



Mémoire de Master

Présenté par :

- KHOUAS YASMINE
- MAMERI MANEL

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

Elimination d'un polluant (Jaune Bézacryl) par
un résidu agricole

Soutenu le : 06/07/2023

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mr L. AZOUZ	Chimie	Président
Mr Y. BOUNOURI	Chimie	Examineur
Mme BENKHOUDJA-GRABBA Zahra	Chimie	Encadrant

2022-2023



Remerciements

En premier lieu, nous remercions le bon Dieu de nous avoir donné

La patience, le courage de réaliser et de finaliser ce modeste travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à notre encadreur **M^{me} BENKHODJA-GRABA Zahra** pour ses orientations et ses précieux conseils tout au long de ce travail.

Nos remerciements s'adressent également aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Nous tenons également à remercier :

M^{me} Habbi Assia pour sa gentillesse, **Azoug Sylia** pour son aide, **Akkari Imene** pour Ses conseils et **Yousra Tiliouine** pour ses précieux la préparation de notre mémoire.

-Les enseignants du département de chimie, ainsi qu'à tout l'ensemble du personnel du

Laboratoire pour les moyens qu'ils ont mis à notre disposition au cours de la période de notre stage.

En fin nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont aidés et encouragés de près ou de loin pour réaliser ce travail.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents et ma mère En particulier pour sa patience, son amour et ses encouragements.

A mes adorables sœurs et mon frère pour leur soutien.

Et a tous mes proches amis et famille que je n'ai pas cité

Merci.

Yasmine



Dédicaces

Je dédie ce travail :

À mes chers parents qui se sont toujours sacrifiés pour me voir réussir, que dieu les garde pour nous.

À mes frères et mes chères sœurs.

À tous mes amis qui m'ont aidé de près ou de loin à accomplir ce travail.

A toute personne aimée.

MANEL

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction1

Partie théorique

Chapitre I : Théorie d'adsorption

I.1. Historique	3
I.2. Définition	3
I.3. Types d'adsorption.....	3
I.3.1. Adsorption chimique (chimisorption).....	3
I.3.1. Adsorption physique (physisorption).....	3
I.4. Mécanisme d'adsorption.....	4
I.5. Facteurs influant sur l'adsorption	4
I.5.1. Paramètres liés à l'adsorbant.....	5
I.5.2. Paramètres liés à l'adsorbat.....	5
I.5.3. Les conditions opératoires	5
I.6. Les isothermes d'équilibre d'adsorption.....	5
I.6.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	5
I.6.1.1. Classification de Gilles	6
I.6.1.2. Classification de l'I.U.P.A.C.....	7
I.7. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption.....	9
I.7.1. Modèle de Langmuir.....	9
I.7.2. Modèle de Freundlich	10
I.7.3. Modèle de Temkin	11
I.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	12
I.8.1. Modèle cinétique de pseudo- premier ordre (Modèle de Lagergren)	12
I.8.2. Modèle de Ho et McKay (Modèle pseudo-cinétique d'ordre 2).....	13
I.9. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption	14

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II.1. Historique.....	15
II.2. Définition.....	15
II.3. Utilisation et applications.....	16
II.4. Classification.....	16
II.4.1. Classification chimique.....	16
II.4.2. Classification tinctoriale.....	17
II.5. Toxicité.....	18
II.6. Procédés d'élimination des colorants des effluents textiles	18
II.6.1. Procédés physico- chimiques	19
II.6.2. Les procédés chimiques.....	19
II.6.3. Les méthodes biologiques.....	21

Chapitre III : Utilisation des déchets agricoles pour l'élimination des polluants

III.1. Définition d'un déchet.....	22
III.2. Les déchets agricoles.....	22
III.2.1. Composition chimique.....	22
III.3. Exemples de déchets agricoles utilisés comme adsorbants pour l'élimination des polluants.....	23
III.3.1. Peaux de pomelo.....	23
III.3.2 Pelures d'ail.....	23
III.3.3. Moelle de coco.....	24
III.3.4. Coquilles de pistaches	24
III.3.5 Epluchures de pommes de terre	24
III.3.6. Les peaux de bananes, les écorces d'orange et de grenades	25

Partie expérimentale

Chapitre I: Matériel et méthode

I.1. Introduction	26
I.2. Matériel et produits chimiques utilisés	26
I.2.1. Matériel	26
I.2.2. Produits chimiques utilisés	27
I.3. Préparation et caractérisation de l'adsorbant.....	27
I.3.1. Préparation.....	27
I.3.2. Caractérisation de l'adsorbant.....	27

I.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	28
I.3.2.2. Mesures texturales (B.E.T).....	28
I.3.2.3. Détermination des paramètres physico-chimiques	
a) Le ph du point de charge nulle (PHpzc).....	29
b) Taux d'humidité.....	30
I.4. Caractérisation de l'adsorbat (JB).....	31
I.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....	31
I.4.2. Méthode de dosage.....	32
I.4.3. Préparation des solutions.....	32
I.5. Essais d'adsorption du JB sur le résidu agricole.....	33
I.5.1. Protocole expérimental des essais d'adsorption.....	33
I.5.2. Calcul des quantités adsorbées.....	34
I.5.3. Calcul du taux d'élimination.....	34

Chapitre II : Résultats et discussions

II.1. Introduction	35
II.2. Caractérisation de l'adsorbant.....	35
II.2.1. Caractéristiques physico-chimiques	35
II.2.2. Analyses par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (I.R.T.F).....	35
II.2.3. Isothermes d'adsorption d'azote à 77,35 K	36
II.3. Résultats des tests d'adsorption du JB.....	38
II.3.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur le phénomène d'adsorption	38
II.3.1.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale en JB	38
II.3.1.2. Influence de la concentration de la suspension de REA.....	40
II.3.1.3. Influence du pH.....	40
II.3.1.4. Influence de la vitesse d'agitation.....	41
II.3.1.5. Influence de la température.....	42
II.3.1.6. Influence de la granulométrie	44
II.4. Etude de l'isotherme d'adsorption.....	45
II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	46
II.5.1. Modèle de Langmuir.....	46
II.5.2. Modèle de Freundlich	46
II.5.3. Modèle de Temkin.....	47
II.6. Modèles cinétiques.....	48

II.6.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren).....48
II.6.2. Modèle cinétique de second ordre.....50
Conclusion.....51

Liste des symboles

A : Absorbance ou densité optique.

B_T : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)

C : Concentration molaire (mol/L).

C₀ : Concentration initiale ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

C_e : Concentration à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

C_t : Concentration à l'instant t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

I₀ : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau transmis.

K₁ : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

K₂ : Constante de vitesse de second ordre ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

K_F : Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$).

K_L : Constante de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$).

L : Épaisseur de la cuve (cm).

m : Masse d'adsorbant (g).

n : Paramètre énergétique de Freundlich.

1/n : Intensité d'adsorption.

P : Pression du gaz (mm Hg).

P₀ : Pression de vapeur saturante (mm Hg).

P/P₀ : Pression relative à une température T donnée.

q_e : Quantité d'adsorbant fixé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre .

q_m : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

q_t : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'instant t (mg/g).

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

R² : Coefficient de corrélation.

R_L : Facteur de séparation.

t : Temps (min).

T : Température (K).

V : Volume de la solution (L).

x : Quantité de soluté adsorbé (mg).

pH : Potentiel Hydrogène.

JB : Jaune Bézacryl.

UV-Vis : Ultraviolet-Visible

I.U.P.A.C: International Union of Pure and Applied Chemistry

BET : Brunauer, Emmet et Teller.

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

JB : Jaune Bézacryl.

REA : Résidu Agricole.

ω : vitesse d'agitation (trs. min^{-1}).

α : Pente de la droite transformé BET (g.cm^{-3}).

β : Ordonné à l'origine de la droite transformé BET (g.cm^{-3}).

ρ : Masse volumique g.cm^{-3}

ε : Coefficient d'absorption molaire.

λ_{max} : Longueur d'onde maximale (nm).

ΔG : Variation de l'enthalpie libre (J.mol^{-1}).

ΔG° : Variation de l'enthalpie libre standard (J.mol^{-1}).

ΔH° : Variation de l'enthalpie standard (J.mol^{-1}).

ΔS : Variation de l'entropie ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

ΔS° : Variation de l'entropie standard ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Liste des symboles

A : Absorbance ou densité optique.

B_T : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)

C : Concentration molaire (mol/L).

C₀ : Concentration initiale ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

C_e : Concentration à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

C_t : Concentration à l'instant t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

I₀ : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau transmis.

K₁ : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

K₂ : Constante de vitesse de second ordre ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

K_F : Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$).

K_L : Constante de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$).

L : Épaisseur de la cuve (cm).

m : Masse d'adsorbant (g).

n : Paramètre énergétique de Freundlich.

1/n : Intensité d'adsorption.

P : Pression du gaz (mm Hg).

P₀ : Pression de vapeur saturante (mm Hg).

P/P₀ : Pression relative à une température T donnée.

q_e : Quantité d'adsorbant fixé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre .

q_m : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

q_t : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'instant t (mg/g).

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

R² : Coefficient de corrélation.

R_L : Facteur de séparation.

t : Temps (min).

T : Température (K).

V : Volume de la solution (L).

x : Quantité de soluté adsorbé (mg).

pH : Potentiel Hydrogène.

JB : Jaune Bézacryl.

UV-Vis : Ultraviolet-Visible

I.U.P.A.C: International Union of Pure and Applied Chemistry

BET : Brunauer, Emmet et Teller.

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

JB : Jaune Bézacryl.

REA : Résidu Agricole.

ω : vitesse d'agitation (trs.min^{-1}).

α : Pente de la droite transformé BET (g.cm^{-3}).

β : Ordonné à l'origine de la droite transformé BET (g.cm^{-3}).

ρ : Masse volumique g.cm^{-3}

ε : Coefficient d'absorption molaire.

λ_{max} : Longueur d'onde maximale (nm).

ΔG : Variation de l'enthalpie libre (J.mol^{-1}).

ΔG° : Variation de l'enthalpie libre standard (J.mol^{-1}).

ΔH° : Variation de l'enthalpie standard (J.mol^{-1}).

ΔS : Variation de l'entropie ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

ΔS° : Variation de l'entropie standard ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Liste des Tableaux

LISTE DES TABLAEUX

Tableau 1 : Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	4
Tableau 2 : Les Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	15
Tableau3 : Classification chimique des colorants.....	16
Tableau4 : Classification tinctoriale des colorants.....	18
Tableau 5 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.....	21
Tableau 6 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	27
Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques du Jaune Bézacryl.....	31
Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques du résidu agricole.....	35
Tableau 9 : Position et identification des bandes de vibrations de IR de résidu agricole.....	36
Tableau 10 : Résultats du modèle BET.....	38
Tableau 11 : Volume poreux total et surface spécifique de l'adsorbant.....	38
Tableau 12 : Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de la température étudié.....	44
Tableau 13 : Valeurs des constantes de Freundlich.....	47
Tableau 14 : Valeurs des constantes Temkin.....	48
Tableau 15 : Constantes de vitesse K_2 et quantités adsorbées expérimentales et théoriques à l'équilibre.....	50

Liste des Figures

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Les principaux types de gilles (H, L, S et C).....	6
Figure 2 : La classification des isothermes de L'I.U.P.A.C.....	7
Figure 3 : Détermination du pH du point de zéro charge (pH_{pzc}) du l'adsorbant étudié.....	30
Figure 4 : Formule développée du Jaune Bézacyl.....	31
Figure 5 : Spectre d'absorption de colorant JB.....	32
Figure 6 : Courbes d'étalonnage du colorant (JB) à différents pH.....	33
Figure 7 : Spectre IR des (REA avant adsorption)	36
Figure 8 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote sur notre échantillon.....	37
Figure 9 : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote.....	37
Figure 10 : Evolution de la quantité de JB adsorbée à l'équilibre en fonction du temps de contact et de la concentration initiale du JB.....	39
Figure 11 : Effet de la concentration du résidu agricole sur le taux d'élimination de JB.....	40
Figure 12 : Evolution de la quantité de colorant JB adsorbée et du taux d'élimination en fonction du pH.....	41
Figure 13 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant JB.....	42
Figure 14 : Évolution de la quantité adsorbée en colorant en fonction de la température.....	43
Figure 15 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	43
Figure 16 : Évolution de la quantité de colorant JB adsorbé en fonction de la fraction de l'adsorbant adsorbé en JB.....	45
Figure 17 : Isotherme d'adsorption du colorant JB sur REA.....	45
Figure 18 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.	46
Figure 19 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich	47
Figure 20 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin	48
Figure 21 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de pseudo-premier-ordre pour les différentes concentrations en JB.....	49
Figure 22 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de pseudo-second-ordre pour les différentes concentrations en JB.....	50

Introduction

Introduction

La contamination des ressources en eau, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. On y retrouve des résidus de produits nettoyants domestiques, des rejets industriels et commerciaux variés. Ces effluents engendrent une pollution de plus en plus importante, menaçant l'environnement et la santé de l'homme [1].

L'industrie du textile, pour ses différents usages, rejette une eau le plus souvent chargée en colorants. Ces derniers sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. Leur production mondiale est évaluée à 800 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, est rejetée lors des étapes de fabrication et de coloration des tissus [1,2].

Les rejets d'eau fortement chargés en colorants dans l'écosystème génère des problèmes de pollution esthétique, sachant qu'ils sont clairement apparents pour des concentrations inférieures à 1 mg/L et que leur concentration dans les eaux usées de textiles varie de 10 à 200 mg/L. Ils sont peu ou pas biodégradables [3]. En outre leur présence dans les systèmes aquatiques, même à faible concentration, réduit la pénétration de la lumière et a donc un effet néfaste sur la photosynthèse [4].

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent [5].

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée pour traiter et décolorer des effluents pollués tels que : la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membranes...etc. Cependant, ces procédés sont souvent coûteux ce qui a encouragé la recherche à trouver d'autres méthodes concurrentes [6].

L'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. C'est une méthode analytique de choix, très efficace et simple d'utilisation [7]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger le polluant (adsorbat) par un matériau solide appelé adsorbant.

La valorisation des résidus de l'agriculture, sans générer de polluants, est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse sont utilisés comme

adsorbants pour l'élimination des polluants. Nous pouvons citer à titre d'exemple : Les peaux de pomelo [8], la moelle de coco [9], les pelures d'ail [10], les épluchures de pommes de terre [11], la poudre d'écorces d'eucalyptus [12], la peau de banane, les écorces d'oranges et de grenades [13].

Les objectifs que nous nous sommes fixés dans notre étude sont d'une part, valoriser les déchets agricoles en leur conférant des propriétés d'adsorption de façon à enrichir leur domaine d'applications et d'autre part contribuer par l'élimination d'un colorant (Jaune Bézacryl) à la protection de l'environnement.

En plus de l'introduction et de la conclusion, notre mémoire de fin d'études comporte deux parties :

Partie théorique : Elle consiste en une recherche bibliographique organisée autour de trois volets.

- Le premier sera consacré à une description détaillée de la théorie de l'adsorption ;
- Nous donnerons dans le deuxième volet des généralités sur les colorants ;
- Le troisième volet est consacré aux généralités sur les déchets et l'utilisation des déchets agricoles comme adsorbants pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques.

Partie expérimentale : Elle comporte deux chapitres :

- Dans le premier, nous présenterons le matériel et les protocoles expérimentaux utilisés ;
- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions qui concernent :
 - La caractérisation de l'adsorbant utilisé : La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ; BET ; les analyses physico-chimiques (Le taux d'humidité et le pH du point de zéro charge (pH_{pzc}) ;
 - Les tests d'adsorption du système Jaune Bésacryl/Résidu agricole.

Nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et la proposition de certaines perspectives.

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Historique

Le terme **adsorption** est apparu en 1881, utilisé par **KAYZER** pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir. Tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène constitue « l'adsorption » [1,2]. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [3].

I.2. Définition

L'**adsorption** est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant (On appelle généralement adsorbat la molécule qui s'adsorbe et adsorbant le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs [4].

I.3. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption : adsorption chimique et adsorption physique classés selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat et l'adsorbant.

I.3.1. Adsorption chimique (chimisorption)

Elle résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. " Celle-ci peut être covalente ou ionique".

Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'adsorption élevées, qui sont de l'ordre de **10 kcal/mol** Ce processus se produit à haute température, de plus, il est caractérisé par son irréversibilité [5,6].

I.3.2. Adsorption physique (physisorption)

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (liaisons de Van der Waals) entre la matrice solide et l'adsorbat. C'est aussi un processus réversible et aucune modification de la structure de la molécule

adsorbée n'en résulte. Ce phénomène se produit à basse température et pour des énergies de l'ordre de 10 kcal/mol [7].

Les critères qui permettent de différencier l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont rassemblés dans le Tableau 1 :

Tableau 1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [8,9]

Adsorption	Physique (physisorption)	Chimique (chimisorption)
Energie d'adsorption (kcal/mol)	5 à 10	10 à 100
Nature des interactions	Liaisons faibles (Van der Waals)	Liaisons fortes (forces ioniques)
Caractéristique du phénomène	Non spécifique	Spécifique
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Réversibilité d'adsorption	Elevée	Limitée irréversible
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche

I.4. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physico-chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbant, Ce processus s'opère en trois étapes [10] :

- ✚ Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant ;
- ✚ Le transfert de matière interne macroporeux (50 nm 500Å) : les molécules migrent à l'intérieur de macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain ;
- ✚ Le transfert de matière interne microporeux (2 nm 20Å) : les molécules diffusent dans les micropores.

I.5. Facteurs influant sur l'adsorption

Il existe plusieurs paramètres qui sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption [11].

I.5.1. Facteurs liés à l'adsorbant

- ❖ Sa surface spécifique ;
- ❖ La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à sa surface ;

- ❖ La distribution de la taille des pores ;
- ❖ La masse.

I.5.2. Facteurs liés à l'adsorbat

- ❖ La solubilité ;
- ❖ La polarité ;
- ❖ La masse molaire ;
- ❖ La taille des particules ; La porosité
- ❖ La nature des groupements fonctionnels (acides, basiques ou neutres).

I.5.3. Facteurs liés aux conditions opératoires

- ❖ La température du milieu ; 50°C
- ❖ La vitesse d'agitation du milieu réactionnel ; 500trs /min
- ❖ Le temps d'équilibre entre l'adsorbat et l'adsorbant ; 3h
- ❖ Le pH du milieu ; 10
- ❖ La concentration en adsorbant et adsorbat. 0.4g/l et 200mg/l

I.6. Les isothermes d'équilibre d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe émet des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter. [12]. L'étude des isothermes d'adsorption nous permet d'avoir des informations sur le mécanisme d'adsorption dont les caractéristiques les plus importantes sont les suivantes [13] :

- Vitesse d'adsorption ;
- Existence des paliers sur les isothermes ;
- Type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire) ;
- Orientation des molécules adsorbée ;
- Influence de la température ;

- Nature des interactions adsorbant-adsorbât.

I.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs classifications sont proposées, On distingue celle de giles et celle de l'I.U.P.A.C

I.6.1.1. Classification de Giles

Giles et al (1974) ont proposé quatre classes principales d'isothermes nommées S, L, H et C, basées sur la forme initiale de la courbe (figure 1).

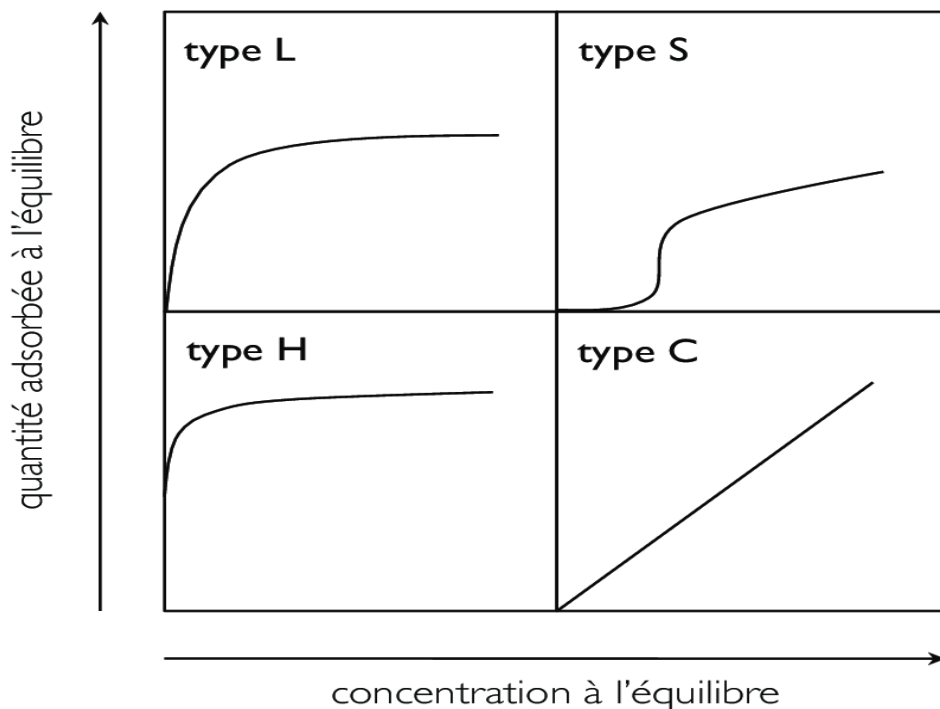


Figure 1 : Principaux types d'isothermes (H, L, S et C).

- **Classe S**

Les isothermes de cette classe sont présentés à faible concentration, leur concavité est tournée vers le haut, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption d'autres molécules (adsorption coopérative) [14].

- **Classe L**

Les courbes de types L ou de « **Langmuir** » sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. Ce type de courbes, suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition

entre les molécules de solvant et de soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [15].

- **Classe H**

Ce type de courbe est obtenue pour des solutés ayant une grande affinité pour l'adsorbant. A très faibles concentrations les courbes ne débutent pas à zéro mais a une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées [14].

- **Classe C**

Sous forme de ligne droite, signifiant qu'il y'a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [14].

I.6.1.2. Classification de l'I.U.P.A.C

Les formes d'isothermes les plus rencontrées sont regroupées selon la classification établie par Brunauer, Deming et Teller en six catégories rassemblées dans la figure 2. Cette classification reste très simplifiée car les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs types I jusqu' à VI [16].

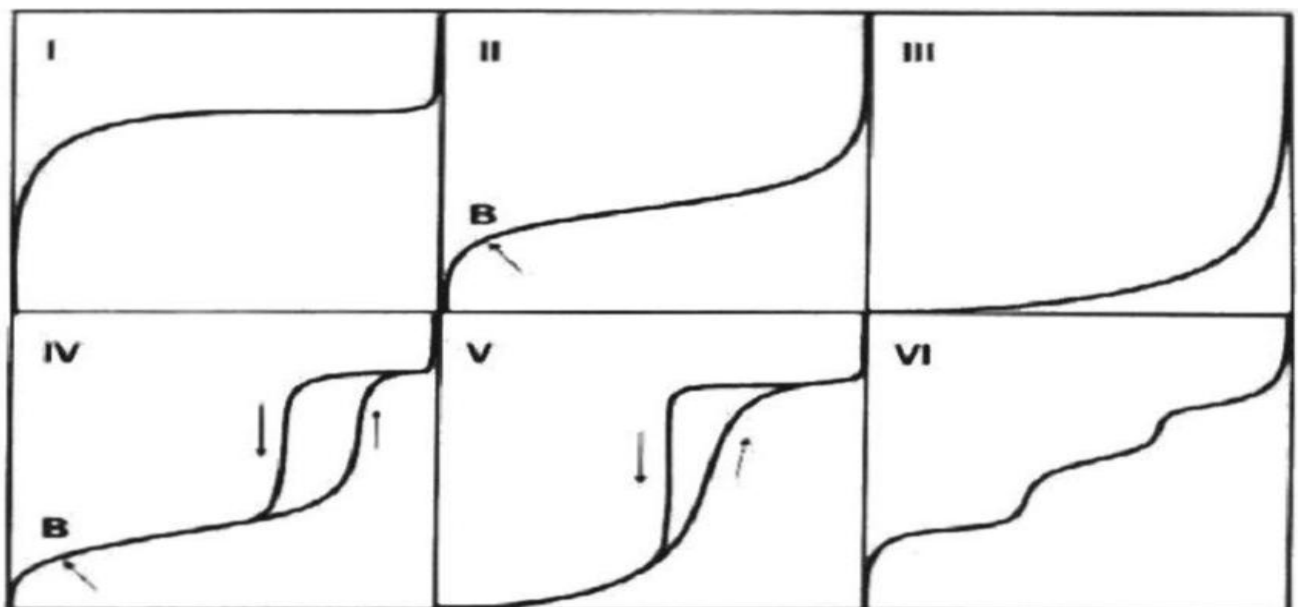


Figure 2 : Classification de l'I.U.P.A.C

Type I

Elle est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivi par un palier approximativement horizontal jusqu'à la

pression de vapeur saturante (pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée). Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores, c'est-à-dire des pores de diamètres inférieurs à 2 nm selon la classification de l'I.U.P.A.C. Mais ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour former une couche monomoléculaire complète sur la surface du solide [17].

Type II

Sont de loin les plus couramment rencontrées, elles traduisent l'adsorption sur des surfaces non poreuses. Leur étude pour de très nombreux couples adsorbat-adsorbant a conduit à conclure empiriquement que la quantité de gaz adsorbée au point B, figure 2, qui marque le coude sur l'isotherme, devrait correspondre approximativement à l'adsorption d'une monocouche. L'adsorption multicouche commence aux pressions plus élevées [17]

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des Macropores de diamètre supérieurs à $>500 \text{ \AA}$.

Type III

Sont assez rares. Elles montrent une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité adsorbée est importante. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées. Dans un tel cas, la condensation est atteinte à la pression saturante alors que l'adsorption sur la surface est encore limitée. C'est le cas par exemple de l'adsorption de l'eau sur le graphite [17].

Type IV

Ont la particularité de présenter des hystérésis qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petit diamètre appelés mésopores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement entre 2 et 50 nm). Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat [17].

Type V

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme de type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la

monocouche ne soit totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores [18].

Type VI

Est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme [17].

I.7. Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour interpréter les isothermes d'adsorption tels que : les modèle de **Langmuir**, **Freundlich** et **Temkin**

I.7.1. Modèle de Langmuir

Langmuir est le premier à proposer une relation entre la quantité du gaz adsorbé et sa pression à l'équilibre. Langmuir définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules qui arrivent et celles qui quittent la surface de l'adsorbant. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes [17] :

- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- Tous les sites d'adsorption sont énergétiquement équivalents et la surface est uniforme ;
- Une seule molécule peut s'adsorber sur un site ;
- Il n'y pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'expression mathématique associé à ce modèle est donnée dans l'équation (1)

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (1)$$

Avec :

K_L : Coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse d'adsorption (L/mg) ;

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

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

x : Quantité de soluté adsorbé (mg) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

La linéarisation de l'équation (1) donne l'équation (2) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_e * K_L} \quad (2)$$

La représentation de $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e nous permet de déterminer q_m et K_L

Les caractéristiques de l'isotherme de **Langmuir** peuvent être exprimée par un nombre sans dimension appelé paramètre d'équilibre R_L (dit aussi facteur de séparation), défini par **McKay** et **Coll** en 1989 [19] par l'équation (3)

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (3)$$

Où C_0 est la concentration initiale de l'adsorbant : (mg/L).

L'équilibre est dit :

- ✓ Irréversible si : $R_L = 0$
- ✓ Linéaire si : $R_L = 1$
- ✓ Défavorable si : $R_L > 1$
- ✓ Favorable si : $0 < R_L < 1$.

I.7.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, repose sur les hypothèses suivantes [20] :

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents ;
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules ;
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation qui représente ce modèle est :

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

Où :

K_F : Constante de Freundlich qui donne une indication grossière de la capacité d'adsorption de l'adsorbant ($mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$). Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente. L'équation (5) représente la forme linéaire de l'équation de Freundlich [21].

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

La forme de l'isotherme dépend de la valeur de « $1/n$ », qui représente l'intensité d'adsorption et qui nous donne des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de « $1/n$ », on distingue les différents cas suivants [22] :

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

D'autre part **R.E Treybal** [23] rapporte que si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est difficile ;
- n est < 1 , l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable.

I.7.3. Modèle de Temkin

Temkin et **Pyzhew** en 1940 ont proposé un modèle qui prend en considération l'effet des interactions entre (**adsorbat/adsorbant**) sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent qu'à cause de ces interactions la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon l'équation (6) [24].

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (6)$$

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e = B_T \ln A + B_T \ln C_e \quad (7)$$

Où :

$$B_T = \frac{RT}{b}, \quad A = K_T \quad (8)$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits (8.314 J/ mol. K) ;

T : Température absolue en degrés Kelvin (K) ;

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/g) ;

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol) ;

Ces constantes sont obtenues en traçant $q_e = f(\ln C_e)$.

I.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation de l'adsorption permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption. Les données expérimentales peuvent être modélisées par des équations mathématiques. En présence de plusieurs modèles cinétiques, les plus fréquents sont les modèles de pseudo-premier et de pseudo second ordre etc. [25].

I.8.1. Modèle cinétique de pseudo- premier ordre (Modèle de Lagergren)

C'est le plus ancien des modèles, il a été proposé par Lagergren en 1898 [26]. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par formation de la liaison entre soluté et sites actifs. L'équation différentielle qui régit la cinétique d'adsorption est :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

Où :

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

q_e : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

. La valeur de q_t (mg/g) à l'instant t est obtenue partir de la relation (10)

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (10)$$

Avec :

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg/L) ;

C_t : Concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg/L).

L'intégration de l'équation (9) entre 0 et t, conduit à l'équation (11) :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (11)$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer q_e théorique et la constante de vitesse de premier ordre K_1 .

I.8.2. Modèle de Ho et McKay (Modèle pseudo-cinétique d'ordre 2)

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre espèces en solution et adsorbées, il est représenté par l'équation (12) [27] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Où :

K_2 : Constante de vitesse de second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (12) entre (0 et t) conduit à l'équation (13) :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (13)$$

Avec :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (14)$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de $1/(q_e - q_t)$ en fonction de t conduit à une droite qui permet d'accéder à la constante de vitesse K_2 .

I.9. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption

Le but de cette étude est de calculer les paramètres thermodynamiques telles que :

Les variations standard de : L'entropie (ΔS°), l'enthalpie (ΔH°) et de l'enthalpie libre (ΔG°).

Celles-ci nous renseignent respectivement, sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption et de préciser la spontanéité ou non du processus d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par l'équation (17) [28] :

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (15)$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbat fixée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g). Elle est définie par la relation (16) :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (16)$$

Où :

C_e : Concentration en adsorbat dans le surnageant à l'équilibre (mg/L) ;

V : Volume de la solution (L).

En remplaçant (16) dans (15) on aura :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (17)$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes donnée par l'équation (18) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (18)$$

La variation de l'enthalpie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (19)$$

À l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent : $\Delta G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln K_d$ (20)

$$\text{D'autre part : } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (21)$$

La combinaison des équations (20) et (21), conduit à l'équation (22) correspondant à la loi de Van'tHoff :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (22)$$

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer les valeurs de ΔS° , ΔH° et ΔG° du processus d'adsorption [29].

Références bibliographiques

- [1] : N. Tazerouti, " Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. " Thèse de magister en génie tannerie. Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, (2012).
- [2] : N.Chaouch " Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physicochimique des eaux polluées." Thèse de doctorat. Université hadj Lakhdar–Batna (2014).
- [3] : Sun L-M., Meunier F. Adsorption. Aspects théoriques. Technique de l'ingénieur, J 2730.
- [4] : Julien Reungoat. " Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone : Application au traitement d'effluents aqueux industriels ". Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Toulouse, Université de Toulouse, (2007)
- [5] : DeLaat, J. " Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation". Thèse de doctorat de 3ème cycle. Université de Poitiers. 1988.
- [6] : Matson, J. S, et al. colloid Interface science. 1969.
- [7] : Matson, J.S et Mark, H.B. Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution. New york : Marcel Dekker, 1971.
- [8] :] F. Zahaf, Etude structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants, Thèse de Doctorat en Sciences, Université Mustapha Stambouli de Mascara (2017).
- [9] : Alazouzi, compte rendu de l'académie des sciences-Series IIA-Earth and Planetry Science, (2) (1999) 329.
- [10] : C. Manole, Creangă, procédé ADOX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).
- [11] : Nigro, Sabrina, SIHALI, Louiza, BOUDRAHEM, Farouk, et al. Elimination des ions Pb^{2+} par adsorption sur des charbons actifs préparés et encapsulés dans un réacteur agité fermé. 2015. Thèse de doctorat. Université de Bejaïa.
- [12] : I.U.P.A.C, 57 (1985) 603.

- [13] : C.E Chitour, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Physico-chimie des surfaces OPU, 2 (1992) 462.
- [14] : Ubago-Perez , R.Carrasco-Marin, F, Fairen-Jimenez, David, et al. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. Microporous and mesoporous materials, 92 (2006), p. 64-70.
- [15] : Ribéreau-Gayon, Pascal. Les Composés phénoliques des végétaux: par Pascal Ribéreau-Gayon.. Dunod, 1968.
- [16] : Chitour, C. Physico-chimie des surfaces «l'adsorption gaz-solide et liquide solide», Tomes 2. 2013.
- [17] : R.B. Moulay, Contribution à L'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multi parois, Thèse de doctorat, Henri Poincaré, Nancy-I, France ,2004.
- [18] : Chitour, C. Physico-chimie des surfaces «l'adsorption gaz-solide et liquide solide», Tomes 2. 2013.
- [19] : S.Aliouche, Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, Mémoire de magister en chimie, Université Mentouri Constantine, (2007).
- [20] : H.M.F. Freundlich. Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem, 57 (1906) 385–470.
- [21] : M. Rao et al, Removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solutions using begasse and fly ash, waste manage, 22 (2002) 821-830.
- [22] : M.O.S.O. Kankou, Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite de fleuve Sénégal en Mauritanie-étude en laboratoire du comportement de deux pesticides, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2004).
- [23] : R.E.Treybal, Mass transfert operation, McGraw-Hill Book Company, Third Eddition (1981).
- [24] : M.J. Temkin.,V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir Isotherms, Acta Physiochim.USSR 12 (1940) 217–222.
- [25] : J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, N.JU.Y. Indraswati, S. Ismadji. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studie. Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 616-645.
- [26] : HO, Yuh-Shan. Review of second-order models for adsorption systems. Journal of hazardous materials, 136 (2006), p. 681-689.
- [27] :] Y.S.Ho, Review of second-order models for adsorption systems, J. Hazard.Master, 316 (2006) 681-689.
- [28] : S.H. Lin, R.S. Juang, Heauvy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite, J. Hazard. Mater, B92 (2002) 315-326.

[29] : Y. Önal, C. Akmil BaÇar, Ç. Sarici. Ozdemir, Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated Carbon, J. Hazard, 146 (2007) 192-203.

II. Les colorants

II.1. Historique

Depuis le début de l'humanité les colorants sont utilisés dans toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau ainsi que la teinture des vêtements jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelles.

En 1856 le chimiste anglais William Henry Perkin, en essayant de synthétiser la quinine artificielle à partir d'allyletoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) et l'industrie des colorants synthétiques est alors née [1]. Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application.

II.2. Définition

Les colorants sont des composés organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer le support sur lequel ils sont appliqués. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayons lumineux dans le spectre visible (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 d'atomes appelés chromophores [2]. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaison π conjugués. Les principaux groupements chromophores et auxochromes sont rassemblés dans le tableau 2 [3].

Tableau 2 : Principaux groupements chromophores et auxochromes :

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

Les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits sur lesquels ils sont appliqués :

- ❖ Résistance à l'abrasion ;
- ❖ Stabilité photolytique des couleurs ;

- ❖ Résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

II.3. Utilisations et applications

Les colorants ont diverses applications dans l'industrie [2] :

- ✓ De la fourrure, coton, cuir ... ;
- ✓ Des matières plastiques (pigments) ;
- ✓ Peintures et revêtement, (pigments) ;
- ✓ Pharmaceutique (coloration des médicaments) ;
- ✓ Les produits cosmétiques ;
- ✓ Agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- ✓ De l'imprimerie (Encre, papier) 10%.

II.4. Classification

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur mode d'application aux différents substrats (papier, textile, cuir, matières plastiques, etc.) on distingue deux catégories de classification (chimique et tinctoriale)

II.4.1. Classification chimique

Elle repose sur la structure chimique et la nature du groupement, les familles de colorants les plus utilisées selon cette classification sont rassemblées dans le tableau 3 [1,4].

Tableau 3 : Classification chimique

Colorants	Utilisations
Azoïques : ils sont caractérisés par le groupement fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements (A et B) alkyles identiques ou non (azoïques symétrique et dissymétrique)	Teinture des fibres cellulosiques
Anthraquinoniques : Leurs chromophores sont des groupement carbonyles $> C = O$. En particulier, le rouge d'alizarine est obtenu par remplacement de deux atomes d'hydrogène H par deux groupements hydroxy OH. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel	Teinture de textile

peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.	
Indigoïdes : Leur principe actif est l'indole (composé bicyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo. Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo, provoquent d'importants effets hypsochromes avec une colorations peuvent aller de l'orange au turquoise.	Appliquée sur les fibres par procédé de cuve comme : <ul style="list-style-type: none"> • Nylon • Soie • Laine • Coton
Phtalocyanine : Les phtalocyanine ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) .	<ul style="list-style-type: none"> • Colorants • pigments
Xanthènes : composés hétérocycliques de formule $[C_{13}H_{10}O]$	Colorants alimentaires Produits cosmétiques Textiles et impression
Triphénylméthanes : Ce sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogéné sont remplacés par des groupes phényles dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène en para vis-à-vis du carbone méthanique.	<ul style="list-style-type: none"> • Colorants textile • Indicateur colorée
Nitrés et nitrosés : Ce sont des colorants formant une classe de substances très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait que leur prix est très modéré. Ceci est lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe «nitro» ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).	<ul style="list-style-type: none"> • Coloration de papier

II.4.2. Classification tinctoriale

C'est une classification par domaine d'application. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois ci par les auxochromes (acide, basique, réactif, direct, mordant, dispersé, cuve, pigment, métallifères, colorants au soufre, etc.) on mentionne quelques exemples dans le tableau 4.

II.5. Toxicité

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes. Ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux [7]. Les rejets d'effluents d'industries chargés en colorants, dans les rivières peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux micro-organismes.

Par ailleurs, leur faible biodégradabilité due à leur poids moléculaire élevée et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique. Les colorants peuvent avoir plusieurs effets sur la santé humaine, en effet, ils sont cancérigènes, mutagènes tératogènes et sont susceptibles d'entraîner plusieurs affections comme des nausées, des irritations du système respiratoire et de la peau [8].

Tableau 4 : Classification tinctoriale des colorants [5,6]

Colorant	Application	Systèmes
Acide anionique ou	<ul style="list-style-type: none"> • Laine (25 à 30 %) • Polyamide (70 à 75%) 	azoïques
Mordant	<ul style="list-style-type: none"> • Laine • Soie 	Pouvoir de formation des complexes avec des ions métalliques (Al, Fe, Co et plus souvent le chrome)
Direct	<ul style="list-style-type: none"> • Viscose • Le lin • La soie • Les fibres polyamides et le coton 	Azoïques, Sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonâtes). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques.
Basiques cationiques ou	Fibres : acryliques , polyamide	Azoïques, Les colorants basiques sont des dérivés mono- ou diazoïques ainsi que des dérivés azino.
Réactifs	Teinture du coton et de la laine et des polyamides	Azoïques (50%) Anthraquinoniques (25%)

		Méthane ,nitro et naphtéinique
Métallifères	Fibres polyamides	Azoïques, Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teintée à l'aide de colorants au chrome où de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères.
De cuve	Teinture et l'impression du coton cellulosiques, polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques	Indigoïdes et anthraquinones
Pigments	Utilisés dans les procédés d'impression	<ul style="list-style-type: none"> • Les pigments organiques sont des dérivés benzoïques. • Les pigments inorganiques Sont des dérivés de métaux telles que(Ti,Zn,Ba,Pb,Fe ,Mo,Ca,Al,Ma,Cd,Cr)

II.6. Procédés d'élimination des colorants des effluents textiles

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [9] et kurbus et al. [10] se divisent en trois types :

- Procédés physico-chimique ;
- Procédés chimiques ;
- Procédés biologiques.

II.6.1. Procédés physico- chimiques

-Coagulation- Flocculation : Ce sont des processus par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Ces derniers formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués [11].

- Adsorption : C'est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans le polluant liquide ou gazeux se fixent à la surface d'un solide [12].

- 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. C'est une technique largement utilisée pour le dessalement de l'eau de mer. On distingue la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse. [13].

-Echange d'ions : Dans certaines conditions, un matériau solide attire un ion d'une solution et rejette un autre de même signe [14].

II.6.2. Procédés chimiques

Ils sont généralement appliqués quand les procédés biologiques sont inefficaces. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques, et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et non toxiques. Les différents procédés d'oxydation sont :

-Procédés d'oxydation classique (POC) : Ces méthodes de traitement sont utilisées pour l'épuration des effluents par des oxydants puissants tels que :

- ◆ L'hypochlorite de sodium (NaClO),
- ◆ L'ozone (O_3)
- ◆ Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) avec ou sans catalyseur [15].

-Procédés d'oxydation avancée (POA) : Ils regroupent des méthodes chimiques, photochimiques, électrochimiques. Ils consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen de rayonnement ultraviolet (UV) en présence de peroxyde d'hydrogène [16,17]

- ◆ Réduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ;
- ◆ Méthodes complexométrique ;
- ◆ Résines échangeuses d'ions.

II.6.3. Procédés biologiques

L'élimination des polluants organiques par des micro-organismes constitue le moyen biologique que la nature utilise pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés se produisent selon deux modes :

- **Traitement aérobie :** La dégradation de la matière organique par les micro-organismes est effectuée en présence d'oxygène [18].

- **Traitement anaérobie :** La dégradation de la matière organique par les micro-organismes est effectuée en absence d'oxygène [18].

Dans le tableau 5 nous avons rassemblé les différentes technologies de dépollution des effluents textiles.

Tableau 5 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients. [19]

Technologies	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Alun ; ✓ Chaux ; ✓ FeCl₃ ; ✓ Poly électrolytes. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Equipements simples, ✓ Décoloration ; ✓ Relativement rapide ; ✓ Réduction significative de la DCO 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Formation de boues ; ✓ Adjonction de produits chimiques nécessaires ; ✓ Fonctionnement onéreux ; ✓ Coagulants non réutilisables ; ✓ Réduction spécifique de la couleur ; ✓ peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration Sur Membranes	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Osmose inverse ; ✓ Nano filtration ; ✓ Ultra filtration 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Utilisation simple et rapide ; ✓ Pas d'addition de produits chimiques ; ✓ Faible consommation énergétique ; ✓ Réduction de la Couleur, ✓ Grands volumes traités. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Investissement important ; ✓ Sélectif ; ✓ Encrassement rapide des membranes ; ✓ Pré et post traitements nécessaires.
Adsorption.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Carbone activé ; ✓ Silice. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Réduction efficace de la couleur ; ✓ Technologie simple ; ✓ Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Investissement et coûts de fonctionnement élevés ; ✓ Lent et limité en volume ; Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible ; ✓ Sélectif ; ✓ Formation de boues.
Oxydation Chimique.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Ozone ; ✓ Réactif de Fenton , Chloration 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Traitements de gros volumes ; ✓ Diminution nette de la coloration ; ✓ Décoloration rapide et efficace ; ✓ Opération simple ; Oxydant puissant. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Investissements et coûts de fonctionnements très élevés ; ✓ Efficacité limitée pour certains colorants ; ✓ Produits d'oxydation inconnus ; ✓ Coûts élevés ; ✓ Formation de sous-produits de chloration (trihalométhanes) cancérigènes.

Références bibliographiques

- [1] : Zawlotzki Guivarch E., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La-Vallée, 24 septembre (2004)
- [2] : Needles, Howard L, Textile fibres, dyes,finishes : and processes : a concise guide 1986.
- [3] : Welham, Arthur. The theory of dyeing (and the secret of life).(2000) .
- [4] : Kornbrust, D et Barfknecht, T7. Environ. Mutagène. (1985)
- [5] : Bouguerria, Hassiba. Synthèse et structure de complexes de métaux de transition à ligands azoïques
- [6] : Belmouden, M. Faculté des sciences d'Agadir. (2000). Thèses de doctorat.
- [7] : Nozet, Henri et Majault, Joseph. Textiles chimiques fibres modernes. Eyrolles (1976)
- [8] : Mansour, Hedi Ben, Barillier, Daniel, Corroler, David, et al. In vitro study DNA damage induced by Acid orange 52 and its biodegradation derivatives. Environmental toxicology and chemistry : An international journal, 2009, vol .28 no 3 p.489-495
- [9] : Barclay, S et Buckley, C. Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. 1ère édition. s.l. : The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, (2000).
- [10] : Kurbus, T, Slokar, Y.M et Le Marechal, A.M. Dyes Pigments. 54e édition. (2002).
- [11] : Benajah, Mounir. Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflottation en réacteur airlift. (2007). Thèse de doctorat.
- [12] : Kulkarni, M. Rajeswari, Revanth, T., Acharya, Anirudh, et autres. Elimination of Crystal Violet dye from aqueous solution using water hyacinth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. Technologies économes en ressources,(2017) ,p. 71-77.
- [13] : Herrelkas, Farida. Couplage des procédés membranaires aux techniques physicochimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. (2008). Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine.

- [14] : Ounissa, Kebiche. Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertes de Ain-Djassar. 2017.
- [15]: Barclay S., Buckley C. Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, for the South African. Water Research Commission, Vol.1, January (2000).
- [16] : Bouafia, Souad. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels. (2010). Thèse de doctorat. Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Sâad Dahlab.
- [17] : Hammami, Samiha. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. (2008). Thèse de doctorat. Université de Marne la Vallée.
- [18] : Türgay, Orçun, Ersöz, Gülin, Atalay, Süheyda, et al. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. Separation and Purification Technology, , 79(2011), p. 26-33.
- [19] : BLIEFERT, Claus et PERRAUD, Robert. Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets. De Boeck, (2001)

III Utilisation des déchets agricoles pour l'élimination des polluants

III.1. Définition d'un déchet

A l'origine, le mot déchet dérive du verbe déchoir. Un déchet signifierait par conséquent « se défaire ». Selon la définition adaptée dans les conventions internationales, un déchet est une substance ou un objet dont les gens veulent se débarrasser, ou dont ils ont l'obligation de se défaire en vertu des dispositions en vigueur [1]. Les déchets peuvent être sous forme solide, liquide ou gazeuse, produits par les activités humaines notamment industrielles et/ou les phénomènes naturels (épuration volcanique, inondation, etc...). En général, ils sont classés en fonction de différents critères comme leur provenance, leur composition et leur toxicité. Actuellement, les déchets solides sont soit incinérés, soit traités et recyclés, soit mis en décharge après leur inertie. Pour les effluents liquides et gazeux, différents traitements physico-chimiques et/ou biologiques, ont été développés dans le cadre de leur dépollution afin de se conformer aux réglementations en vigueur [2].

III.2. Les déchets agricoles

Les déchets agricoles sont présents sous plusieurs types dans la vie quotidienne ce qui proviennent de l'agriculture (culture des sols), la sylviculture (reboisement) et l'élevage des animaux domestiques.

- **Déchets organiques** (résidus de récoltes (noyaux d'olives, tiges de dattes, déjections des animaux)) ;
- **Déchets dangereux** (les déchets chimiques d'origine pharmaceutique, les emballages vides ayant contenu des produits phytosanitaires (herbicides, insecticides, pesticides en général) [3].
- **Les déchets de l'industrie agroalimentaire.**

III.2.1. Composition chimique

Les déchets agricoles sont essentiellement composés de matières organiques issues de la photosynthèse (Le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote) sont les quatre éléments principaux des composés organiques. Dans les matières organiques d'origine végétale, ils sont présents sous forme de polymères naturels comme la **cellulose**, l'**hémicellulose**, les **lignines**...et. Les composés minéraux comme (Ca , K, Mg, Na, Si, et certains métaux lourds) représentent une faible proportion dans les déchets agricoles. Leur présence est néanmoins nécessaire pour le développement des plantes. Les substances inorganiques constituent les

condres d'incinération. Du fait de la diversité des déchets des espèces végétales, il n'est pas possible de donner une composition chimique type pour les déchets végétaux [4].

III.3. Exemples de déchets agricoles utilisés comme adsorbants pour l'élimination des polluants

Des techniques alternatives sont aujourd'hui étudiées, afin de réduire les coûts de traitement d'une part et d'utiliser au maximum des ressources renouvelables et valoriser les sous-produits de l'agriculture ou les déchets issus d'activités industrielles ou agricoles, d'autre part. Ainsi, les produits naturels, disponibles en large quantité ou certains déchets industriels ou agricoles peuvent présenter un potentiel adsorbant intéressant pour le traitement des eaux contaminées [3]. En général, un matériau adsorbant est économique s'il est utilisable dans un procédé simple, s'il est abondant naturellement (au moins localement) ou s'il constitue un sous-produit ou un déchet d'une activité industrielle ou agricole. Ainsi de nombreuses recherches ont été menées sur une grande variété de matériaux tels que les écorces, les lignines, les chitines, les algues, la biomasse microbienne morte, la canne à sucre, les fibres de betteraves, le coton, la laine, certaines condres, etc [5].

Nous citerons à titre d'exemples quelques déchets agricoles utilisés comme adsorbants dans l'élimination de polluants :

➤ Peaux de pomelo

Les peaux de pomelo activées au chlorure de zinc ($ZnCl_2$) ont été utilisées comme biosorbant pour l'élimination des ions Pb^{2+} des eaux usées. Les résultats ont montré que le taux d'élimination maximal (90%) a été atteint pour un pH des eaux usées de 5.3 à 6.5, pour des concentrations initiales en peaux de pomelo et Pb^{2+} , respectivement égales à 10g/L et 100mg /L, à une température de 30°C et un temps d'équilibre de 90 minutes [6]. Les peaux de pomelo ont également été utilisées comme adsorbant pour éliminer le bleu de méthylène. Les résultats ont montré que la quantité maximale de colorant adsorbé (133mg/g) est obtenue à pH 8, pour des concentrations en peaux de pomelo et en bleu de méthylène respectivement égales à 4 g/L et 140 mg/L et à une température de 30°C [7].

➤ Pelures d'ail

L'étude de d'optimisation de l'adsorption du phénol sur les pelures d'ail a également été menée par Muthamilselvi et al [8]. Les conditions optimales pour l'élimination maximale du phénol d'une solution aqueuse de 50 mg/L sont : pH 2, concentration de l'adsorbant (2,1g/L), temps de contact 7h et vitesse d'agitation 135 trs/min. Les résultats de l'étude ont montré qu'une élimination de phénol

à plus de 80% était possible dans les conditions optimales susmentionnées. La capacité d'adsorption maximale est de 14.49mg/g (déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir).

L'étude d'optimisation de l'adsorption du bleu de méthylène sur les pelures d'ail a été menée aussi par hameed et al [9]. Sous certaines conditions expérimentales : pH 12, temps d'équilibre expérimental 3,5 h, concentration initiale en colorant 200mg/L, et a une température de 50°C, la capacité d'adsorption était de 142.8 mg/g.

➤ **Moelle de coco**

Namasivayam et col [10] ont utilisé la moelle de coco comme adsorbant pour l'élimination de deux colorants, la rhodamine B et le violet acide, par un déchet agricole (la moelle de coco) séchée, tamisée et carbonisée à 700°C. Il ressort de leurs résultats que : dans le cas de la rhodamine B les temps d'équilibre 5, 7, 10 et 20 minutes sont atteints pour des concentrations en colorant respectivement égales à 10, 20, 30 et 40mg/L.

Pour le violet acide le temps d'équilibre est atteint en 40 minutes pour toutes les concentrations. Bien que la moelle de coco soit disponible, les faibles capacités d'adsorption respectivement de 2,56 et 8,06 mg/g, pour la rhodamine B et le violet acide, en font un mauvais adsorbant pour ces deux colorants.

➤ **Coquilles de pistaches**

M. El-Azazy et al [11] ont utilisé les coquilles de pistaches comme adsorbant naturel pour l'élimination de la fuchsine basique des échantillons d'eaux usées. Les résultats de cette étude ont montré qu'il s'agit d'une physisorption avec une énergie d'adsorption de 7,4 kJ/mol, et une capacité maximum d'adsorption de 58,8mg/g. L'étude cinétique a montré que l'adsorption est de pseudo second ordre.

➤ **Epluchures de pommes de terre**

S. Boumchita et al ont étudié l'adsorption d'un colorant le bleu de méthylène (BM) sur des épluchures de pommes de terre [12]. Les résultats ont montré que la quantité maximale de BM adsorbé est de 32,70 mg/g. L'adsorption obéit au modèle cinétique de pseudo-second ordre. Les paramètres thermodynamiques tels que les variations de : l'enthalpie (ΔH°), l'entropie (ΔS°) et de l'enthalpie libre (ΔG°) ont été également évalués pour prédire la nature de l'adsorption. Les résultats indiquent que le procédé d'adsorption est une physisorption spontanée et exothermique.

➤ **Les peaux de bananes, les écorces d'orange et de grenades**

N. Oubagha et al, se sont intéressés à l'élimination d'un colorant textile, le Bleu Solophényle GL(CI direct 71) par les peaux de bananes, les écorces d'orange et de grenade [13]. Les résultats obtenus dans ce travail ont permis de montrer 'que le taux d'élimination de ce colorant sur les peaux de bananes, les écorces d'orange et de grenades sont respectivement égaux à 98 %, 97,5 % et 93 %.

Références Bibliographiques

- [1] : S. Galaup, C. Baudoin, Droit et politiques des déchets industriels. Déchets Sciences & Techniques, 1 (1996) 4-7.
- [2] : N. Mirghaffari, Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998.
- [3] Wang, X.-X., X. Lv, et al. (2015). "Identification and characterization of naturally occurring inhibitors against UDP-glucuronosyltransferase 1A1 in Fructus Psoraleae (Bu-gu-zhi)." Toxicology and Applied Pharmacology **289**(1): 70-78.
- [4] : N, Mirghaffari, Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (1998).
- [5] Bouhadjera, K., W.Lemlikchi, et al. « valorisation des pelures de pommes de terre pour le traitement d'une solution aqueuse contenant un colorant textile (réactive Blue 72) ». Journal of Water and Environmental Sciences 219-229. (2017)
- [6] Pei, Y. Y. and J. Y. Liu . Adsorption of Pb²⁺ in wastewater using adsorbent derived from grapefruit peel. Advanced Materials Research, Trans Tech Publ. (2012)
- [7] Hou, S. X. Adsorption properties of pomelo peels against methylene blue in dye wastewater. Advanced Materials Research, Trans Tech Publ (2013).
- [8] Muthamilselvi, P., R. Karthikeyan, et al."Adsorption of phenol onto garlic peel: Optimization, kinetics, isotherm, and thermodynamic studies." Desalination and Water Treatment **57**(5) (2016) 2089-2103.
- [9] Hameed, B., J. Salman, et al. "Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones." Journal of hazardous materials **163**(1) (2009)121-126.
- [10] Namasivayam, C., R. Radhika, et al. "Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith." Waste management **21**(4) (2001) 381-387.
- [11] El-Azazy, M., A. S. El-Shafie, et al. "Eco-structured biosorptive removal of basic fuchsin using pistachio nutshells: A definitive screening design—based approach." Applied Sciences **9**(22)(2019) 4855.

- [12] S. Boumchita^{1*}, A. Lahrichi², Y. Benjelloun¹, S. Lairini¹, V. Nenov³, F. Zerrouq¹ , Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato peel] , J. Mater. Environ. Sci. 7 (1) (2016) 73-84 Boumchita et al. ISSN: 2028-2508 CODEN: JMESC 73.
- [13] Aziri S., Mouri, N., Berkane N., Meziane S. Élimination des ions Fe(II) en solution aqueuse par adsorption sur la poudre d'écorces d'eucalyptus, Journal of Materials, Processes and Environment May edition..4 (2016) ISSN : 2335-1020.

Partie expérimentale

Chapitre I
Matériel et méthodes utilisés

Chapitre I

Matériel et méthodes utilisés

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé : le résidu agricole. Nous décrirons ensuite le mode de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbant utilisé : le Jaune Bézacryl (JB) sur le résidu agricole.

I.2. Matériel et produits chimiques utilisés

I.2.1. Matériel utilisé

Pour nos expériences, nous avons utilisé le matériel suivant :

- **Hachoir** : De marque FRITSCH pour broyer le résidu agricole ;
- **Tamiseuse** : L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque RETSCH AS400 équipée d'une série de tamis de marque RETSCH de différentes dimensions. La durée du tamisage est de 10 min ;
- **pH mètre** : La mesure du pH et de la température des solutions aqueuses du Jaune Bezacryl (JB), a été effectuée à l'aide d'un pH mètre à affichage numérique de marque BOECO BT-675, muni d'une électrode combinée, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la lecture de la température. Le pH des solutions aqueuses est ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH) de concentrations égales à 0.1N ;
- **Centrifugeuse** : La séparation du mélange (Solution de JB-Résidu agricole) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH ZENTRIFUGEN EBA20 dont la vitesse de centrifugation a été fixée à 6000 trs/min pendant 5 minutes ;
- **Balance** : Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision égale à ± 0.0001 g ;
- **Multimètre** : La conductivité de l'eau distillée a été mesurée avec un multimètre à affichage numérique de marque INOLAB WTW Séries Multi 720 ;
- **Plaque chauffante** : L'agitation et le chauffage des solutions, ont été réalisés sur une plaque chauffante de marque SI Analytics GmbH ;

- **Spectrophotomètre** : Les absorbances des solutions de JB ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-Visible mono-faisceau de marque SHIMADZU équipé d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou de la Transmittance T. d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou de la Transmittance T.

I.2.2. Produits chimiques

Les produits chimiques et leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produit chimique	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Chlorure d'hydrogène	HCl	36,46	36-38	Honeywell
Hydroxyde de Sodium	NaOH	40,00	99	SIGMA-ALDRICH
chlorure de sodium	NaCl	58,44	99,0-100,5	PROCHIMA-SIGMA

I.3. Préparation et caractérisation de l'adsorbant

I.3.1. Préparation

Le résidu agricole utilisé, a été lavé soigneusement sous agitation avec de l'eau de robinet puis avec de l'eau distillée puis séché à l'étuve à 105° C pendant 12 h. Nous avons ensuite procédé au broyage et au tamisage à l'aide d'une série de tamis de dimensions différentes (100,300) μm . L'adsorbant est ensuite stocké dans des flacons.

I.3.2. Caractérisation

Les échantillons préparés, ont été caractérisés par plusieurs techniques telles que : BET (Brunauer, Emmett et Teller), la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). Nous avons également déterminé quelques paramètres physico-chimiques tels que : le pH du point de charge nulle (pH_{pzc}) et le taux d'humidité.

I.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [1]. Les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Les analyses spectroscopie infra rouge de notre adsorbant ont été réalisés à l'université de Béjaïa à l'aide d'un spectromètre de marque Agilent Technologies Cary 630 FTIR, piloté par un ordinateur, les techniques des pastilles de KBr a été utilisée avec un rapport massique de (2.10^{-3}mg) de notre adsorbant REA dans (8.10^{-2}mg) de KBr.

I.3.2.2. Mesures texturales (B.E.T)

La surface spécifique et le volume de l'adsorbant utilisé dans cette étude ont été déterminés par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à tracer l'isotherme d'adsorption d'un gaz (azote dans notre cas) [2] à une température voisine de son point d'ébullition (77K). Les mesures d'adsorption nécessitent des pores dégagés de gaz adsorbé (CO_2 , O_2) et de l'eau d'adsorption. Pour y arriver, un traitement sous pression suivi d'un chauffage à 150° C est appliqué à l'adsorbant utilisé avant de le maintenir à -196°C. Les mesures sont réalisées à centre de recherche nucléaire de Draria (Alger) à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2010 V5.00 E, par injection automatique d'azote pour des pressions relatives variant de 0 à 1. L'appareil en question est couplé à un ordinateur muni d'un logiciel pour le calcul des surfaces spécifiques et du volume poreux en se servant de l'équation BET dont la forme linéaire est donnée dans l'équation (1) :

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Où :

P_0 : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience ;

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant ;

C : Constante caractéristique du système gaz-solide avec $C = e^{\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}}$;

E_1 : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide ;

E_L : Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée ;

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue (K).

L'équation BET n'est généralement applicable que dans un certain domaine de pressions relatives (entre 0,05 et 0,35) où les courbes théoriques et pratiques se concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide). Le tracé du graphe $\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ donne la pente $\frac{C-1}{C.V_m} = \alpha$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{C.V_m}$. On peut alors déterminer graphiquement les valeurs de V_m et C. Ce qui nous conduit à calculer la surface spécifique BET (S_{BET}) en se servant de l'équation (2) :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (2)$$

Avec :

N : Nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$) ;

V_M : Volume molaire de l'azote ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

Pour l'azote à 77K, la valeur admise de σ est de $16,2 \text{ \AA}^2$ ce qui nous conduit à l'équation (3) :

$$S_{BET} = 4,356 V_m \quad (3)$$

Le volume poreux total obtenu par la méthode de Gurvitch correspond à la quantité adsorbée à saturation en supposant que l'adsorbat dans les pores est à l'état liquide et qu'il remplit tout le volume disponible [2].

Le volume poreux total (V_P) en (cm^3/g) est donné dans l'équation (4) :

$$V_P = \frac{M \cdot V_{ads}}{\rho \cdot V_M} \quad (4)$$

Avec :

ρ : Masse volumique de l'azote ($0,808 \text{ g/cm}^3$) ;

V_{ads} : Volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression P ;

M : Masse molaire de l'azote ($28,0134 \text{ g/mol}$).

$V_p = 0,0015468 \cdot V_{ads}$.

I.3.2.3. Détermination des paramètres physico-chimiques

a) pH du point de charge nulle (pH_{pzc})

Il correspond à la valeur du pH, pour laquelle, la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle [5]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans le mécanisme. Pour déterminer le pH_{pzc} , des essais, ont été

réalisés par une méthode simple et rapide [6]. Nous avons préparé des solutions de NaCl (0.1N) à différents pH (2, 4, 6, 8,10, et 12). Nous avons prélevé 50 mL de chaque solution à laquelle, nous avons ajouté 0,1g de résidu agricole. Les suspensions ont été maintenues en agitation à une vitesse de 500trs/min et à 20⁰c, pendant 24h. A la fin de la manipulation, nous avons mesuré le pH_f. Le pH_{pzc} est le point d'intersection (pH_f-pH_i) en fonction du pH_i. Nos résultats sont représentés sur la figure 3.

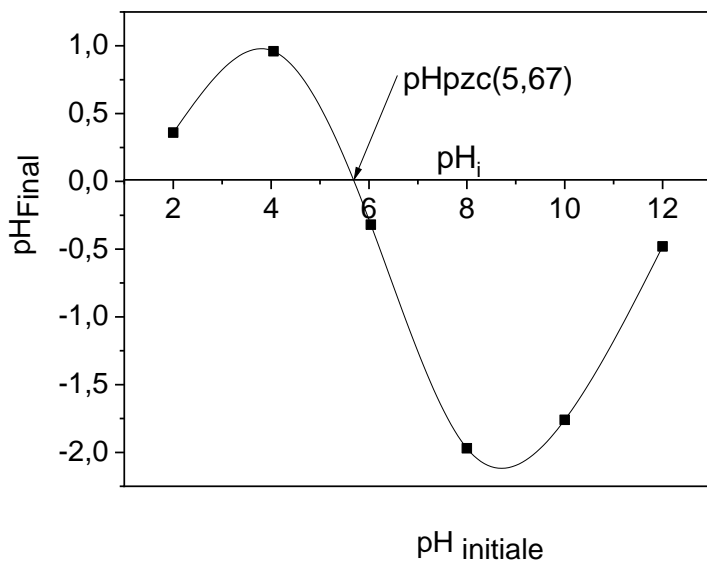


Figure 3 : Détermination du pH du point de zéro charge (pH_{pzc}) de l'adsorbant étudié

La figure 3, montre que le pH_{pzc} du résidu agricole est égal à (5,67). La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pH sont supérieurs au pH_{pzc}.

b) Taux d'humidité

La teneur en eau est l'un des facteurs importants qui influence la capacité d'adsorption d'un adsorbant et pour la déterminer nous avons appliqué la méthode suivante [7]. Nous avons introduit dans un creuset séché à 110°C et refroidi, une masse de 2 grammes de résidu agricole. L'ensemble est ensuite placé dans l'étuve chauffée à 110°C, pendant 24 heures. Après refroidissement, nous avons pesé l'échantillon et le creuset et déterminé le taux d'humidité selon l'équation (5).

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} (\%) \quad (5)$$

Avec :

m_1 : Masse du creuset vide et sec (g) ;

m_2 : Masse du creuset et de l'adsorbant avant étuvage(g) ;

m_3 : Masse du creuset et de l'adsorbant après étuvage et refroidissement (g).

I.4. Caractérisation de l'adsorbat

L'adsorbat utilisé dans notre étude est un colorant textile basique qui est le Jaune Bézacryl (JB) fourni par l'entreprise de fabrication de divers textiles ALFADITEX dont la formule développée est représentée sur la figure 4 et les principales propriétés sont résumées dans le tableau 7.

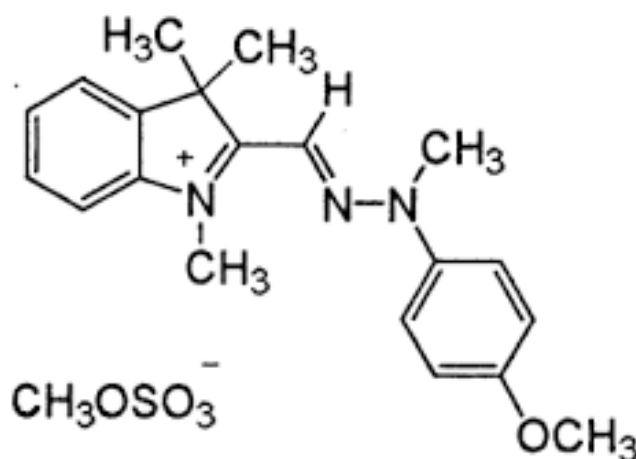


Figure 4 : Formule développée du Jaune Bézacryl

Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques du Jaune Bézacryl.

Nom usuel	Formule chimique	Type	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau	λ max (nm)
Jaune Bézacryl	C ₂₁ H ₂₇ N ₃ O ₅ S	Basique	433,52	Elevée	435

I.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible

Cette technique est basée sur la mesure de la Transmittance T ou de l'absorbance A des solutions colorées contenues dans des cuves transparentes en verre ayant une longueur du trajet

d'absorption égale à 1. En général, la concentration d'un analyte absorbant et l'absorbance, sont reliées par l'équation (6).

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon.l. C = (- \log T) \quad (6)$$

Avec :

A : Absorbance (sans unité) ;

I_0 : Intensité du rayon incident (sans unité) ;

I : Intensité du rayon transmis (sans unité) ;

ϵ : Coefficient d'extinction molaire de la substance en solution ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) ;

l : Longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (longueur de la cuve ou cellule en cm) ;

C: Concentration molaire de l'espèce absorbante ($mol \cdot L^{-1}$) ;

T : Transmittance.

I.4.2. Méthode de dosage

Les solutions de colorant JB ont été analysées avec un spectrophotomètre UV-Visible mono-faisceau. Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale λ_{max} correspondant au maximum d'absorption du colorant (JB). λ_{max} est déterminée après balayage des longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution de colorant à différentes concentrations. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 5.

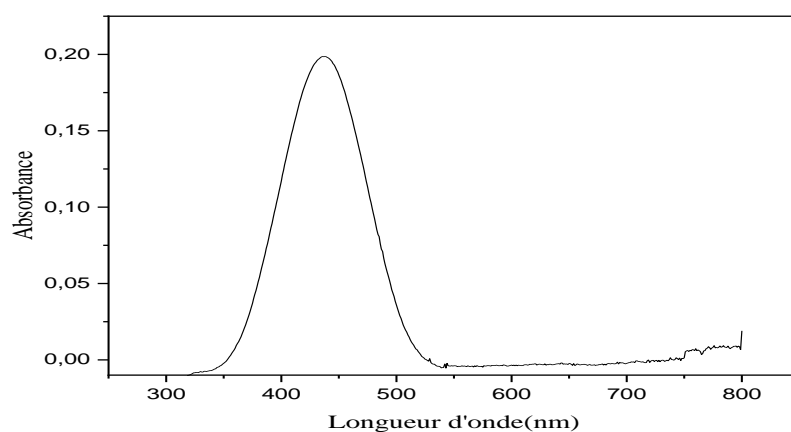


Figure 5 : Spectre d'absorption de colorant JB.

I.4.3. Préparation des solutions

Des solutions de concentrations (20, 40, 100 et 200 mg/L) ont été préparées. Leur pH est ajusté à l'aide de solutions de NaOH et HCl, de concentrations égales à 0,1N.

Les solutions étalons de concentration en JB variant de 0,25 à 4,5 mg/L ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration 200 mg/L à pH 2, 4, 6, 8, 10 et 12 puis analysées à la longueur d'onde λ égale à 435 nm correspondant au maximum d'absorption du colorant (JB). La figure 6, représente les courbes d'étalonnage à différents pH.

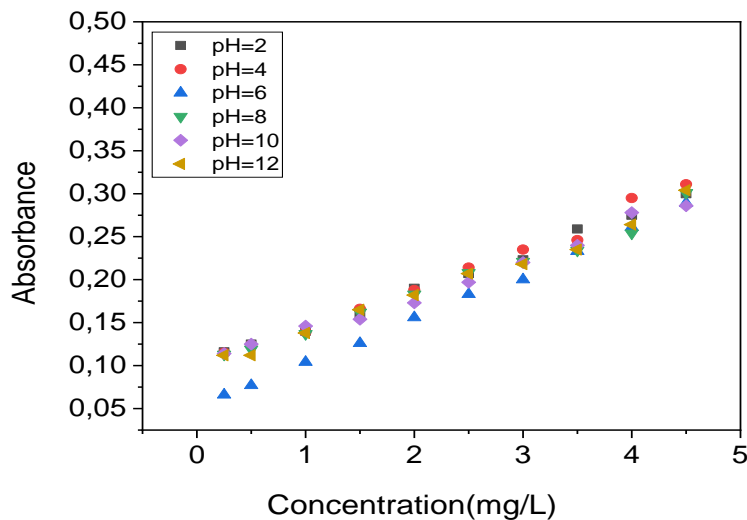


Figure 6 : Courbes d'étalonnage du colorant (JB) à différents pH.

I.5. Essais d'adsorption du Jaune Bézacryl (JB) sur le résidu agricole

I.5.1. Protocole expérimental

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des béchers couverts par de l'aluminium afin d'éviter la contamination de nos solutions par d'autres éléments et la modification du pH. Une quantité de résidu agricole est introduite dans un bécher avec 500 mL de la solution de Jaune Bezacryl (JB) à une concentration donnée C_0 (mg/L). Le mélange hétérogène est soumis à une agitation magnétique permanente à l'aide d'un barreau magnétique, sur une plaque chauffante, afin d'assurer le contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Après un temps d'agitation donné, un volume de 5mL de solution de colorant est prélevé et centrifugé à 6000 trs/min pendant 5 minutes. La concentration résiduelle en adsorbat est suivie par spectrophotométrie UV-Visible après établissement d'une courbe d'étalonnage. Après avoir déterminé le temps d'équilibre, le même protocole expérimental a été suivi pour l'étude des autres paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la capacité d'adsorption :

- La concentration initiale de l'adsorbat en colorant JB ;
- Le pH de la solution de colorant ;
- La masse de l'adsorbant ;

- La vitesse d'agitation ;
- La température du milieu réactionnel ;
- La granulométrie de l'adsorbant.

I.5.2. Calcul de quantités adsorbées

Les quantités adsorbées à l'instant t (q_t) et à l'équilibre t_e (q_e), sont données respectivement dans les équations (7) et (8) :

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (7)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (8)$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale du colorant (JB) (mg/L) ;

C_t : Concentration résiduelle du colorant (JB) à l'instant t (mg/L) ;

C_e : Concentration résiduelle du colorant (JB) à l'équilibre t_e (mg/L).

V : Volume de la solution de colorant JB (L) ;

m : Masse du résidu agricole (g).

I.5.3. Calcul des taux d'élimination

Les taux d'élimination à l'instant t et à l'équilibre t_e , sont calculés respectivement à partir des équations (9) et (10) :

$$\text{Taux d'élimination à l'instant } t \text{ (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

$$\text{Taux d'élimination à l'équilibre } t_e \text{ (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

Références bibliographiques

- [1] Hesse, M., H. Meier, et al. (1997). Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, Masson.
- [2] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturlli. Surface area and pore texture of Catalysts. *CatalysisToday*, vol 41, P 207-219. (1998).
- [3] F.Rouquerol, L.Luciani .P.Lie Wellyn R.Denoyel et J.Rouquerol, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Technique de l'Ingénieur P1050*.
- [4] S.Korichi, A.Elias, A.Mefti, characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation, *Applied Clay Science* vol 42, P 432-438, (2009).
- [5] B.H.Hameed, Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* vol 161, P 753-759, (2009).
- [6] Crini, Gregorio. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 2006, vol. 97, no 9, p. 1061-1085.
- [7] Ahmed, Muthanna J. et Dhedan, Samar K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid phase equilibria*, 2012, vol. 317, p. 9-14.
- [8] Maba, B. Dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique: le bleu de méthylène) par procédé fenton en utilisant la latérite. mémoire de master, Institut International d'Ingénierie, Burkina Faso, 2014.

Chapitre II

Résultats et discussions

Chapitre II

Résultats et discussions

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous donnerons d'abord les résultats de la caractérisation de notre adsorbant résidu agricole. Nous aborderons ensuite les résultats des tests d'adsorption d'un polluant textile qui est le Jaune Bézacryl (JB) par notre adsorbant (REA).

Il s'agit de proposer le schéma le plus approprié permettant d'éliminer le plus possible ce polluant qui joue un rôle néfaste sur le plan environnemental d'une part et la valorisation du résidu agricole utilisé. Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des principaux paramètres du processus d'adsorption du système tels que : la concentration en colorant (JB), la concentration de la suspension de REA, la vitesse d'agitation, la température et le pH du milieu réactionnel.

II.2. Caractérisation de l'adsorbant

II.2.1. Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques du REA de granulométrie <100 μm sont rassemblées dans le tableau 8. Il ressort de ce tableau que notre adsorbant a un pH acide et un taux d'humidité.

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques du résidu agricole

Caractéristique	Valeur
pHpzc	5,67
Taux d'humidité (%)	3,98

II.2.2. Analyse par spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouges du Jaune Bézacryl et du résidu agricole avant et après adsorption ont été rapportés dans la figure 7. L'identification et la position des bandes observées sont rassemblées dans les tableaux 9,10 et 11

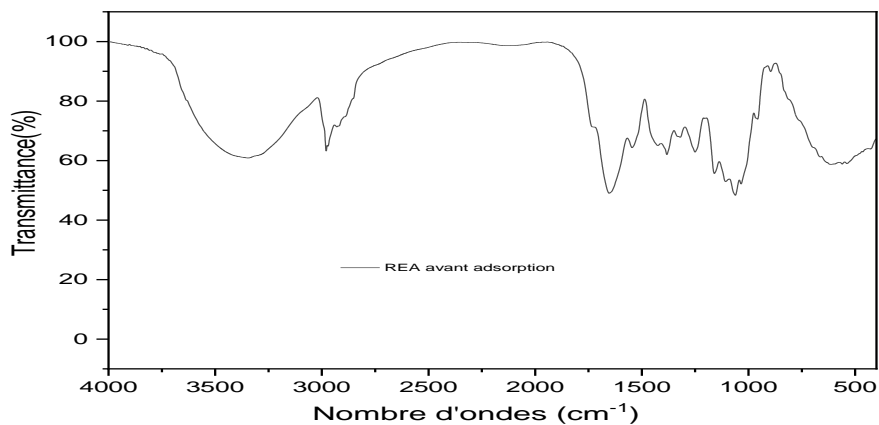


Figure 7 : Spectre IR des (REA avant adsorption).

Tableau 9 : Position et identification des bandes observées par IR de résidu agricole avant adsorption

Position en(cm^{-1}) des Bandes (cm^{-1})	Attribution	Espèces identifiées
1061	ν (C-O)	Ether
1160	ν (C-O)	Alcool
1382	ν (C-N)	Amide
1545	ν (C=C)	Aromatique
1652	ν (C=C)	Aromatique
2929	ν (C-H)	Alcane
2979		
3345	ν (O-H)	Alcool

II.2.3. Isothermes d'adsorption d'azote à 77,35 K

Nous représentons à la figure 8, l'isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote sur le résidu agricole étudié.

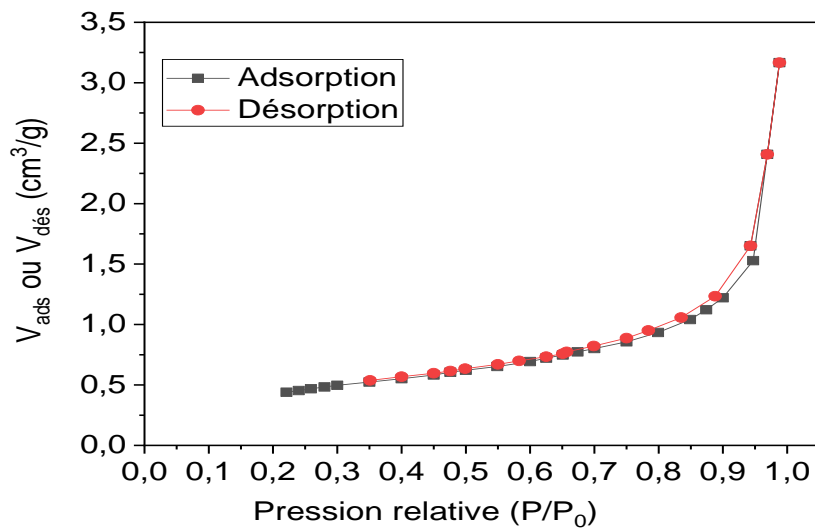


Figure 8 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote sur notre échantillon

La forme de l'isotherme d'adsorption-désorption obtenue sur notre échantillon est de type IV caractérisée par l'existence d'une boucle d'hystérésis associée à la condensation capillaire ayant lieu dans les mésopores.

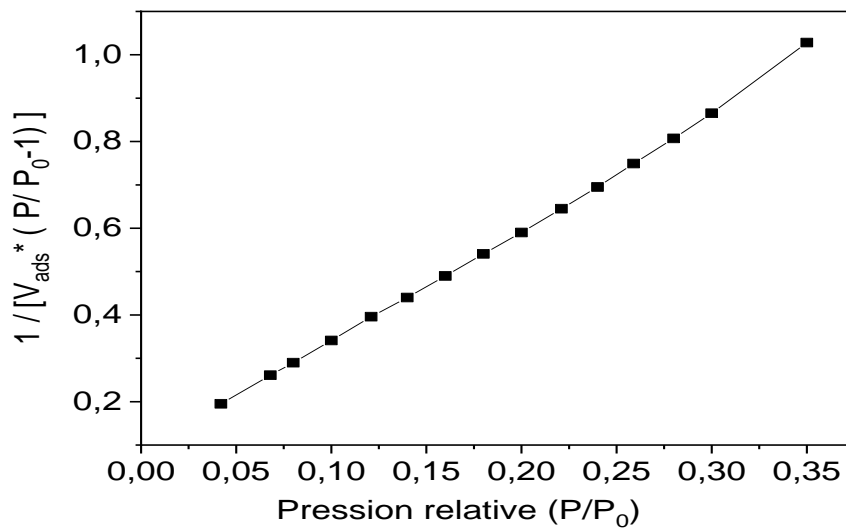


Figure 9 : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote.

L'exploitation de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite nous permet d'accéder à la constante C et V_m, et de déduire la surface spécifique de l'adsorbant. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Résultats du modèle BET.

Absorbant	Pente (α)	Ordonnée à l'origine (β)	C	V_m (cm^3/g d'adsorbant)
REA	2,6329	0,0735	36,8162	0,3694

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de substance adsorbée, supposé liquide, nécessaire pour saturer tous les pores d'un gramme de solide [3]. Le volume poreux total est égal au volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0=1$), il est habituellement exprimé en cm^3 de liquide par gramme d'adsorbant. Il est estimé en multipliant la valeur du volume obtenu dans les conditions STP (Standard Temperature Pressure) par le coefficient de conversion qui est égal à 0.001547 [4]. A partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77,35 K, nous pouvons déduire le volume poreux total ainsi que la surface spécifique de notre adsorbant. Nos résultats sont regroupés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Volume poreux total et surface spécifique de l'adsorbant.

Adsorbant	P/P_0	Volume poreux total (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)
REA	1,5034	0,0002	1,6085

Il ressort de ce tableau que le volume poreux total ainsi que la surface BET de notre adsorbant sont très faibles.

II.3. Résultats des tests d'adsorption du Jaune Bezacryl (JB)

II.3.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur le phénomène d'adsorption

Dans cette partie nous nous intéresserons à l'influence des paramètres suivants : Le temps de contact (JB/REA), la concentration en JB, la vitesse d'agitation, la granulométrie et la masse de résidu agricole, le pH et la température du milieu réactionnel sur la quantité de colorant adsorbée.

II.3.1.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale en JB

Le but d'étudier l'influence du temps de contact (JB/REA) comme premier paramètre est de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption. Nous avons réalisé nos expériences dans les conditions suivantes : à une température de 20 °C, une vitesse

d'agitation de 500 trs/min avec une masse d'adsorbant de 1g et une granulométrie $< 100 \mu\text{m}$, un volume de la solution de JB de 500 mL, à pH 6 et pour des concentrations en colorant JB de 20, 40, 100 et 200 mg/L. La figure 10, montre l'évolution de la quantité de colorant adsorbée q_t par le résidu agricole en fonction du temps de contact t .

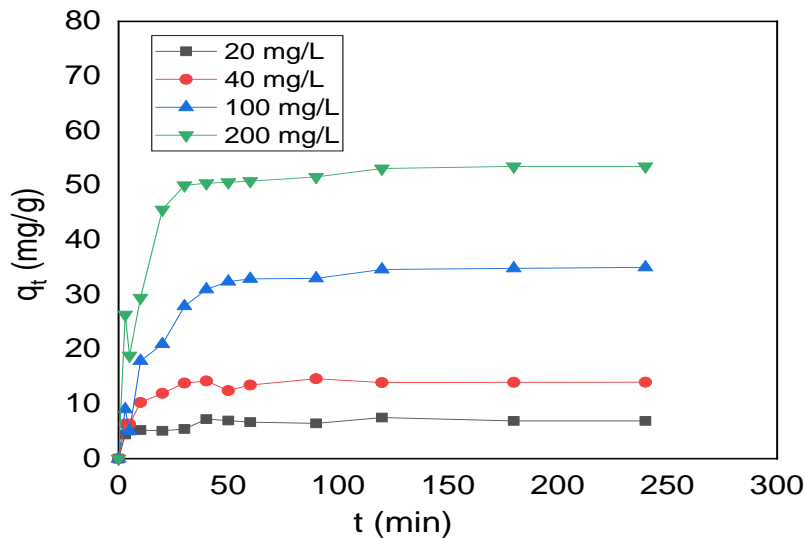


Figure 10 : Evolution de la quantité de JB adsorbée à l'équilibre en fonction du temps de contact et de la concentration initiale en colorant JB.

L'analyse de la figure 10, montre que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 3 heures pour la concentration la plus élevée en colorant (200 mg/L). Les cinétiques rapides du processus d'adsorption au début de la réaction peuvent être expliquées par le nombre important de sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant. Au fur et à mesure que le taux de recouvrement de la surface augmente, l'accessibilité aux sites vacants restants devient difficile, par conséquent, les vitesses d'adsorption deviennent faibles.

Afin de s'assurer que l'équilibre d'adsorption est atteint et qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées, nous avons fixé la durée de contact JB/REA à 3 heures pour la suite des tests d'adsorption. L'adsorption de JB dépend fortement de sa concentration initiale. En effet, une augmentation de cette dernière conduit à un accroissement de la quantité de JB adsorbé, ceci est due à l'augmentation de la force d'entraînement (gradient de concentration) [1].

II.3.1.2. Influence de la concentration de la suspension de REA

L'étude de l'influence de la concentration de la suspension de résidu agricole sur l'adsorption de JB (figure 11), a été réalisée avec un volume de la solution de colorant de 50 mL, une

concentration de 200 mg/L, à pH 6, une vitesse d'agitation de 500 trs/min, une température de 20°C et un temps de contact de 3 heures. Les résultats obtenus ont montré que : Le taux d'élimination du colorant JB par le résidu agricole, augmente avec l'accroissement de la concentration de ce dernier, en effet il passe de 34,12 à 80,30 % quand la concentration du résidu agricole en suspension passe de 1 à 8 g/L ensuite il diminue.

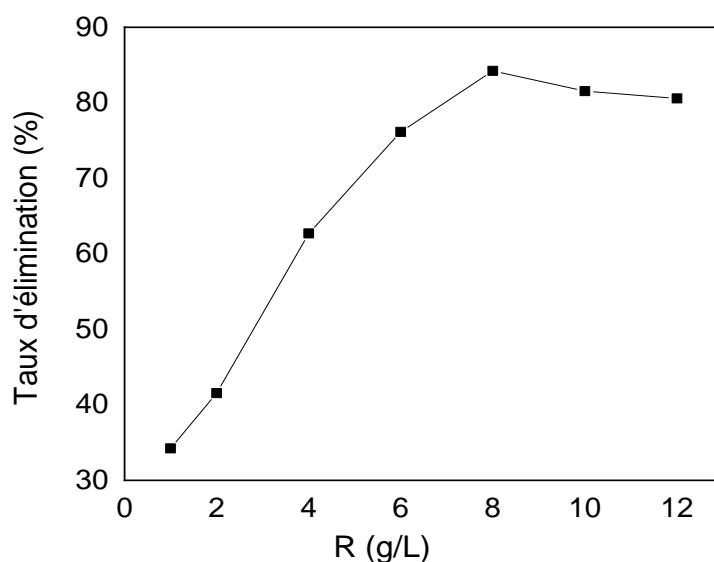


Figure 11: Effet de la concentration du résidu agricole sur le taux d'élimination de JB.

II.3.1.3. Influence du pH.

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'influence du pH sur la quantité de JB adsorbée à l'équilibre. L'adsorption a été réalisée avec une masse de 0,4 g de résidu agricole, dans 50 mL de solution de JB de concentration 200 mg/L, une température de 20°C, une vitesse d'agitation de 500 trs/min et un temps d'équilibre de 3h. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 12. Celle-ci montre, que la quantité de JB adsorbée et le taux d'élimination augmentent lorsque le pH de la solution de JB passe de 2 à 10, ensuite ils diminuent, ce qui peut s'expliquer de cette façon :

- A $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}} (5,67)$, la surface du résidu agricole est chargée positivement ce qui entraîne une répulsion avec les cations de JB.
- A $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}} (5,67)$, la surface du résidu agricole est chargée négativement et JB est sous forme cationique, donc il y'aura une attraction entre le résidu agricole et le colorant JB.
- A $\text{pH} > 10$, la diminution de la rétention de JB peut être expliquée par l'excès en ions OH^- qui entourent le colorant (cation) par attraction électrostatique ce qui les empêchent d'être retenus sur

les sites anioniques du résidu agricole.

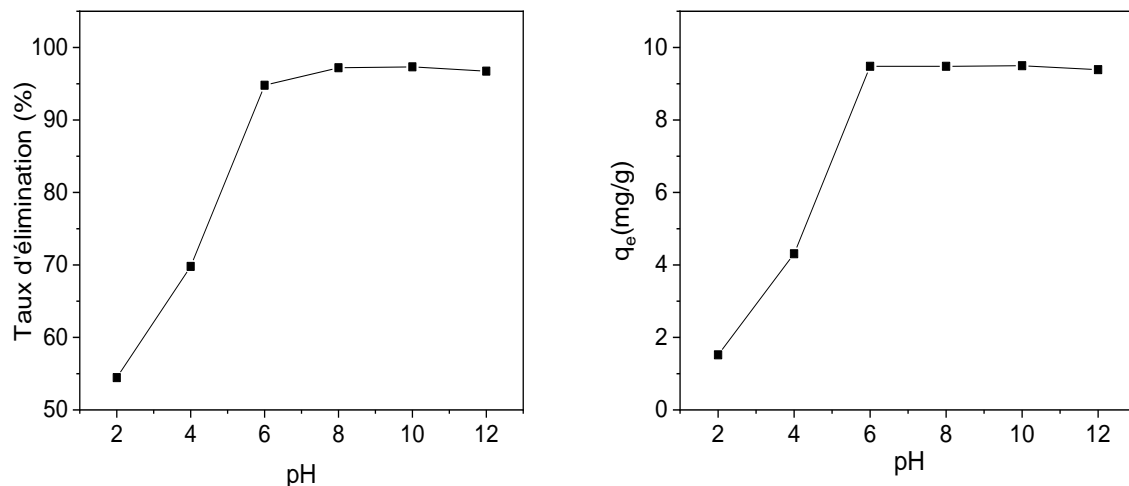


Figure 12 : Evolution de la quantité adsorbée en colorant JB en fonction du pH.

II.3.1.4. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important, en effet, l'agitation permet d'homogénéiser la distribution des molécules du colorant dans la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite de diffusion qui entoure le colorant JB. Pour cette étude, nous avons mis en contact des solutions de concentration initiale en colorant JB de 200 mg/L à pH 10 avec une masse de 0,4 g de REA à des vitesses d'agitation de 200, 300, 400, 500 et 600 trs/min. Nos résultats sont représentés sur la figure 13. Il apparaît sur cette figure que la quantité de JB adsorbée à l'équilibre q_e et le taux d'élimination passent respectivement de (20,94 mg/g et 86,61 %) à la vitesse de 200 trs/min à (24,60mg/g et 98,79%) à la vitesse d'agitation de 500 trs/min. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de l'agitation diminue la résistance de la couche limite au transfert de masse [2]. D'autre part, nous avons remarqué qu'une forte agitation entraîne le rejet d'une partie du résidu agricole qui se retrouve plaquée contre les parois internes du réacteur. L'adsorbant ne participe donc pas à l'adsorption ce qui a pour effet de diminuer la quantité de JB adsorbée.

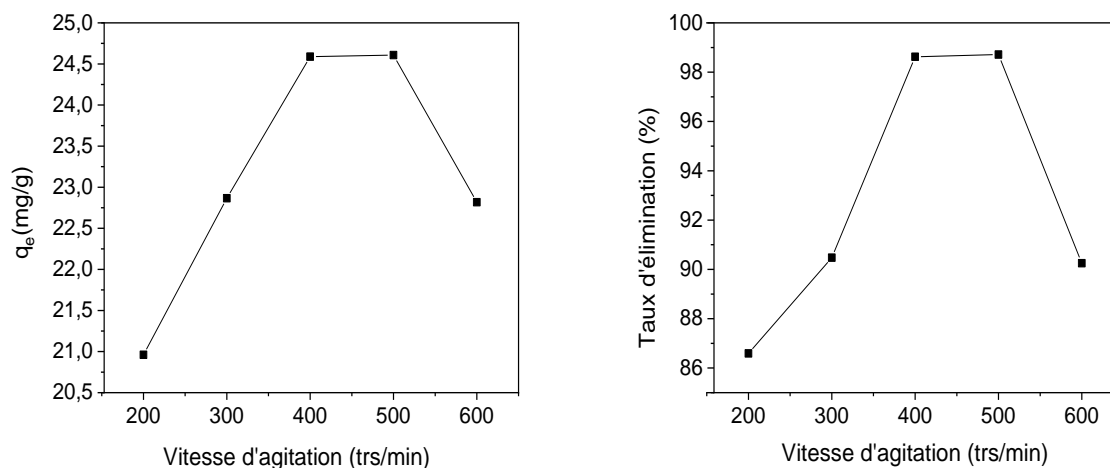


Figure 13 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant JB.

II.3.1.5. Influence de la température

La température a un effet majeur sur le processus d'adsorption, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant. L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Dans le cas de notre étude nous avons travaillé à des températures de : 15, 20, 30, 40, et 50°C. Les autres paramètres sont fixés : concentration de la solution de JB 200 mg/L, vitesse d'agitation 500 trs/min, masse de REA 1 g, pH 10 et un temps d'équilibre de 3h. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 14. Ils montrent une augmentation de la quantité de colorant JB adsorbé et du taux d'élimination avec l'accroissement de la température, on peut donc conclure que l'adsorption du colorant JB sur REA est endothermique.

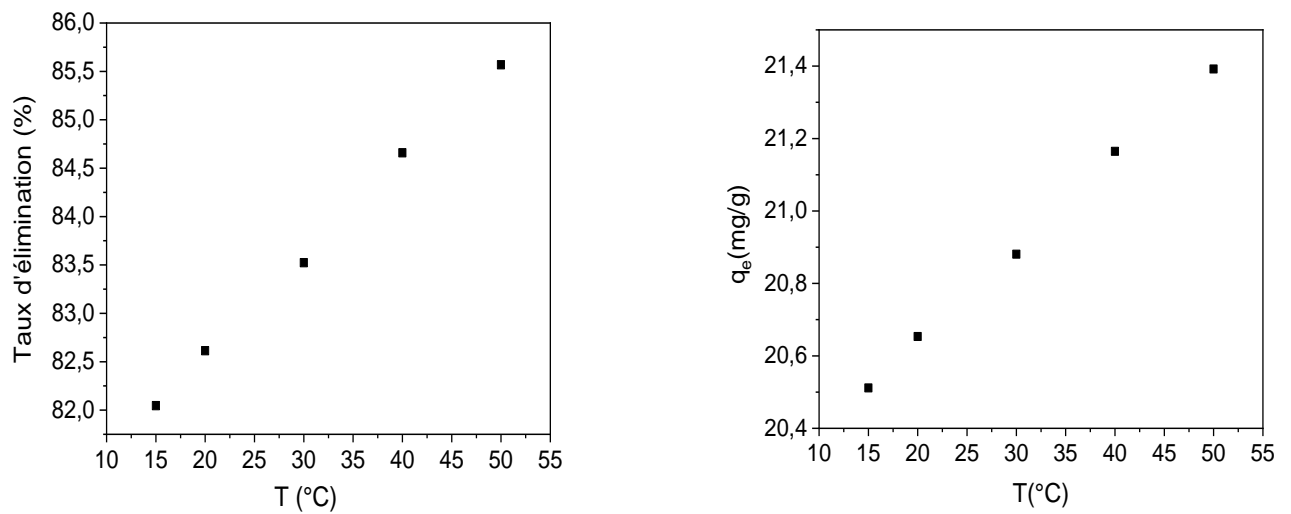


Figure 14 : Évolution de la quantité adsorbée en colorant en fonction de la température.

La représentation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, (figure 15), est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer respectivement les variations standard de : l'enthalpie (ΔH°), de l'entropie (ΔS°) et de l'enthalpie libre (ΔG°). Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de la courbe, sont consignés dans le tableau 12.

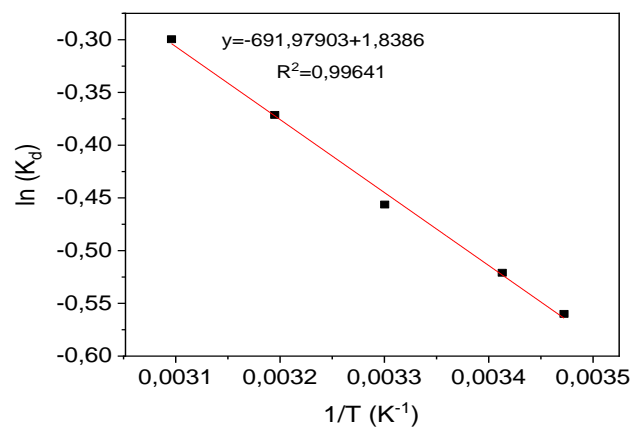


Figure 15 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

Tableau 12 : Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de la température étudié.

T(K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
288	5,7531	0,0153	1,3467
293			1,2702
303			1,1172
313			0,9642
323			0,8112

Les résultats obtenus montrent que :

- La nature endothermique du processus d'adsorption est confirmée par le signe positif de ΔH° et sa valeur inférieure à 40 kJ/mol signifie que l'adsorption est de nature physique ;
- La valeur positive de ΔS° signifie l'augmentation du désordre à l'interface JB/REA ;
- Les valeurs positives de ΔG° indiquent que l'adsorption du Jaune Bezacryl sur le résidu agricole n'est pas spontanée.

II.3.1.6. Influence de la granulométrie

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la granulométrie du résidu agricole sur la quantité de colorant JB adsorbée. Nos expériences ont été menées dans les conditions suivantes : pH=10 ; $C_0=200\text{mg/L}$; $V=50\text{ mL}$; $T=20^\circ\text{C}$ et vitesse d'agitation de 500trs/min). Nos résultats sont représentés dans la figure 16. Il apparaît sur cette figure que la quantité de colorant JB adsorbée et le taux d'élimination diminuent avec l'augmentation de la granulométrie du résidu agricole et obéit à l'ordre suivant. : $\Phi > 300\ \mu\text{m}$ (% d'élimination = 44,54, $q_e = 11,13\ \text{mg/g}$) ; $(100 < \Phi < 300)\ \mu\text{m}$ (% d'élimination = 73,52, $q_e = 18,38\ \text{mg/g}$) et $\Phi < 100\ \mu\text{m}$ (% d'élimination = 98,55, $q_e = 24,63\ \text{mg/g}$). Nous pouvons donc conclure qu'une augmentation du diamètre des grains du résidu agricole, entraîne une diminution de la vitesse de transfert de matière et par conséquent un taux d'élimination et une quantité adsorbée plus faibles.

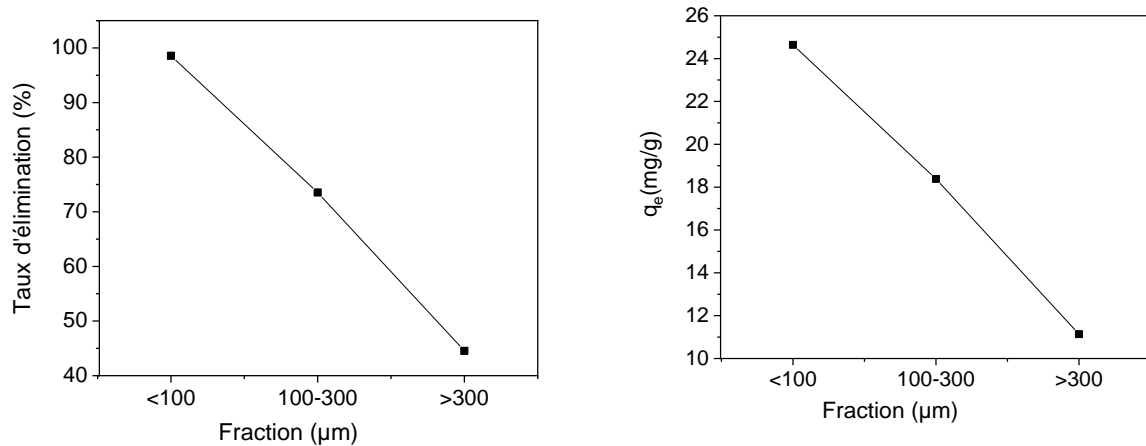


Figure 16 : Évolution de la quantité de colorant JB adsorbé en fonction de la fraction de l'adsorbant adsorbé en JB

II.4. Etude de L'isotherme d'adsorption

D'une manière générale, les isothermes d'adsorption traitent de la distribution des molécules de l'adsorbat entre la solution et la surface du matériau adsorbant. Ce partage obéit à des relations précises qui représentent la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre. Afin de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté les quantités du colorant adsorbées à l'équilibre en fonction des concentrations de la solution de colorant à l'équilibre. Nos résultats sont représentés sur la figure 17.

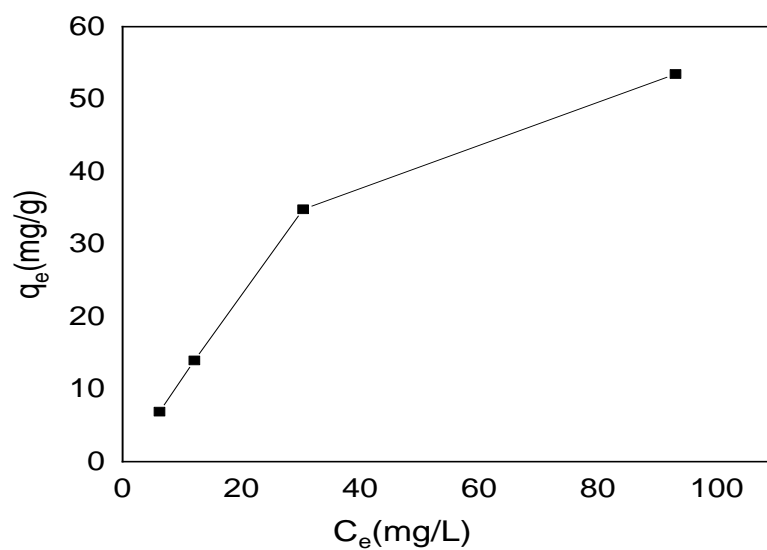


Figure 17 : Isotherme d'adsorption du colorant JB sur REA.

Il ressort de cette figure que l'isotherme est de type L. Elle est généralement obtenue lorsque les molécules de soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et celles du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. [11].

II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette partie, nous allons traiter la modélisation des isothermes d'adsorption du colorant JB sur le résidu agricole, par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

II.5.1. Modèle de Langmuir

L'application du modèle de Langmuir sous sa forme linéaire, en traçant C_e/q_e en fonction de C_e est représenté sur la figure 18.

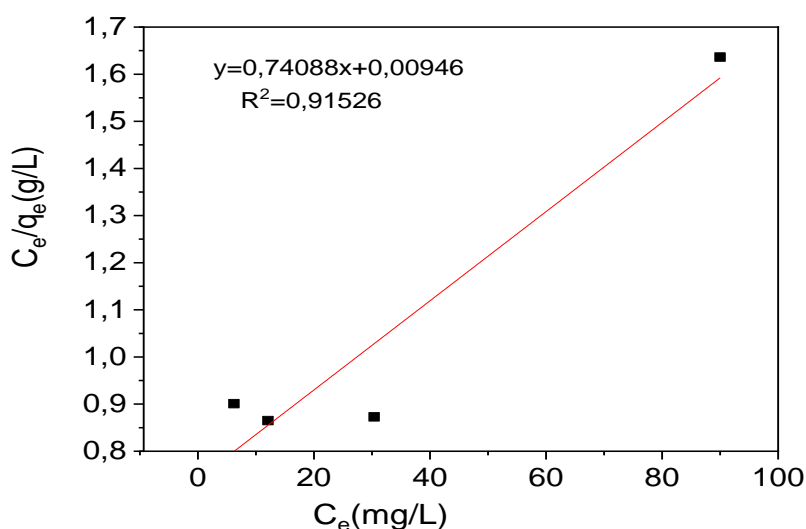


Figure 18 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

La figure 18 ne montre pas une bonne linéarité, ce qui signifie que le modèle de Langmuir n'est pas adapté à l'adsorption du colorant JB sur notre adsorbant.

II.5.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich sous sa forme logarithmique, appliqué aux résultats expérimentaux d'adsorption du colorant JB par le résidu agricole est représenté sur la figure 19. Les valeurs des constantes de Freundlich sont rassemblées dans le tableau 13.

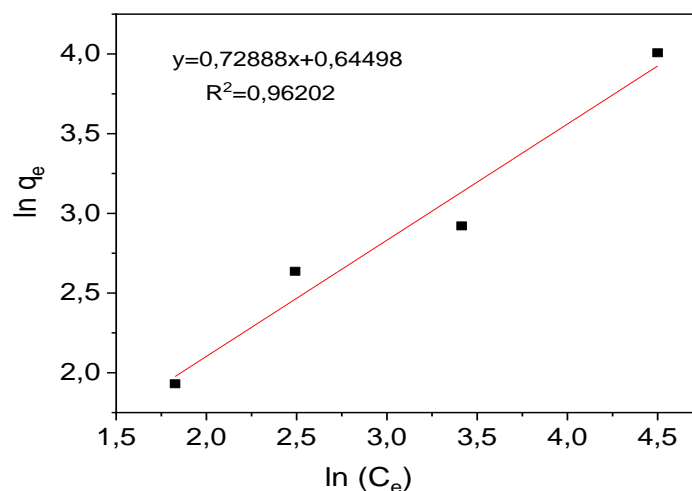


Figure 19 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich

Tableau 13 : Valeurs des constantes Freundlich.

T (°C)	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)	1/n	R^2
20	1,9060	0,7288	0,9620

Il apparaît sur ce tableau que :

- La valeur de coefficient de corrélation de Freundlich R^2 (0,957) montre que l'adsorption de JB par le résidu agricole obéit au modèle de Freundlich ;
- La valeur de 1/n est inférieure à 1 donc l'isotherme d'adsorption du colorant JB par le résidu agricole est de type L.

II.4.3. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin sous sa forme linéaire, c'est-à-dire en portant q_e en fonction de $\ln C_e$, est représenté sur la figure 20. Les valeurs des constantes de Temkin sont données dans le tableau 14.

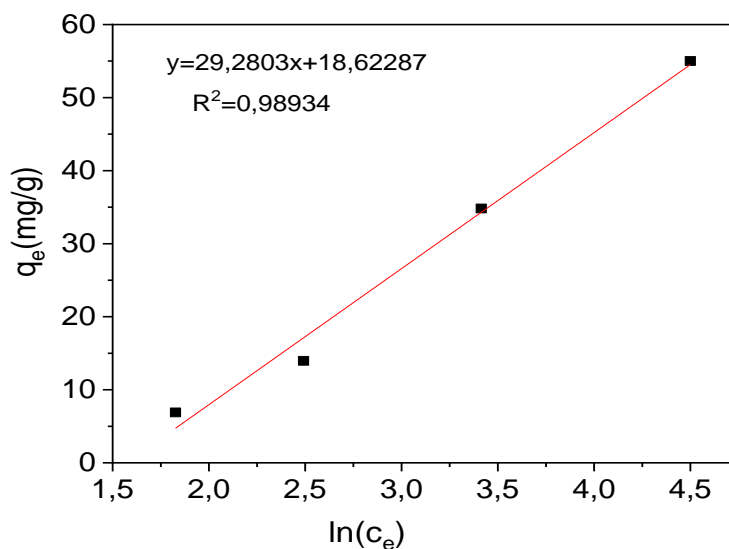


Figure 20 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

Cette figure, montre que la courbe est linéaire. Cela confirme que l'adsorption du colorant JB par le résidu agricole obéit au modèle de Temkin.

Tableau 14 : Valeurs des constantes de Temkin.

T (°C)	B (kJ/mol)	A (L/mg)	R ²
20	3,7057	14.8569	0,9893

La valeur de coefficient de corrélation de Temkin R² (0,9893) montre que l'adsorption de JB par le résidu agricole obéit au modèle de Temkin.

II.6. Modèles cinétiques

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier le comportement, à l'équilibre, de l'adsorbat et de recueillir des renseignements sur les réactions mises en jeu lors de l'adsorption. Pour cela, plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption tels que : les modèles cinétiques de premier et de second ordre.

II.6.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

L'étude a porté sur la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t). Nos résultats sont représentés sur la figure 21.

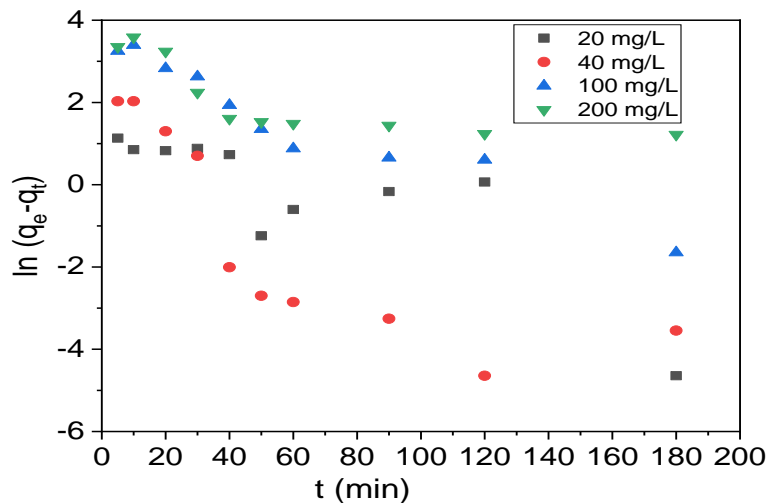


Figure 21 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre.

Les points de ces courbes ne sont pas linéaires, par conséquent, la cinétique d'adsorption du colorant JB par le résidu agricole, n'obéit pas au modèle cinétique de premier ordre.

II.6.2. Modèle cinétique de second ordre

Les paramètres de la cinétique d'adsorption de second ordre ont été déterminés à partir de la représentation de t/q_t en fonction du temps. Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure 22 et consignées dans le tableau 15.

Nous remarquons sur la figure 22 et le tableau 15, que le modèle de pseudo-second ordre donne une excellente description de la cinétique d'adsorption du jaune Bézacryl sur le résidu agricole, puisque les coefficients de corrélation sont très proches de 1. De même, les valeurs de q_e expérimentales sont relativement identiques à celles calculées et ce quel que soit la concentration en JB.

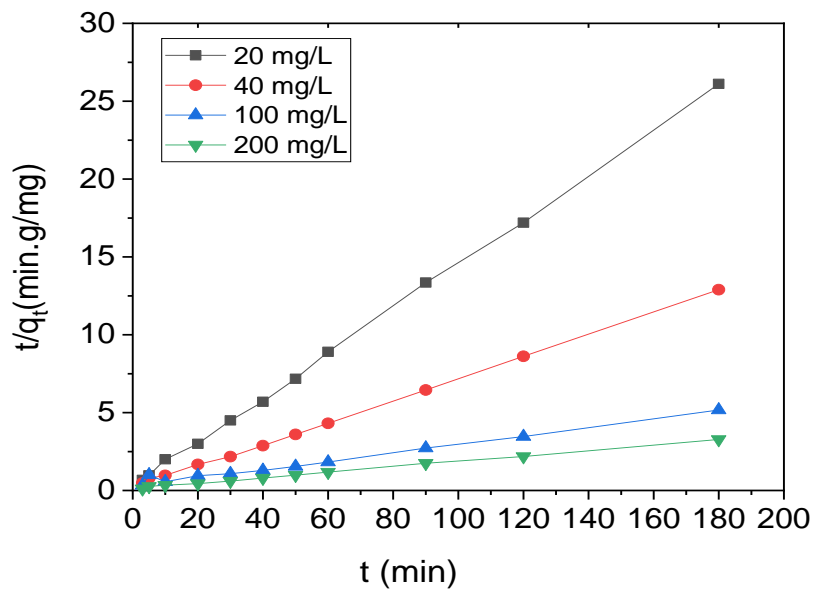


Figure 22 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations en JB.

Tableau 15 : Constantes de vitesse K_2 et quantités adsorbées à l'équilibre.

C_0 (mg/L)	K_2 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g)	R^2
20	0,0685	6,8942	6,9847	0,9994
40	0,0227	13,9615	14,3205	0,9991
100	0,0018	34,8077	38,4615	0,9984
200	0,0026	55	57,0776	0,9982

Références bibliographique

- [1] : F.ROUQUEROL, L.LUCIANI, P.LIE WELLYN, R.DENOYEL et J.ROUQUEROL, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Technique de l'Ingénieur P1050.
- [2] : S.KORICHI, A.ELIAS, A.MEFTI, characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation, Applied Clay Science vol 42, P 432-438, (2009).15–124.
- [3] : Elodie, 2009, ABDELAZIZ Amina, BENABDELHAK Hana, Elimination d'un colorant (Jaune Bezacryl) par des écorces de fruits, Mémoire de Master, 2018-2019
- [4] : Y.S. Ho; G. McKay (1998). » Sorption of dye from aqueous solution by peat ». , 70(2), 115–124.
- [5] : Khelfaoui.A(2012). Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganique par adsorption sur des matériaux naturels : application aux paux d'orange et de banane. Thèse de Doctorat en génie des procédés
- [6] : A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak , (2005) « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon » a critical review, Chemosphere.58 1049-1070
- [7] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak , (2005) « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon » a critical review, Chemosphere.58 1049-1070 université Mentourie de Constantine.

Conclusion

Conclusion

L'objectif visé dans le cadre de notre étude est la valorisation d'un résidu agricole (REA) en l'utilisant dans l'élimination d'un colorant de l'industrie textile, le Jaune Bézacryl (JB) qui joue un rôle néfaste sur le plan environnemental.

L'étude de la caractérisation physico chimique effectuée sur les REA, a montré que :

- Le taux d'humidité est modéré et le pH_{pzc} (5,56) est acide ;
- L'analyse par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier a révélé des bandes d'absorption principales attribuées aux groupements (alcool, Ether, amide, alcane, amine, et carbones aromatiques) ;

L'étude de l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption du jaune Bézacryl sur le résidu agricole, a montré que :

- La quantité maximale de Jaune Bézacryl adsorbée (34,12 mg) et le taux d'élimination le plus élevé (80,32%) ont été obtenus pour une concentration en JB de 200 mg/L , une concentration en REA de 8 g/L, à pH 10, une vitesse d'agitation de 500 trs/min ,à la température de 50°C et une granulométrie de REA < 100 µm ;
- L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption du JB est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$), de nature physique et non spontanée ;
- L'isotherme d'adsorption du JB par le résidu agricole est de type L, ce qui montre que les molécules du colorant JB s'adsorbent en position horizontale (à plat) sur la surface du REA ;
- L'application des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin aux résultats expérimentaux a montré que l'adsorption de JB sur REA se rapproche plus du modèle de Temkin ;
- Le traitement des valeurs expérimentales pour les différents modèles cinétiques a donné un coefficient de corrélation hautement significatif pour le modèle de second ordre.

Résumé

L'objectif visé dans le cadre de notre étude est la valorisation d'un résidu agricole dans l'élimination d'un polluant organique le Jaune Bézacryl qui joue un rôle néfaste sur le plan environnemental. Les résultats ont montré que la quantité maximale de JB adsorbée et le taux d'élimination le plus élevé respectivement égaux à (34.12 mg/L) et (80.32 %) ont été obtenus avec une concentration en adsorbant de (0.4 g/L), un pH égal à 10, une vitesse d'agitation de 500 trs/min, sous une température de 50°C et une fraction d'adsorbant inférieure à 100µm.

A partir des valeurs des différents paramètres des modèles mathématiques nous concluons que le modèle le plus adapté à l'adsorption de notre colorant est le modèle de Temkin. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de Jaune Bézacryl sur le résidu agricole étudié est endothermique de nature physique non spontanée.

Mots-clés : adsorption, déchets agricoles, colorants.

Abstract

The aim of our study is to valorize an agricultural residue for the removal of an organic pollutant, Jaune Bézacryl, which has detrimental environmental effects. The results showed that the maximum amount of Jaune Bézacryl adsorbed and the highest elimination rate, equal to 34.12 mg/L and 80.32% respectively, were achieved with an adsorbent concentration of 0.4 g/L, pH 10, agitation speed of 500 rpm, temperature of 50°C, and an adsorbent particle size fraction less than 100 µm.

Based on the values of various model parameters, we conclude that the most suitable model for the adsorption of our dye is the Temkin model. The thermodynamic study indicated that the adsorption of Jaune Bézacryl onto the studied agricultural residue is physically endothermic and non-spontaneous in nature.

Keywords: adsorption, agricultural waste, dye.