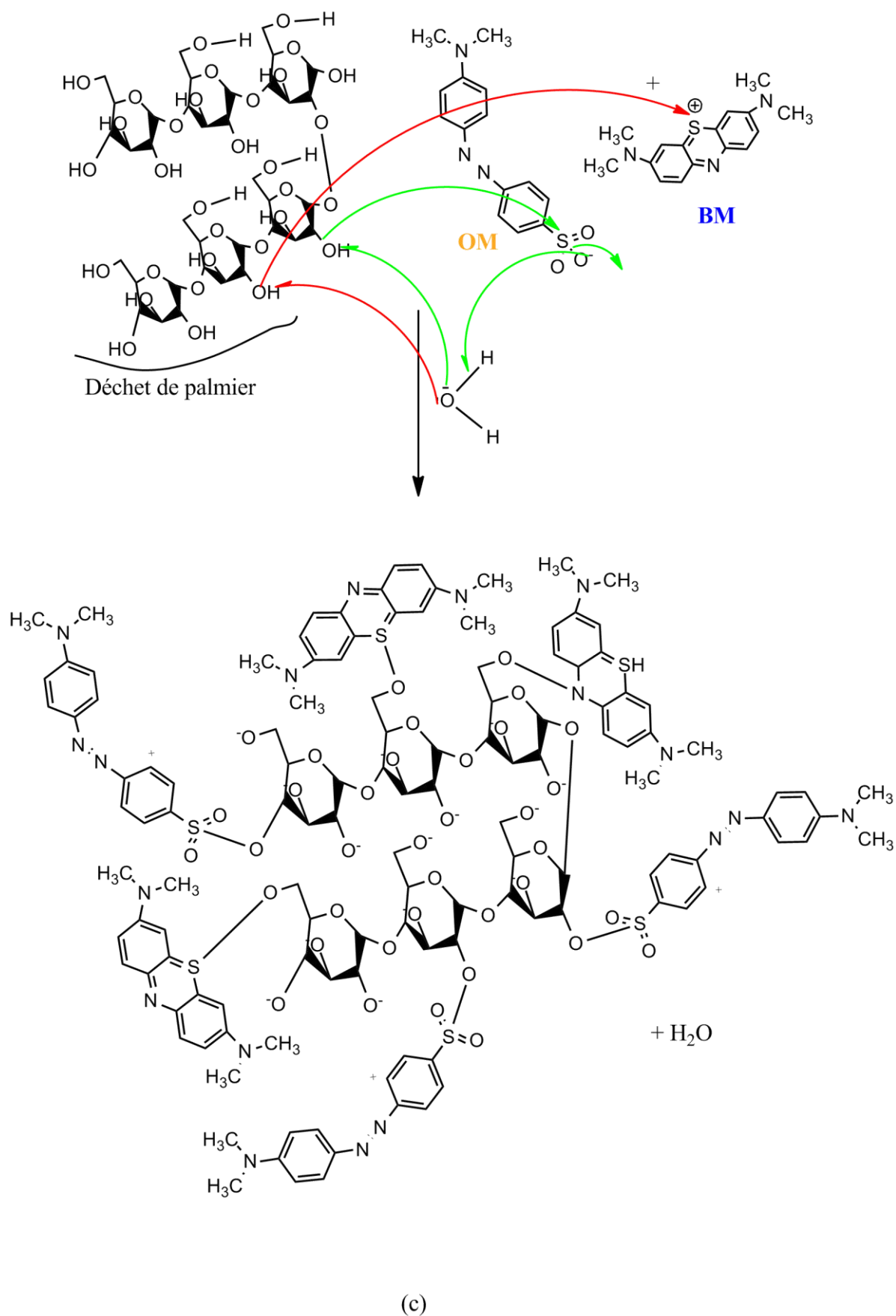


Figure 49 Mécanismes d'adsorption du mélange du bleu de méthylène et de l'orange de méthyl sur les déchets de palmier en solution basique(a), acide (b) et neutre(c)

V. Application : Réutilisation des eaux usées traitées par déchet de palmier

V.1. Description de l'industrie

L'industrie textile, objet de notre étude, est une moyenne entreprise située dans la région du grand Casablanca. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons présenter les différentes informations techniques de la STEP de l'industrie incluant le débit, le volume d'eau consommée, source d'eau utilisée et les prix unitaires correspondant.

V.1.1. Volume d'eau déchargé par l'industrie annuellement

En se basant sur le fait que :

- Le débit de décharge au niveau de la STEP est maximum de $11\text{m}^3/\text{h}$,
- La durée de fonctionnement des unités de production de l'industrie est de 12 heures par jours

On peut estimer le volume d'eau consommé par l'industrie annuellement de la façon suivante :

$$11\text{m}^3/\text{h} * 12\text{h} = 132\text{ m}^3/\text{jours}; \text{ soit } 47520\text{ m}^3/\text{an}$$

V.1.2. Source et prix unitaire d'eau utilisée

Sachant que le fournisseur d'eau pour l'industrie étudiée est Lydec : le tableau suivant présente les tarifs unitaires relatifs à la consommation industrielle. Par conséquent, la charge de la société relative à la consommation d'eau est de 783129,6 Dhs /an.

Eau (TVA 7% en sus) - Casablanca et Mohammedia				
Activités commerciales et professionnelles				
Mode de facturation	Consommation mensuelle en m ³	Tranche		Tarif en DH HT TVA en sus de 7%
Facturation sélective	Conso ≤ 35	Tranche 1	de 1 à 35 m ³	11,24
	Conso > 35	Tranche 2	de 1 m ³ à conso totale	16,48
Redevance fixe				8,00

Figure 50 Tarifs en DH des activités commerciales et professionnelles de la région Casablanca et Mohammedia

V.2. Etude pratique

V.2.1. Application: Réutilisation des eaux de décharges textiles

Le but de cette étude est de déterminer l'efficacité de déchets de palmiers comme adsorbant alternatif pour le traitement de finition des eaux de décharge textile en vue de les réutiliser dans l'arrosage d'espace vert et dans les tours de refroidissement afin de minimiser la consommation d'eau dans les entreprises de textile. La qualité des eaux usées textiles avant et après le traitement de finition ainsi que les normes des eaux d'arrosage et de refroidissement seront discutées.

Les caractéristiques des eaux usées après le traitement de STEP, eaux usées après le traitement d'adsorption, limite légale de décharge, limite Standard de réutilisation, dans les tours de refroidissement ainsi que les normes de la qualité de l'eau d'arrosage sont regroupées dans le tableau 47.

Tableau 47 Valeurs des paramètres physicochimiques des eaux de décharge ainsi que les normes d'eaux d'arrosage, de tour de refroidissement et la limite de décharge

Paramètres	EUAT de STEP	EUAT par d'adsorption	Décharge légale limite (MEME, 2014)	Réutilisation Standard (EPD., 2012)	VLECTR conformément à la norme VDI 3803 (Norme VDI 3803, 2019)	Normes des eaux destinées à l'arrosage d'espace vert (MEME, 2014)	Taux de l'élimination (%)
Température (°C)	29	29	40	-	-	35	-
pH	8,2	7,8	6-9	6,5–8,5	7 à 8,5	6,5-8,4	-
DCO (mgO ₂ /L)	76	55	80	60	-	-	44,7
DBO5 (mgO ₂ /L)	17	8,9	20	10	-	-	59,4
Conductivité (mS/cm ⁻¹)	1,9	0,4	2,7	0,568	3	12	84,2
Alcalinité (CaCO ₃) (mg/L)	63	46	-	-	30-80		42,9
Salinité totale (mg/L)	1563	986	-	-	< 1800	7680	36,9
MES (mg/L)	35	1,5	50	4	-		95,7
Sulfate (SO ₄ ²⁻) (mg/L)	230	198	None	250	< 600	250	13,9
Chlorure (Cl ⁻) (mg/L)	120	100	600	250	< 250	-	16,7
Phosphore (P) (mg/L)	3,4	2,7	15	-	1-4	-	20,6
Fluor (F) (mg/L)	0,7	0,003	7	-	-	1	99,6
Cuivre (Cu) (mg/L)	0,09	0,08	0,5	-	-	0,2	11,1
Fer (Fe) (mg/L)	0,3	0,1	5	0,3	< 0,1	5	66,7
Zinc (Zn) (mg/L)	1,87	1,75	5	-	-	2	6,4
Cadmium (Cd) (mg/L)	0,02	0,0085	0,25	-	-	0,01	57,5
Plombe (Pb) (mg/L)	0,23	0,03	0,5	-	-	5	87,0
Nickel (Ni) (mg/L)	1,03	0,07	2	-	-	0,2	93,2
Chrome (Cr) (mg/L)	0,07	0,04	1	-	-	0,1	42,9
Arsenic (As) (mg/L)	0,009	0,004	0,1	-	-	0,1	55,5
Aluminium (Al) (mg/L)	1,87	0,007	5	-	-	5	99,6
Sélénium (Se) (mg/L)	0,3	0,004	0,01	-	-	0,02	98,6
Cyanures (Cn) (mg/L)	0,05	0,04	0,5	-	-	1	20

(-) : pas de valeur limite

D'après le tableau 47, nous remarquons que la qualité de l'effluent traité au niveau de la STEP est conforme aux limites réglementaires de décharge car les valeurs des qualités d'eau traitée (STEP) sont au-dessous de la norme de décharge. Pourtant la qualité des effluents déchargés ne permet pas son réutilisation au niveau d'arrosage d'espaces verts et dans les tours de refroidissement car les valeurs des paramètres ne respectent pas les normes relatives pour ces applications.

Après l'application d'un traitement de finition par adsorption sur les déchets de palmiers nous avons remarqué qu'il y a une réduction du pourcentage de DCO, DBO, conductivité, alcalinité (CaCO_3), salinité totale, MES, sulfate (SO_4^{2-}), chlorure (Cl^-), phosphore (P), fluor (F), cuivre (Cu), fer (Fe), zinc (Zn), cadmium (Cd), plomb (Pb), nickel (Ni), chrome (Cr), arsenic (As), aluminium (Al), sélénium (Se) et cyanures (CN) respectivement de 44,7%, 59,4 %, 84,2 %, 42,9 %, 36,9 %, 95,7 %, 13,9 %, 16,7 %, 20,6 %, 99,6 %, 11,1 %, 66,7 %, 06,4 %, 57,5 %, 87%, 93,2 %, 42,9 %, 55,5 %, 99,6 %, 98,6 % et 20% avec une température et pH inférieure à celles de la limite de réutilisation.

Aussi, nous remarquons que les nouvelles valeurs de différents paramètres physicochimiques sont au-dessous de la limite d'arrosage et de refroidissement ce qui montre l'efficacité de déchets de palmiers autant qu'alternatif moins coûteux pour les traitements de finition des eaux de rejet textile dans le cadre du recyclage et réutilisation de l'eau dans l'arrosage et dans les tours de refroidissement.

Par conséquent, cette application de déchets de palmier garantit la protection de l'environnement avec double intérêt: premier intérêt est la réutilisation d'eaux usées traitées pour l'arrosage d'espaces verts ou bien pour la tour de refroidissement dans l'industrie vis-à-vis de la préservation de la ressource en eau, notamment en cas des conditions climatiques défavorables (période de sécheresse prolongée) ou dans des zones de faible disponibilité des ressources en eau. Deuxième intérêt est la réutilisation et le recyclage des matériaux gaspillés sur place peuvent contribuer à réduire le coût de matières premières et d'élimination.

V.2.2. Régénération de la colonne du traitement

La régénération de la colonne a été effectuée avec de l'éthanol-eau (v : v/ 50 :50) avec un débit de 3ml/min pendant 2 min. Les résultats du tableau 48 montrent les résultats des différents paramètres physicochimiques de l'eau traitée dans les différents cycles de régénération du mélange de déchet de palmier. En comparant les valeurs des différents paramètres physicochimiques de l'eau traitée dans les différents cycles de régénération ainsi que les normes de réutilisation fixées, nous pouvons remarquer que le filtre à base des déchet de palmier reste efficace pour le traitement des eaux usées destinées pour être réutilisé dans l'arrosage des espaces verts ainsi que comme source d'eau de processus avec 3 cycles de régénération.

Tableau 48 Cycles de régénération de la colonne par le solvant Ethanol-eau

Paramètres	EUAT de STEP	EUAT d'adsorption					Décharge légale limite (MEME, 2014)	Réutilisation Standard (EPD., 2012)	VLECTR conformément à la norme VDI 3803 (Norme VDI 3803, 2019)	Normes des eaux destinées à l'arrosage d'espace vert (MEME, 2014)	Taux de l'élimination (%)				
		Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 5					Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 5
Température (°C)	29	28	25	27	26	26	40	-	-	35	-	-	-	-	-
pH	8,2	7,8	7,7	7,7	7,6	7,7	6-9	6,5-8,5	7 à 8,5	6,5-8,4	-	-	-	-	-
DCO (mgO ₂ /L)	76	42	50	55	58	63	80	60	-	-	44,7	34,2	27,6	23,7	17,1
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	17	6,9	7,3	8,9	9,8	11,7	20	10	-	-	59,4	57,1	47,7	42,3	31,2
Conductivité (mS/cm ⁻¹)	1,9	0,3	0,38	0,44	0,51	0,63	2,7	0,57	3	12	84,2	80,0	76,8	73,2	66,8
Alcalinité (CaCO ₃)	63	36	40	47	58	63	-	-	30-80		42,9	36,6	25,4	7,9	0
Salinité totale (mg/L)	1563	986	1176	1385	1456	1563	-	-	< 1800	7680	36,9	24,8	11,4	6,8	0
MES (mg/L)	35	1,5	1,9	2,4	3,8	5,3	50	4	-		95,7	94,6	93,1	89,1	84,9
Sulfate (SO ₄ ²⁻) (mg/L)	230	198	208	213	221	230	-	250	< 600	250	13,9	9,6	7,4	3,9	0
Chlorure (Cl ⁻) (mg/L)	120	100	109	117	120	120	600	250	< 250	-	16,7	9,2	2,5	0	0
Phosphore (P) (mg/L)	3,4	2,7	2,76	2,89	3,38	3,4	15	-	1-4	-	20,6	18,8	15,0	0,6	0
Fluor (F) (mg/L)	0,7	0,003	0,05	0,12	0,48	0,62	7	-	-	1	99,6	92,9	82,9	31,4	11,4
Cuivre (Cu) (mg/L)	0,09	0,08	0,084	0,087	0,087	0,087	0,5	-	-	0,2	11,1	6,7	3,3	3,3	3,3
Fer (Fe) (mg/L)	0,3	0,1	0,14	0,18	0,24	0,27	5	0,3	< 0,1	5	66,7	53,3	40,0	20	10
Zinc (Zn) (mg/L)	1,87	1,75	1,86	1,87	1,87	1,87	5	-	-	2	6,4	0,5	0	0	0
Cadmium (Cd)(mg/L)	0,02	0,0085	0,0088	0,009	0,016	0,018	0,25	-	-	0,01	57,5	56	55	20	10
Plombe (Pb) (mg/L)	0,23	0,03	0,09	0,12	0,23	0,23	0,5	-	-	5	87,0	60,9	47,8	0	0
Nickel (Ni) (mg/L)	1,03	0,07	0,08	0,13	0,69	1,03	2	-	-	0,2	93,2	92,2	87,4	33,0	0
Chrome (Cr) (mg/L)	0,07	0,04	0,045	0,052	0,061	0,07	1	-	-	0,1	42,9	35,7	25,7	12,9	0
Arsenic (As) (mg/L)	0,009	0,004	0,005	0,008	0,009	0,009	0,1	-	-	0,1	55,5	44,4	11,1	0	0
Aluminium (Al) (mg/L)	1,87	0,007	0,05	0,1	0,7	1,82	5	-	-	5	99,6	97,3	94,6	62,6	2,7
Sélénium (Se) (mg/L)	0,3	0,004	0,006	0,04	0,12	0,23	0,01	-	-	0,02	98,6	98	86,7	60	23,3
Cyanures (Cn) (mg/L)	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,5	-	-	1	20	0	0	0	0

V.3. Etude économique

V.3.1. Estimation du coût de la production d'un filtre à couche à base de déchet de palmier

➤ Charges directes et indirectes

Pour déterminer le coût estimé ou coût unitaire de notre adsorbant nous avons fixé l'ensemble des charges directes et indirectes, de la production. Les charges directes relatives à notre filtre sont celles qui proviennent du processus de fabrication d'adsorbants et filtres. Il s'agit des charges d'approvisionnement de déchets de palmier (les matières premières pour fabriquer l'adsorbant) et des charges de production notamment les frais de la location des machines de broyage ainsi que les frais de consommation d'électricité liés au fonctionnement de ces machines. En plus des frais de stockage des filtres à couche vide (Voir annexe pour les prix unitaire de chaque composant). Concernant **les charges indirectes** et qui ne se rapportent pas au processus de production ou de réalisation du filtre adsorbant, mais participent au fonctionnement de l'entreprise. Il s'agit des frais généraux particulièrement que le loyer.

➤ Fixation du prix de vente

Le coût de revient permet de déterminer le niveau minimal de fixation du prix de vente qui devra intégrer plusieurs éléments tels que la marge du montant qui permettra de dégager des bénéfices de la vente du filtre ainsi plus les objectifs de bénéfice net que nous voudrions réaliser (tableau 49).

Tableau 49 Charges directes et indirectes et le prix de revient du filtre à base de déchets de palmier

Matériels	Prix (Dhs)/ pour 100 kg d'adsorbant
Déchet de palmier	Gratuit
Prix Broyage	100
Prix de transport de déchets	100
Prix de stockage	5
Locale	25
Prix de revient	200
Filtre à couche vide	60
Totale	490

V.3.2. Estimation du coût de maintenance et régénération

L'estimation du coût de maintenance du filtre à couche à base de déchets de palmier correspond au coût de régénération de notre adsorbant. D'après l'étude expérimentale nous avons trouvé

que le mélange de déchet de palmier est régénérable avec 3 cycles. Donc la charge de la régénération dépend principalement du coût et du volume nécessaire du régénérant utilisé qui est l'éthanol-eau.

Tableau 50 Coût de régénération pour un filtre de 100 kg d'adsorbant

Volume d'éthanol-eau nécessaire (v:v /20 :80) (dm³)	34,48
Temps total de régénération (min)	2,5
Débit de régénération (dm³/min)	14
Prix d'éthanol-eau (Dhs)	61

D'après le tableau 50 nous remarquons que le coût de régénération est égal à 61 dhs qui constituent un prix convenable pour la régénération d'un filtre à 100kg d'adsorbant sans consommation énergétique comme pour le cas des filtres à base des adsorbants usuels.

Donc le prix de filtre à couche à base de déchet de palmier est de 551Dhs (incluant le prix du filtre 490 Dhs et le prix de régénération 61 Dhs) permettant de traiter 661,2 m³ (consommation correspondante à 5 jours de production industrielle) ; Soit 40223 Dhs/an.

V.3.3. Estimation du coût d'eau utilisés dans différents usages

L'objectif de notre étude est l'utilisation d'eau traitée par le filtre à base de déchet de palmier dans les tours de refroidissement et dans l'arrosage des espaces verts. Par conséquent dans le but de tirer l'intérêt de cette application, nous avons effectué une étude de la consommation d'eau dans ces deux activités au sein d'une industrie textile pour voir combien nous pouvons économiser en réutilisant l'eau traitée par le filtre à base de déchet de palmier.

Tableau 51 Estimation du volume et prix d'eau consommée annuellement dans l'arrosage d'espace vert et dans le tour de refroidissement au sein d'une industrie textile

	Volume d'eau utilisé (m³/an)	Prix par REUT (DH)	Prix par l'eau potable (EP) (DH)
Industrie moyenne (avec un débit de 11m³/h)	47520	40223	783129.6
Arrosage des espaces verts	950	804.12	3558.2
Tour de refroidissement	10800	9141.6	177984

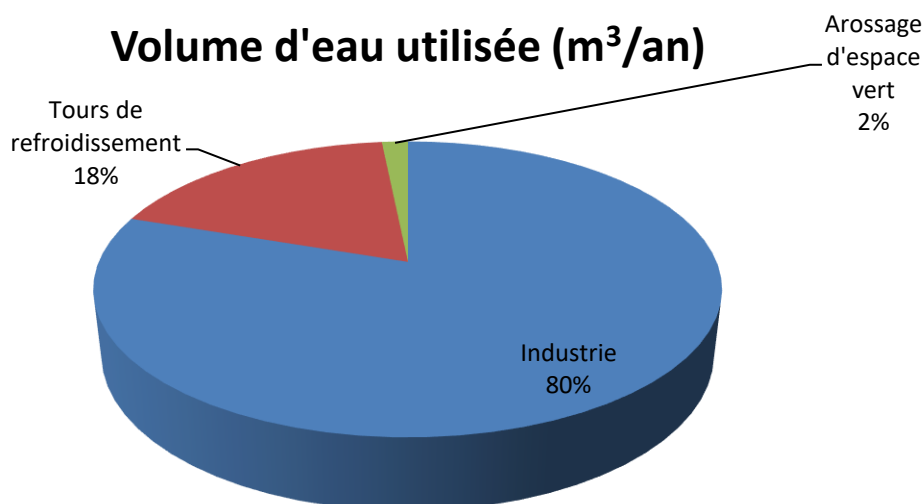


Figure 51 Pourcentage de volume d'eau utilisée par l'industrie textile dans les activités d'arrosage et tour de refroidissement

Comme le montre la figure 51, l'eau utilisée dans les tours de refroidissement et dans l'arrosage des espaces verts constitue 20% de l'eau utilisée par l'industrie et qui correspond à des dépenses annuelle de 181542,2 Dhs. D'après le tableau 51, nous remarquons qu'en exploitant les rejets liquides de la société avec une simple filtration à base de déchet de palmier, nous pouvons réduire la consommation annuelle en eau ainsi que les charges relatives en diminuant les dépenses annuelles correspondant à ces deux activités de 181542,2 au 9945,72 Dhs équivalent à une économie de 171596,48 Dhs annuellement.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons extrait et conclu les principales caractéristiques de surface responsables du phénomène d'adsorption pour les quatre adsorbants étudiés (noyaux de datte, feuilles de palmier, écorce de palmier et le mélange des trois déchets) et qui sont principalement les groupements oxygénés et carbonés présents dans la cellulose et lignine qui sont les composés unitaires des déchets de palmier étudiés. Les résultats de la méthodologie par les plans d'expérience ont montré la validité du plan composite centré pour l'étude d'optimisation d'adsorption du BM et OM en système mono et binaire, indiquant la fiabilité de conditions optimales obtenues. La comparaison des quantités adsorbées des deux colorants dans le système continu et discontinu montre que les quantités adsorbées du BM et OM en régime dynamique sont similaires à celles obtenues en régime statique pour les quatre supports en système mono et binaire.

Pour l'étude de l'équilibre, le modèle de Langmuir a été le plus adéquat pour la description

d'adsorption du BM et OM dans les deux systèmes étudiés ce qui indique que l'adsorption est favorable sur les différents supports utilisés et qu'elle est réalisée en monocouche sur des surfaces homogènes. En plus, l'étude thermodynamique en système mono et binaire a montré que l'adsorption des colorants étudiés est favorisée. Aussi les degrés de liberté diminuent à l'interface solide-liquide lors de l'adsorption du BM et OM sur ND, FP, EP et MP. Aussi l'étude de régénération a montré que l'adsorbant à base de déchet de palmier a été régénérable à trois cycles en utilisant une solution d'éthanol eau.

Ensuite, les déchets de palmier ont montré une efficacité relative à leurs applications dans l'arrosage d'espaces verts et dans les tours de refroidissement dans une industrie textile en vue de la préservation de la ressource en eau et réduction de charge en eau. Permettant une réduction de charge annuelle de 171596,48 Dhs.

Conclusion générale

Le Maroc connaît un niveau de stress hydrique au point qu'il a déployé un Plan National de l'Eau (PNE) visant entre autres la réutilisation des eaux épurées dans l'agriculture et dans le secteur industriel. Dans les zones où sont implantées les palmeraies, les déchets de palmiers générés localement peuvent servir à l'épuration des eaux usées et à leur réutilisation dans l'arrosage des espaces verts et dans les tours de refroidissement.

Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour éliminer les composés organiques. Le choix du matériau adsorbant dans ce type de traitement est basé sur la valorisation de produit considéré comme déchets terroir. Cette étude a montré que les déchets naturels, précisément les déchets de palmier (MP, ND, EP et FE) pourraient être valorisés potentiellement pour l'élimination des effluents textiles. Ces résidus naturels, rentrent dans la gamme de produits lignocellulosiques qui peuvent concurrencer les matériaux classiques : charbon actif, silica gel etc.

Différentes techniques d'analyse et de caractérisations ont été utilisées pour identifier les phases cristallines et les propriétés structurales et texturales des matériaux à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB), la mesure de la surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène (SS) et le pH de point de zéro charge (pH_{pzc}). La caractérisation par la diffraction des RX indique que la majeure partie des matériaux étudiés est amorphe, et par spectroscopie infrarouge, les différents adsorbants utilisés mettent en évidence la présence des éthers aliphatiques et cycliques, des groupes hydroxyles primaire et secondaire...etc. Aussi les résultats obtenus révèlent que les matériaux ont bien montré la possibilité de leur valorisation dans le traitement des eaux usées malgré la surface spécifique inférieure à celle du charbon actif, mais riches en sites actifs.

Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais d'adsorption sur deux colorants le BM et l'OM, ont été réalisés en système mono et binaire et en régime statique et dynamique en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires. Nous avons étudié l'effet de différents paramètres tels que la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbat et le pH de la solution sur l'adsorption à l'aide de la méthodologie de la recherche expérimentale.

Les conditions optimales de ces trois paramètres ont été déterminées à l'aide de plan composite centré, qui sont pH=8, masse=80 mg et [BM]=20 mg/L pour BM et pH=2,069, masse=90,38 mg et [OM]=20 mg/L pour l'OM en système mono et pH=6,95 et masse=70 mg pour BM et OM en système binaire.

L'étude cinétique de rétention des colorants sur les déchets de palmier montre que ce processus est généralement conforme à une cinétique du pseudo deuxième ordre en mono système et pseudo premier ordre en système binaire pour le régime statique et le modèle de Thomas pour le régime dynamique. Ceci est clairement confirmé par les valeurs des coefficients de corrélation correspondant à chaque composé où cette cinétique est contrôlée par la nature du polluant (colorants cationique et colorants anionique). Aussi, montrent que les quantités adsorbées du BM et de l'OM en régime dynamique sont similaires à celles obtenues en régime statique pour les quatre supports en système mono et binaire.

Les résultats des isothermes d'adsorption montrent que le modèle de Langmuir représente très bien le processus d'adsorption pour les systèmes avec un bon ajustement mathématique. Cela montre que l'adsorption est favorable sur les différents supports utilisés et qu'elle est réalisée en monocouche sur des surfaces homogènes.

De plus, l'étude thermodynamique en système mono et binaire donne des valeurs négatives de ΔH° indiquant la nature exothermique de l'adsorption du BM et de l'OM sur ND, FP, EP et MP. Les valeurs négatives du ΔG° confirment la spontanéité du processus d'adsorption, ce qui montre que l'adsorption des polluants traités est favorisée dans la plage de températures étudiées. ΔS° indique que le degré de liberté diminue à l'interface solide-liquide lors de l'adsorption du BM et de l'OM sur ND, FP, EP et MP ce qui reflète l'affinité de la molécule du BM et de l'OM dans des solutions aqueuses.

L'étude des mécanismes d'adsorption probable des molécules du BM et de l'OM sur les différents déchets de palmier montre que les colorants peuvent former des liaisons hydrogène et des mécanismes hydrophobes-hydrophobes ou bien des interactions électrostatiques entre les groupements fonctionnels de surface des matériaux étudiés tels que -OH de la cellulose avec les groupes sulfonate (-SO₃-), les cycles aromatiques ou bien avec les molécules d'azote (-N-) des colorants.

L'application de déchets de palmiers comme adsorbant alternatif pour le traitement de finition des eaux de décharge textile a montré une réduction de la charge polluante. Ainsi, nous avons

remarqué que les nouvelles valeurs des différents paramètres physicochimiques sont conformes aux normes des eaux utilisées dans l'arrosage des espaces verts et les tours de refroidissement ; traduisant l'efficacité de déchets de palmiers comme alternative moins coûteuse pour les traitements de finition des eaux de rejet textile.

Ensuite, les déchets de palmier ont montré une efficacité relative à leurs applications dans la protection de l'environnement avec un double intérêt : l'un est lié à leur utilisation dans le traitement des eaux usées traitées pour l'arrosage d'espaces verts ou bien pour la tour de refroidissement dans l'industrie en vue de la préserver de la ressource en eau, et l'autre concernant leur recyclage en contribuant à réduire le coût de matières premières de traitement. L'adsorbant à base de déchet de palmier a été régénérable à trois cycles en utilisant une solution d'éthanol-eau. Enfin, l'adoption d'une stratégie de recyclage d'eau en utilisant le traitement avec le filtre à base de déchets de palmier par la société textile va permettre de diminuer les charges relatives à la consommation d'eau en réduisant les dépenses annuelles correspondant à ces deux activités de 181542,2 à 9945,72 Dhs.

A l'issue de ce travail, nous pouvons émettre quelques perspectives :

- Effectuer une étude économique plus approfondie en se focalisant sur l'étude de marché et sur les concurrents.
- Tester l'efficacité de notre adsorbant afin de produire une eau qui pourrait être appliquée dans diverses activités industrielles et municipales.
- Réaliser l'étude avec le pilote installé directement dans l'industrie pour tenir compte des variations de composition des eaux usées dans l'évaluation des performances, afin d'obtenir des données plus proches de la réalité pour un ajustement des paramètres de dimensionnement du système à proposer.

Références

A

Abdelaziz S., Bouaziz A., Hamzaoui R., Bennabi A., Valorisation des tiges de dattiers dans la formulation des mortiers : propriétés physiques et mécaniques, 31^{èmes} Rencontres de l'AUGC, E.N.S. Cachan, 2013, pp1- 10.

Abidi, N., Errais, E., Duplay, J., Berez, A., Jrad, A., Schäfer, G., Ghazi, M., Semhi, K., TrabelsiAyadi, M., Treatment of dye-containing effluent by natural clay, *Journal of Cleaner Production*, 2015, 86, pp432–440.

Addoun A., Merzougui Z., Belhachemi M., Préparation et caractérisation de matériaux a grand pouvoir adsorban, Thèse, University Of Science And Technology Houari Boumediene (USTHB), Algérie, 2000, pp59.

Agana, B.A., Reeve, D., Orbell, J.D., An approach to industrial water conservation—a case study involving two large manufacturing companies based in Australia, *Journal of Environmental Management*, 2013, 114, pp445–460.

Ahmed, M. J., Dhedan, S. K., Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, *Fluid Phase Equilibria*, 317, 2012, pp 9-14.

Ahmed, S. H., El Sheikh, E. M., Morsy, A. M. A., Potentiality of uranium biosorption from nitric acid solutions using shrimp shells, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2014, 134, pp 120-127.

Aksu, Z., Gonen, F., Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry*, 2004, 39, pp 599-613, [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8).

Al-Ghouti, M.A., Juiki, L., Salamh, Y., Al-Laqtah, N., Walker, G., Mohammad N.M, A., Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176 , pp 510–520

Ali, H., Biodegradation of synthetic dyes—a review, *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, 213(1–4), pp 251–273. (a)

Ali, I., The quest for active carbon adsorbent substitutes: inexpensive adsorbents for toxic metal ions removal from wastewater, *Separation & Purification Reviews*, 2010, 39(3–4), pp 95–171, <https://doi.org/10.1080/15422119.2010.527802>. (b)

Al-Saidi, H.M., The fast recovery of gold (III) ions from aqueous solutions using raw date pits: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2013, pp 8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2013.06.002>.

Al-Yousef, Y., Belyea, R.L., Vandepopuliere, J.M., Sodium hydroxide treatment of date pits, Working Paper., Proceedings of Second Symposium on Date Palms, Date Palm Research Centre, King Faisal University, Saudi Arabia, 1986, pp 103–104.

Angelakis, A. N., Snyder, S.A., Wastewater Treatment and Reuse: Past, Present, and Future, Water, 2015, 7, pp 4887-4895, doi:10.3390/w7094887.

Angelakis, A. N., Asano, T., Bahri, A., Jimenez, B. E., & Tchobanoglous, G, Water Reuse: From Ancient to Modern Times and the Future, Frontiers in Environmental Science, 2018, 6, pp 1-17. doi:10.3389/fenvs.2018.00026

Angelakis, A.N., Gikas, P., Water reuse: Overview of current practices and trends in the world with emphasis on EU states, Water Utility Journal, 2014, 8, pp 67-78.

Anirudhan, T.S., Ramachandran, M., Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm, Process Safety and Environmental Protection, 2015, 95, pp 215–225.

Azoulay, K., Bencheikh, I., Moufti, A., Dahchour, A., Mabrouki, J., Hajjaji, S. E.: Comparative study between static and dynamic adsorption efficiency of dyes by the mixture of palm waste using the central composite design, Chemical Data Collections, , 2020, 100385.

Azoulay, K., Bencheikh, I., Mabrouki, J., Samghouli, N., Moufti, A., Dahchour, A., Hajjaji, S. Adsorption mechanisms of azo dyes binary mixture onto different raw palm wastes, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2021

B

Bahri, A., Water reuse in Tunisia: stakes and prospects, Actes de l'atelier du PCSI, 28-29 mai 2002, Montpellier, France.

Banat, F.A., Al-Asheh, S., Biosorption of phenol by chicken feathers, Environmental Engineering and Policy, 2000, 2, pp 85-90.

Bansal, R.C., Goyal, M., Activated Carbon Adsorption, CRC Press, New York, USA, 2005.

Barka, N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir, Maroc, 2008.

Barreveld, W. H., Date palm products. FAO Agricultural Services Bulletin No. 101, 1993.

Bazza, M., Wastewater recycling and reuse in the Near East Region: experience and issues, Water Science and Technology: Water Supply, 2003, 3(4), pp 33–50.

Belala, Z., Jeguirim, M., Belhachemi, M., Addoun, F., Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, Desalination, 2011, 271, pp 80-87.

Ben Mansour, H., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati, R., Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods, *Journal of Water Science*, 2011, 24(3), pp 209–238.

Benaissa, A., Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Université Abou BakrBalkaid, Tlemcen, Mémoire de master, Sciences Séparatives et Environnement, Algérie, 2012, pp 15-36.

Bencheikh, I., Azoulay, K., Mabrouki, J., El Hajjaji, S., Dahchour, A., Moufti, A., Dhiba, D.: The adsorptive removal of MB using chemically treated artichoke leaves: Parametric, kinetic, isotherm and thermodynamic study. *Scientific African*, 9, 2020, e00509.

Bencheikh, I., Azoulay, K., Mabrouki, J., El Hajjaji, S., Moufti, A., Labjar, N., The use and the performance of chemically treated artichoke leaves for textile industrial effluents treatment, *Chemical Data Collections*, 2021,31, 100597.

Benkadi, S., Le savoir-faire traditionnel dans le domaine de l'utilisation des produits de palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) (Cas de la région de Ouargla). Mémoire Ingénieur d'Etat, Sciences Agronomiques, Université Kasdi Merbah – Ouargla, Algeria, 2013.

Benmeziane, K-L. S., Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes, Pour l'obtention du diplôme de master, génie de l'environnement, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2017, pp 10.

Benoit., J., Dauphin, V., Ducrocq, T., Nougazol, S., Salva, E., Valorisation des eaux usées en irrigation, Génie de l'Eau et de l'Environnement, office internationale de l'eau, 2011, pp 8-10.

Bentahar, Y., Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat, Génie des Matériaux et de l'Environnement, Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan), Maroc, 2016, pp 20-29.

Benzaria, M., Approche méthodologique pour les projets de réutilisation des eaux usées en irrigation, Thèse, Sciences de l'environnement, Université du Québec À Montréal, Canada, 2008, pp 5-15.

Benzekri, M.B., Benderdouche, N., Bestani, B., Douara, N., Duclaux. L., Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes, *J. Mater. Environ. Sci.* 2018, 9, pp 272-284.

Bera A., Kumar, T., Ojha, K., Mandal, A., Adsorption of Surfactants on Sand surface in Enhanced Oil Recovery: Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Studies, *Applied Surface Science*, 2013, 284, pp 87-99.

Bezato, T.Z.F., Les palmiers dattiers « *phoenixdactylifera* » à toliara : étude de la filière, utilisation et diversité variétale. Thèse de doctorat, Biologie Végétale, Université de Toliara.

Madagascar, 2013, pp 72

Bouabdallah, F., Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, Master en chimie, Chimie macromoléculaire, Université Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen, Algérie, 2013, pp 32.

Boukhari, B., Fabrication et application du charbon actif (carbone activé) à partir des noyaux des dattes. Thèse, Génie des Procédés, Université Mohamed Khider, Algérie, 2015.

Box, G., Hunter, W., Stuart, J., Statistics for experimenters, deuxième édition. John Wiley and Sons, New-York, 2005, pp 239.

Briones, B., Serrano, L., BenYounes, R., Mondragon, I., Labidi, J., Polyol production by chemical modification of date seeds, Industrial Crops and Products, 2011, 34(1), pp 1035–1040

C

Cardoso, N.F., Pinto, R.B., Lima, E.C., Calvete, T., Amavisca, C.V., Royer, B., Cunha, M.L., Fernandes T.H.M., Pinto I.S., Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. Desalination, 2011, 269, pp 92-103.

Cazetta, A. L., Vargas, A. M.M., Nogami, E. M., Kunita, M. H., Guilherme, M. R., Martins, A. C., Silva, T. L., Moraes, J. C. G., Almeida. V. C., NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, Chem. Eng. J, 2011, 174, pp117-125.

Chaibi, N., Ben Abdallah, A., Harzallah, H., Lepoivre, P., Potentialités androgénétiques du palmier dattier *Phoenix dactylifera* L. et culture in vitro d'anthères, Biotechnology, Agronomy and Society and Environment, 2002, 6(4), pp 201–207.

Chehma, A., Longo, H.F., Valorisation des Sous-Produits du Palmier Dattier en Vue de leur Utilisation en Alimentation du Bétail, Rev. Energ. Ren. : Production et Valorisation – Biomasse, 2001, pp 59-64.

Cheng, W., Liu, G., Wang, X., Han, L., Adsorption removal of glycidyl esters from palm oil and oil model solution by using acid-washed oil palm wood-based activated carbon: kinetic and mechanism study, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(44), pp 9753–9762.

Chergui S., Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, Génie des procédés, Université Paris-Est, France, 2010, pp 26 .

Clarke, A.E., Anliker, R., Organic dyes and pigments, The handbook of environmental chemistry, 1980, 3, pp 15.

Colak, F., Atar, N., Olgun, A., Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*, Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, Chemical Engineering Journal, 2009, 150, pp 122. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.12.010>.

Crini, G., Badot, P.M., Guibal, E., Chitine et chitosane- du polymère à l'application, Presses universitaires de Franche-Comté, 2009, pp 208.

Cruz, G.J.F., Kuboňová, L., Aguirre, D.Y., Matejova, L., Peikertová, P., Troppová, I., Cegmed, E., Wach, A., Kustrowski, P., Gomez, M.M., Obalová, L., Activated carbons prepared from a broad range of residual agricultural biomasses tested for xylene abatement in the GaS phase, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(3), pp 2368–2374.

D

Dąbrowski, A., Adsorption—from theory to practice, Colloid and Interface Science, 2001, 93 (1), pp 135–224.

Dahan, S., Gestion de la rareté de l'eau en milieu urbain au Maroc, Banque mondiale, Washington, 2017, pp 14

Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M.N. M., Sulaiman, O, Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (Phoenix dactylifera L.) stone biomass, Biomass and Bioenergy, 2014, 61,167–178. 10.1016/j.biombioe.2013.12.008

Dawood, S., Sen , T.K., Phan, C., Synthesis and characterization of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of Congo red dye from aqueous solution by adsorption, Water Air Soil Poll. 2014, 225 (1), pp 1818.

Dbik A., El Messaoudi N., et Lacheraï A., Valorisation of wood dates stones of a variety of palm tree of Tinghir region (Morocco): Application to eliminate methylene blue, Journal of Materials and Environmental Science, 2014, 5(S2), pp 2510–2514.

Demarchi, C.A., Debrassi, A., Magro, J.D., Nedelko, N., Ślawska-Waniewska, A., Dłużewski, P., Greneche, J. M., Rodrigues, C.A., Adsorption of Cr(VI) on crosslinked chitosan–Fe(III) complex in fixed-bed systems, Water Process Engineering, 2015, 7, pp 141–152, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.05.003>.

Deng, H., Lu J., Li G., Zhang G., Wang X., Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk, Chemical Engineering Journal, 2011, 172, pp 326– 334.

Direction de la Stratégie et des Statistiques, département de l'Agriculture, Directive stratégique pour la filière phoénicière, 2018. <http://www.agriculture.gov.ma/pages/appel-a-candidature/directeur-de-la-strategie-et-des-statistiques-du-departement-de-lagricultu> (Consulté le 25 octobre 2020)

Djilani, C., Zaghdoudi, R., Modarressi, A., Rogalski, M., Djazi, F., Lallam, A., Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste, Chemical engineering journal, 2012, pp 203-212.

Domergue, L., Étude de la régénération d'adsorbants par oxydation indirecte. Matériaux, Thèse, Chimie Procédés et Environnement, Université Rennes, France, 2019.

E

El Fakir, L., Flayou, M., Dahchour, A., Sebbahi, S., Kifani-Sahban, F., El Hajjaji, S., Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions on phosphates, equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *Desalination and Water Treatment*, 2015, 57(36), pp 1–10, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1112840>.

EL Fakir, L., Adsorption de colorants de textiles et d'un métal lourd (Cu) sur des matériaux naturels et synthétiques : modélisation et études cinétique et thermodynamique, Thèse, Faculté des sciences, Université Mohammed V, Maroc, 2017, pp1.

El Haite, H., Traitement des eaux usées par les réservoirs opérationnels et réutilisation pour l'irrigation, Thèse, Sciences de l'ingénieur, Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, France, 2010, pp 21.

Elhocine, B.C., Effets antioxydants et immunomodulateurs d'une plante médicinale nord-africaine, *zizyphus lotus* L. (Sedra): étude des différents extraits, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, 2011, pp 55.

El-Houmaizi, MA., Saadi, M., Oihabi, A., Cilas, C., Phenotypic diversity of date-palm cultivars (*Phoenix dactylifera* L.) from Morocco, *Genet Res Crop E*, 2002, 49, pp 483–490.

Ellen MacArthur Foundation, A new textiles economy: Redesigning fashion's future, 2017, <http://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications> (Consulté le 23/02/2021)

Elmoubarki, R., Taoufik, M., Moufti, A., Tounsadi, H., Mahjoubi, F.Z., Bouabi, Y., Qourzal, S., Abdennouri, M., Barka, N.: Box-Behnken experimental design for the optimization of methylene blue adsorption onto Aleppo pine cones, *Journal of Materials and Environmental Science*, 2017, 8(6), pp 2184-2191.

Errais E., Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Géochimie de l'environnement, Université de Strasbourg, France, 2011, pp 75-86.

Espiard, E., Introduction à la transformation industrielle des fruits, Ed. Tech and Doc. Lavoisier, Paris, 2002, pp 147-155.

F

Fadil, M., Farah, A., Ihssane, B., Haloui, T., Rachiq, S., Optimization of parameters influencing the hydrodistillation of *Rosmarinus officinalis* by response surface methodology, *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(8), 2015, pp 2346-2357.

FAO, Coping with climate change: The roles of genetic resources for food and agriculture, Food And Agriculture Organization Of The United Nations, ROME, Italy, 2015, pp 130

FAOSTAT, FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), 2011.

<http://faostat.fao.org> (Consulté le 03 mai 2020)

Farnane, M., Machrouhi, A., Elhalil, A., Abdennouri, M., Qourzal, S., Tounsadi, H., Barka, N., Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: Kinetics, equilibrium, ions interference and process optimization, *Ecological Engineering*, 2017, 101, pp 9-20, <https://doi.org/10.1155/2018/5748493>.

Farouk Mohamed, E., Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation, these de doctorat, Université de Toulouse, 2011.

Fisher, R.A., The correlation between relatives on the supposition of Mendelian inheritance, *Trans. Roy. Soc. Edinb*, 1918, 52, pp 399-433

Foo, K.Y., Hameed, B.H., Preparation of oil palm (*Elaeis*) empty fruit bunch activated carbon by microwave-assisted KOH activation for the adsorption of methylene blue, *Desalination*, 2011, 275(1–3), pp n302-305. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.024>.

Fu, M., Perlman, M., Lu, Q., Varga, C.: Pharmaceutical solid-state kinetic stability investigation by using moisture-modified Arrhenius equation and JMP statistical software, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2015, 107, pp 370–377.

G

Genç, N., Durna, E., Gengeç, E., Heterogeneous activation of persulfate by graphene oxide-TiO₂ nanosheet for oxidation of diclofenac : optimization by central composite design, *Water Air Soil Poll*, 2018, pp 229-330 .

Ghosh, A., Chakrabarti, S., Biswas, K., and Ghosh, U.C., Column performances on fluoride removal by agglomerated Ce(IV)–Zr(IV) mixed oxide nanoparticles packed fixedbeds, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3, pp 653–661. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.001>.

Goupy J., Creighton L., Introduction aux plans d'expérience, 3^{ème} édition, Dunod, Paris 2006, pp 72.

Goupy J., Etude comparative de divers plans d'expériences, *Revue statistiques appliquées*, 1990, tome 38, pp 40

Goupy J., Introduction aux Plans d'expériences, Dunod, 3^{ème} édition, Paris, 2001, pp 2-5

Goupy J., Les plan d'expérience, *revue MODULAD*, 2006, 34, pp 74-116.

Goupy J., Modélisation par les plans d'expériences, *Techniques de l'ingénieur, mesures et contrôles.*, 2000, 275, pp 1-23

Goupy J., Plans d'expériences, *Techniques de l'Ingénieur, Analyse et Caractérisation*, 1998, pp 1-28.

Guendouz, S., Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau, Thèse de doctorat, Génie chimique, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie, 2014, pp 55-62.

Gupta, V. K., Saleh, T. A., Sorption of pollutants by porous carbon , carbon nanotubes and fullerene - an overview, Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20, pp 2828–2843. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1524-1>.

Gupta, V.K., Ali, I., Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse flyash- a sugar industry waste, Water Research, 2001, 35, pp 33-40.

Gupta, V.K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., Nayak, A., A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye disperse blue 113, Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1), pp 891-901, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.091>.

Gupta, V.K., Mohan, D., Sharma, M., Sharma, S., Removal of Basic Dyes (Rhodamine B and Methylene Blue) from Aqueous Solutions Using Bagasse Fly Ash, Separation Science and Technology, 2000, 35, pp 2097-2113, <https://doi.org/10.1081/SS-100102091>.

H

Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon, J. Hazard. Mater, 2007, 147(1-2), pp 381-394

Hameed, B.H., Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, Journal of Hazardous Materials, 2010, 162, pp 939, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.120>.

Hammami S., Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets, Thèse de doctorat, Sciences de l'environnement, Université de Marne la Vallée, France, 2008, pp 21.

Han, X., Wang, W., Ma, X., Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf, Chemical Engineering Journal, 2011, 171(1), pp 1-8, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.067>.

Harelkas, F., Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile, Thèse de doctorat, Génie des procédés et des produits, Université Cadi Ayyad (Maroc) et Institut National polytechnique de Lorraine, France, 2008, pp 162.

Harrak, H., Boujnah, M.M., Valorisation technologique de date au Maroc, Institut National de Recherche Agronomique, INRA édition, 2012.

Ho, Y.S., McKay, G., The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Research, 2000, 34, pp 735–742.

Hui, D., Jianjiang, L., Guoxue, L. Genlin, Z., Xugen, W., Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk, *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172, pp 326–334.

I

Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) & Le Maroc vert" Web @ctualités 156" Maroc. 2013.

J

Jassim, S.A.A., Naji M.A., In vitro Evaluation of the Antiviral Activity of an Extract of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Pits on a Pseudomonas Phage Evidence-based Complementary and Alternative Medicine, 2007, 7(1), pp 57-62. DOI:[10.1093/ecam/nem160](https://doi.org/10.1093/ecam/nem160)

K

Kachmoula, T., Etude du Papier Fabriqué des Palmes de Dattier selon la Méthode de Polysulfide, Proceeding du 1^{er} Symposium sur le Palmier Dattier, Université El Hassa, Arabie Saoudite, 1982.

Kahoul, I., Bougdah, N., Djazi, F., Djilani, C., Magri, P., Medjram, S., Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbons produced from agricultural wastes by microwave induced KOH activation, *Chemistry & Chemical Technology*, 2019, 13(3), pp 365–371, <https://doi.org/10.23939/chcht13.03.365>.

Kalavrouziotis, I.K., and Arslan-Alaton, I., Reuse of urban wastewater and sewage sludge in the mediterranean countries: case studies from greece and turke, *Fresenius Environmental Bulletin*, 2008, 17(6), pp 1-15

Kamsonlian, S., Suresh, S., Ramanaiah, V., Majumder, C.B., Chand, S., Kumar, A., Biosorption of As(III) from contaminated water onto low cost palm bark biomass, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2012, 2(1), pp 565–578.

Khalifaoui A., Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : Application aux peaux d'orange et de banane, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, Algerie, 2012, pp 52.

Khali, M., Boussena, Z., Boutekrabt, L., Effet de l'incorporation de noyaux de dattes sur les caractéristiques technologiques et fonctionnelles de la farine de blé tendre, *Revue « Nature & Technologie »*. B- Sciences Agronomiques et Biologiques, 2013, pp 16-26.

Khandegar, V., Saroha, A.K., Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent—a review, *Journal of Environmental Management*, 2013, 128, pp 949–963.

Khatri, A., Peerzada, M.H., Mohsin, M., White, M., A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution, *Journal of Cleaner Production*, 2015,

87, pp 50–57.

Khelaifia, F. Z., Hazourli, S., Nouacer, S., Rahima, H., Ziati, M., Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and regeneration studies, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 114, pp 76-86, <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.06.002>.

Khokhar, T., Graphique : 70 % de l'eau douce est utilisée pour l'agriculture, Banque Mondiale, 22 MARS 2017, <https://blogs.worldbank.org/fr/opendata/graphique-70-de-l-eau-douce-est-utilisee-pour-l-agriculture>

Khouini, I., Marrot, B., Moulin, P., Amar, R.B., Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes, *Desalination*, 2011, 268(1), pp 27–37.

Konicki, W., Aleksandrak, M., Mijowska, E., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide, *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 123, pp 35–49, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.036>.

Koyuncu, M., Removal of Maxilon Red GRL from aqueous solutions by adsorption onto silica, *Oriental Journal of Chemistry*, 2009, 25, pp 35–40.

Kriaa, A., Hamdi, N., Srasra, E., Adsorption studies of methylene blue dye on Tunisian activated lignin, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 85(2), pp 279-287.

Kumari, M., Sharma, S.K., Biosorption of lead and cadmium ions from aqueous solution by tea and coffee wastes, *Ecology, Environment and Conservation*, 2020, 26(1), pp 221-232.

L

Laabd, M., El Jaouhari, A., Chafai, H., Aarab, N., Bazzaoui, M., Albourine, A. , Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline, *Journal of Materials and Environmental Science*, 2015, 6(4), pp 1049–1059.

Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 1916, 38, pp 2221–2295.

Lee, J-W., Choi, S-P., Thiruvengatachari, R., Shim, W-G., Moon, H., Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes, *Dyes and Pigments*, 2006, 69, pp 196-203.

Lekene Ngouateu, R. B., Kouoh Sone, P M. A., Ndi Nsami, J., Kouotou, D., Belibi Belibi P. D., Ketcha Mbadcam, J., Kinetics and Equilibrium Studies of the Adsorption of Phenol and Methylene Blue Onto Cola Nut Shell Based Activated Carbon, *International Journal of Contemporary Research and Review*, 2015, 7(9), pp 1–9.

Leverenz Harold L., Tchobanoglous George and Asano Takashi, Direct potable reuse: a future imperative, *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2011, pp 1-10. doi: 10.2166/wrd.2011.000

Li, L., Liu, S., Zhu, T., Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of rhodamine B, *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22 (8), pp 1273-1280.

Lim, S.L., Chu, W.L., Phang, S.M., Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater, *Bioresource Technology*, 2010, 101(19), pp 7314-7322.

Lin, L., Zhai, S-R., Xiao, Z-Y., Song, Y., An, Q-D., Song, X-W., Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks, *Bioresource Technology*, 136, 2013, pp 437-443, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.048>.

Liu Y., Zheng Y., Wang A., Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites, *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22, pp 486-493.

López-Cervantes, J., Machado, D.S., Duarte, R.G.S., Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent, *Adsorption Science & Technology*, 2018, 36(1–2), pp 215–232, <https://doi.org/10.1177/0260263617416688021>.

Lowell, S., Shields, J.E., Powder Surface Area and Porosity, Springer Science & Business Media, The Netherlands, 2013, pp 2.

Lucchesi, A., Maschio, G., Semi-active carbon and aromatics produced from the pyrolysis of scrap tires. *Conservation and Recycling*, 1983, 6(3), pp 85-90, [https://doi.org/10.1016/0361-3658\(83\)90033-4](https://doi.org/10.1016/0361-3658(83)90033-4).

M

Ma, J., Yu, F., L Zhou, L., Jin, M.X, Yang, J.S., Luan, Y.H., Tang, H.B., Fan, Z.W., Yuan, J.H., Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali activated multi walled carbon nanotubes, *Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4, pp 5749-5760.

Mahmoud, G.A., Mohamed, S.F., Hassan, H.M., Removal of methylene blue dye using biodegradable hydrogel and reusing in a secondary adsorption process, *Deswater*, 2015, 54(10), pp 2765–2776.

Makhlouf, M., Benhamou Hamacha, R., Villières, F., Bengueddach, A., Kinetics and thermodynamics adsorption of phenolic compounds on organic-inorganic hybrid mesoporous material, *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 2013, 3(4), pp 1116-1124.

Makhouss., W, 7ème edition su salon international des dates au Maroc (Sidattes) « la préservation des oasis face au changement climatique » Erfoud, du 27 au 30 octobre', LAVIEéco 2016.

Malouki, B. M.A., Canle López, M. F., Zehani, N., Boutaoui, Z., Redouane S., Zertal, A.: Heterogeneous photo-Fenton process for degradation of azo dye: Methyl orange using a local cheap material as a photocatalyst under solar light irradiation, *Optik*, 137, 2017, pp 6-16, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.02.081>.

Massoudinejad, M., Mohsenib, S.M., Ghaderpoori, M., Sarkhosh, M., Sahebi, S., Improvement of Montmorillonite adsorption capacity for lead ions by modifying with hexadecyl trimethyl ammonium chloride, characterization, modelling and optimization studies, *MethodsX*, 2019, 6, pp 2217, <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.09.032>.

Matos, J., Nahas, C., Rojas, L., Rosales, M., Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood, Physical activation and pyrolysis, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196, pp 360- 369.

McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I., Marchant, R., Smyth, W., Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 56, pp 81-87.

Metahri, M.S., Élimination Simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitée, par procédés mixtes, Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou, Thèse de doctorat, Génie des procédés, Université Mouloud Mammeri de tizi-ouzou, Algérie, 2012, pp 5-6.

Ministère de l'Energie, Mines, et Développement durable, Extrait du discours de Sa Majesté le Roi Mohammed VI à l'occasion de la fête du trône (30/07 /2007), *Stratégie Energétique N, Horizon 2030*, 2009

Moussaoui., Rafika , la réutilisation des eaux usée traitées et l'agriculture, rapport, les entreprises familiales comme une alternative de développements, Algérie, 2015, pp 90-91

Munier, P., Le Palmier dattier. Techniques agricoles et productions tropicales, XXIV, Editions Maisonneuve-Larose, Paris, 1973, pp 221.

Myhara, R.M., Al-Alawi, A., Karkalas, J., Taylor, M.S., Sensory and textural changes in maturing Omani date, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2000, 80(15), pp 2181–2185.

N

Nabili, A., Fattoum, A., Passas, R., Elaloui, E., Extraction and characterization of cellulose from date palm seeds (*Phoenix dactylifera* L), *Cellulose Chemistry and Technology*, 2016, 50(9-10), pp 1015-1023

Nait Merzoug, N., Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, Thèse, Chimie physique et analytique, 2014, pp 23.

Najib, H., Al-Yousef, Y.M., Hmeidani, M., Partial replacement of corn with dates in layer diets,

Journal of Applied Animal Research, 1994, 6, pp 91–96.

Nascimento Júnior, W.J., Silva, M.G.C., Vieira, M.G.A., Competitive fixed-bed biosorption of Ag(I) and Cu(II) ions on Sargassum filipendula seaweed waste, Journal of Water Process Engineering, 2020, 36, pp 101294, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101294>.

NEWater in Singapore, singapore, 2015. Available online: <https://www.legco.gov.hk/research-publications/english/1516fsc22-newwater-in-singapore-20160226-e.pdf> (accessed on 14 june 2020).

O

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J., Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review. Science of the Total Environment, 2011, 409(20), pp 4141–4166.

Ouattassi, M., projet de la stratégie national de valorisation énergétique de la biomasse au Maroc, Ministère de l'Energie, Mines, et Développement Durable, Birkenfeld, 25 octobre 2017.

P

Padhi, B.S., Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation, International Journal of Environmental Science and Technology, 2012, 3(3), pp 940.

Pierre, C., Les plans d'expériences partie 1 : Principes généraux, Revue : Contrôles Essais-Mesures, 2005, pp 69-72.

PNAL : Programme National d'Assainissement Liquide, Stratégie Nationale de l'Eau, 2015. <http://www.environnement.gov.ma/fr/eau?id=207> (Consulté le 12/02/2021).

PNE: Plan Nationale d'Eau., Rapport Général, 2015.

Programme des Nations unies pour l'environnement (PNUE), récupération et réutilisation des eaux usées dans la région méditerranéenne. Unep(dec)/med wg.231/inf.5, 2003, pp 1-77 .

R

Radovic, L.R., Walker, Jr., Jenkins, R.G., Effect of lignite pyrolysis conditions on calcium oxide dispersion and subsequent char reactivity, Fuel, 62, 1983, pp 209-212.

Rahmoune, M. A., Benhamou, A., Fernane, F., Toufaily, J., Effect of treatment with soda and dimethoxydimethylsilane on water absorption and thermal stability of olive pomace flour and date stone, J. Mater. Environ. Sci, 2015, 6 (9), pp 2655-2664.

Rangabhashiyam, S., Anu, N., Selvaraj, N, Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1, pp 629–641.

Rasheed, S., Kavitha, A., Hayavadana, J., A critical review on effluent treatment for textiles. *Journal of Environmental Management*, 2014, 2, pp 18–21.

Rathinam, A., Rao, J.R., Nair, B.U., Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed, determination of the optimal experimental parameters using factorial design, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, 42, pp 952-956.

Reffas, A., Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Université de Constantine, Thèse de doctorat, 2010, pp 27.

Rhouma, A., Nourddine, N., Ben Salah, M., Mehrez, M., Analyse de la diversité génétique du palmier dattier dans les îles kerkennah, *Projet Palmier Dattier au Maghreb (RAB 98 G31)*, Centre de Recherches Phœnicicoles de l'INRA Tunisie, 2005, pp25-33

Robalds, A., Naja, G.M., Klavins, M., Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption, *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 304, pp553–556.

Rotbardt, A., Reut – perspectives opérationnelles et recommandations pour l'action, rapport, agence française de développement, division eau et assainissement, 2011, france, pp 18-19.

S

Sahu, O., Singh, N., Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater, *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*, 2019, pp 367-416, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00013-7>.

Samanta, K.K., Basak, S., Chattopadhyay, S.K., Specialty chemical finishes for sustainable luxurious textiles, *Handbook of Sustainable Luxury Textiles and Fashion* Springer, 2015, pp 145–184.

Sbiai, A., Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres, thèse de doctorat, Matériaux Polymères, INSA de Lyon, France, 2011, pp 15.

Shah, I. K., Pre, P., Alappat, B. J., Steam Regeneration of Adsorbents: An Experimental and Technical Review, *Chemical Science Transactions*, 2013, 2, pp 1078–1088.

Shamsnejati, S., Chaibakhsh, N., Pendashteh, A. R., Hayeripour, S., Mucilaginous seed of *Ocimum basilicum* as a natural coagulant for textile wastewater treatment, *Industrial Crops and Products*, 2015, 69, pp 40-47.

Silverstein, Webster and Kiemle, Identification spectrométrique de composés organiques, 2^{ème} édition, De Boeck (2007).

Smahi, Z., Essais de valorisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques, Thèse de doctorat, Chimie

Appliquée, Université Abou-Bekr Belkaïd – Tlemcen, Algérie, 2017, pp 38.

Somorjai, G.A., Li, Y., Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2010.

T

Tabaraki, R., Nateghi, A., Multimetal biosorption modeling of Zn^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} by *Sargassum ilicifolium*, Ecological engineering, 2014, 71, pp 197-205, <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.031>.

Tewari, B. B., Thornton, C. O., Use of basic Methylene Blue Dye for specific surface area measurement of metal hexacyanoferrate (II) complexes, Rev. Soc. Quím. Perú, 2010, 76 (4), pp 1-10.

Theodore, E., Allen, T., Engineering statistics hand book, Process Improvement, Chapitre 5, 2006, pp 41-372.

Thinakaran, N., Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Panneerselvam, P., Sivanesan, S., Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull, Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(2–3), pp 316-322, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.076>.

Thomas, H.C., Heterogeneous ion exchange in a flowing system, Journal of the American Chemical Society, 1944, 66(10), pp 1664–1666. <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>.

Tinsson, W., Plans d'expériences. Constructions et analyses statistiques, 1st Edition, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France, 2010, pp 13.

Tong, K. S., Kassim, M.J., Azraa, A., Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbant *Uncaria gambir*: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(1), pp 145–153.

Trabelsi, H., Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, Thèse de doctorat, Chimie, Université de Monastir, Tunisie, 2014.

Troca-Torrado, C., Alexandre-Franco, M., Fernández-González, C., Alfaro-Domínguez, M., Gómez-Serrano, V., Development of adsorbents from used tire rubber their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution, Fuel Processing Technology, 2011, 92, pp 206-212.

Tsuda, S., Masusaka, N., Madarame, H., The comet assay in eight mouse organs result with 24 azo compounds, Mutations Research, 2000, 465, pp 11-26.

V

Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P., A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *Journal of Environmental Management*, 2012, 93(1), pp 154–168.

Vieira, A.P., Santana, S.A.A., Bezerra, C.W.B., Silva, H.A.S., Chaves, J.A.P., Melo, J.C.P., Silva Filho, E.C., Airoidi, C., Babassu coconut (*Orbignya speciosa*) epicarp (BCE) was used as biomass to remove textile dyes from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173, pp 334-340.

W

Wawrzekiewicz, M., Hubicki, Z., Anion exchange resins as effective sorbents for removal of acid, reactive, and direct dyes from textile wastewaters, *Ion Exchange-Studies and Applications*, 2015, pp 38-39.

Wibowo, N., Setyadi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., Ismadji, S, Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146, pp 237-242.

X

Xiao, B., Sun, X.F., Sun, R., The chemical modification of lignin with succinic anhydride in aqueous systems, *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 71, pp 223-231.

Y

Yadav, S., Singh, N., Sugarcane trash ash: A low cost adsorbent for atrazine and fipronil removal from water, *Indian Journal of Chemical Technology*, 2020, 27, pp 319-325.

Yang, Q., Zhai, Y., Xu, T., Zhao, K., Li, H., Facile fabrication of Sc–BiOBr photocatalyst immobilized on palm bark with enhanced visible light photocatalytic performance for estradiol degradation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 130, 2019, pp 127–135.

Yousif, O.M., Osman, M.F., Alhadrami, G.A., Evaluation of dates and date pits as dietary ingredients in tilapia (*Oreochromis aureus*) diets differing in protein sources, *Bioresource Technology*, 1996, 57, pp 81–85.

Z

Zhou, Q., Gong, W., Xie, C., Yang, D., Ling, X., Yuan, X., Chen, S., Liu, X., Removal of neutral red from aqueous solution by adsorption on spent cottonseed hull substrate, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 185, pp 502-506.

Ziati, M., Hazourli, S., Nouacer, S., Khelafia, F.Z., Nait Merzoug, N., Adsorption de l'arsenic (III) sur un résidu naturel ligno-cellulosique valorisé en charbon actif –exemple des noyaux de

dattes, Lebanese Science Journal, 2013, 14(1), pp 73–85.

Zongping, W., Miaomiao, X., Kai, H., Zizheng, L., Textile dyeing wastewater treatment, huazhong university of science and technology china advances in treating textile effluent iSBN 978-953-307-704-8 ,Hard cover, 2011, pp 154.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude des procédés d'adsorption en régimes discontinu et continu appliqués pour le traitement des effluents textiles via des supports adsorbant naturels à faible coût (les noyaux de dattes, l'écorce de palmier, les feuilles des palmiers et le mélange des trois déchets). Nous avons effectué une caractérisation des supports (pH de point de zéro charge, diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, microscopie électronique à balayage et surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène) afin de relever les propriétés de surface des adsorbants pour pouvoir proposer les mécanismes d'adsorption des colorants sur les matériaux d'étude. Afin de déterminer les conditions optimales permettant de minimiser le coût et d'augmenter l'efficacité du traitement, des expériences par la méthodologie de la surface de réponse ont été réalisées pour les paramètres pH, masse de l'adsorbant et la concentration des colorants (bleu de méthylène (BM) et l'orange de méthyle (OM)). Cette étude a permis d'évaluer les facteurs influents sur le traitement ainsi que leurs interactions, de modéliser le résultat et d'extraire les conditions optimales de chaque système. En régime statique, l'étude cinétique d'adsorption a montré que le modèle de pseudo deuxième ordre et premier ordre décrivent bien le phénomène respectivement pour le système mono et binaire. En régime dynamique, la cinétique d'adsorption des différents systèmes est mieux décrite par le modèle de Thomas. Aussi, l'équilibre d'adsorption pour les systèmes étudiés suit le modèle de Langmuir. Le résultat de l'étude thermodynamique a indiqué que l'adsorption du BM et OM en système mono et binaire est spontanée et exothermique. Enfin, l'application des déchets de palmier dans le traitement des effluents textiles réels a montré leur efficacité comme alternative moins coûteuse pour le traitement des eaux usées destinées à la réutilisation dans l'arrosage des espaces verts et au niveau des tours de refroidissement au sein de l'industrie textile, permettant ainsi de faire une diminution importante des charges totales annuelles.

Mots-clés : Adsorption, déchet de palmier, méthodologie de la surface de réponse (MSR), colorants, réutilisation des eaux usées traitées (REUT), étude économique

Abstract

This work focused on the study of the adsorption processes in discontinuous and continuous regime applied for the treatment of textile effluents via low-cost natural adsorbent supports (date seeds, palm bark, palm leaves and the mixture of the three wastes). We carried out a characterization of the adsorbents (pH zero-point charge, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and specific surface area by the methylene blue method) to reveal the adsorbents surface' properties to be able to propose the adsorption mechanisms of the dyes on the studied materials. To determine the optimal conditions allowing to minimize the cost and to increase the treatment efficiency, the experiments by the methodology of the response surface, were carried out for the parameters pH, the mass of the adsorbent and the concentration of the dyes (methylene blue (MB) and methyl orange (MO)). This study allowed us to evaluate the factors influencing the treatment as well as their interactions, to model the result and to extract the optimal conditions of each system. In the static regime, the kinetic adsorption study showed that the pseudo-second order and first-order model describe well the phenomenon respectively for the mono and binary system. In a dynamic regime, the adsorption kinetics of the different systems is better described by the Thomas model. Also, the adsorption equilibrium for the studied systems follows the model of Langmuir. The result of the thermodynamic study indicated that the MB and MO adsorption in the mono and binary system is spontaneous and exothermic. Finally, the application of palm waste in the treatment of real textile effluents has shown their effectiveness as a low-cost alternative for the wastewater treatment destined for reuse in watering green spaces and at the level of cooling towers within textile industries and which allow a significant reduction in total annual charges.

Keywords: Adsorption, palm waste, response surface methodology (MSR), dyes, treated wastewater reuse (REUT), economic study