

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

Université A. MIRA - Béjaïa
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Mémoire de Master

Présenté par :

HIDER Fares

KHOUNI Nihad Kater Nada

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

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Elimination d'un polluant organique (bleu de méthylène) par un résidu agricole (cactus)

Soutenu le : 07/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BOUROUINA Mustapha	Chimie	Président
AZOUZ L'hachemi	Chimie	Examineur
BENKHODJA-GRABA Zahra	Chimie	Encadrante

2021-2022

Remerciements

Nous remercions Dieu tout puissant qui nous a donné le pouvoir, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

*Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à notre encadrante Mme **BENKHODJA-GRABA Zahra**. Nous la remercions de nous avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.*

Nous tenons à remercier vivement les membres de jury, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

*Merci du fond du cœur à Mme **HABI** pour son aide, sa gentillesse et sa générosité.*

Dédicaces

Je dédie ce travail

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

À mon cher frère et mes chères sœurs.

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

A toute personne aimé.

KHOUNI NIHAD

Dédicaces

Je dédie ce travail

À ma grande famille qui a œuvré pour ma réussite de par son soutien, ses sacrifices qu'elle fait

pour moi et ses précieux conseils.

À mes amis qui m'ont encouragé et aidé.

HIDER FARES

LISTE DES TABLAEUX

Tableau 1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption	7
Tableau 2 : Paramètres influençant le phénomène d'adsorption.	8
Tableau 3 : Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par leur intensité croissante	23
Tableau 4 : Comparaison des technologies de dépollution.	27
Tableau 5 : Quelques exemples d'adsorbants utilisées pour l'élimination de polluants.	32
Tableau 6 : Quelques exemples utilisant les cactus comme adsorbant pour l'élimination de polluants.	33
Tableau 7 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.	38
Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.	41
Tableau 9 : Caractéristiques physico-chimiques de la PCAC(poudre de cactus).....	46
Tableau 11 : Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de la température étudié.....	52
Tableau 12 : Valeurs des constantes de Freundlich.	55
Tableau 13 : Constantes de vitesse K_2 et quantités adsorbées expérimentales et théoriques à l'équilibre.....	58

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain de solide.	7
Figure 2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.[16].....	10
Figure 3: Différents types d'isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C[15].....	11
Figure 4: Photos des raquettes de cactus fraîches et après broyage.....	39
Figure 5 : Le point de zéro charge (pHpzc) de PCAC (poudre de cactus)	40
Figure 6: Spectre d'absorption du BM.	42
Figure 7: Courbes d'étalonnage de BM au différents pH.....	43
Figure 8: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.	44
Figure 9 : spectres Infra-Rouge de PCAC et de BM adsorbé sur PCAC.....	47
Figure 10: spectres Infra-Rouge de BM et de BM adsorbé sur PCAC.....	47
Figure 11: Evolution de la quantité de BM adsorbée à l'équilibre en fonction du temps de contact et de la concentration initiale du colorant.....	48
Figure 12: Effet de la concentration de PCAC sur le t'aux d'élimination de BM.....	49
Figure 13 : Evolution de la quantité de colorant BM adsorbée et du taux d'élimination en fonction du pH.....	50
Figure 14 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM.....	51
Figure 15 : Évolution de la quantité adsorbée en colorant en fonction de la température.....	52
Figure 16: Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	52
Figure 17 : Effet de la taille des particules du PCAC sur l'adsorption de BM.....	53
Figure 18: Isotherme d'adsorption du colorant BM sur le PCAC.	54
Figure 19: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.	55
Figure 20: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	56
Figure 21: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.....	56
Figure 22 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de pseudo-premier-ordre pour les différentes concentrations en BM.....	57
Figure 23: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de pseudo-second-ordre pour les différentes concentrations en BM.	58

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction	1
Références bibliographique	4

Partie théorique

Chapitre I : Théorie de l'adsorption

I.1. Définition	6
I.2. Types d'adsorption.....	6
I.2.1. Adsorption physique (physisorption).....	6
I.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)	6
I.3. Mécanisme d'adsorption	6
I.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	8
I.5. Isothermes d'adsorption.....	8
I.5.1. Classification de Giles et al.....	9
I.5.2. Classification de l'I.U.P.A.C	10
I.6. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption	11
I.6.1. Modèle de Langmuir	12
I.6.2. Modèle de Freundlich	13
I.6.3. Modèle de Temkin	14
I.7. Modélisation de cinétique d'adsorption.....	14
I.7.1. Cinétique de pseudo-premier ordre	15
I.7.2. Cinétique de pseudo-second ordre.....	16
I.8. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	16
Références bibliographique.....	18

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II.1. Historique	21
II.2. Définition.....	21
II.3. Classification	21

II.3.1. Classification chimique	21
II.3.2. Classification tinctoriale	21
II.4. Utilisations.....	23
II.5. Toxicité	24
II.6. Procédés de traitement des colorants	24
II.6.1. Méthodes biologiques	24
II.6.2. : Méthodes physiques.....	25
II.6.3 Méthodes chimiques	26
Références bibliographique	28

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

III.1. Définition des déchets agricoles.....	31
III.1.1. Composition chimique.....	31
III.2. Les biosorbants.....	31
III.3. Elimination des polluants organiques par adsorption sur des déchets agricoles.....	32
III.4. Généralités sur le cactus.....	32
III.4.1. Définition	32
III.4.2. Utilisations... ..	32
III.4.2.1 Dans l'élimination des polluants organiques	33
Références bibliographique	34

Partie expérimentale

Chapitre I : Matériels et méthodes utilisés

I.1. Introduction.....	37
I.2. Matériels et produits chimiques utilisés	37
I.2.1. Matériels	37
I.2.2. Produits chimiques utilisés	38
I.3. Préparation et caractérisation de l'adsorbant (PCAC)	38
I.3. 1. Préparation	38
I.3.2. Caractérisation	39
I.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)	39
I.3.2.2. Détermination des paramètres physico-chimiques	39

a) Le pH du point de charge nulle (pHpzc)	39
b) Taux d'humidité	40
c) Taux de cendres.....	40
I.4. Caractérisation de l'adsorbant (BM)	41
I.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible	41
I.4.2. Méthodes de dosage	42
I.4.3. Préparation des solutions	43
I.5. Essais d'adsorption du bleu méthylène sur la PCAC	43
I.5.2. Détermination des quantités adsorbées et le taux d'élimination.....	44
Références bibliographiques.....	45

Chapitre II : Résultats et discussion

II.1. Caractérisation de l'adsorbant	46
II.1.1. Caractéristiques physico-chimiques	46
II.1.2. Analyse par spectrométrie Infrarouge a Transformé de Fourier (IRTF)	46
II.2. Influence des paramètres d'adsorption	47
II.2.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale en BM.....	48
II.2.2. Influence de la masse d'adsorbant (PCAC)	49
II.2.3. Influence du pH	49
II.2.4. Influence de la vitesse d'agitation	50
II.2.5. Influence de la température	51
II.2.6. Influence de la granulométrie	53
II.3. Etude des isothermes d'adsorption	54
II.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	55
II.4.1. Modèle de Langmuir.....	55
II.4.2. Modèle de Freundlich.....	55
II.4.3. Modèle de Temkin.....	56
II.5. Modèles de Cinétiques.....	57
II.5.1. Modèle de cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)	57
II.5.2. Modèle de cinétique du second ordre.....	57
Références bibliographiques	59
Conclusion.....	60

Introduction

Introduction

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auxquels le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance. L'eau potable est bien sûr le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants, mais à long terme il est clair pour tous que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une menace et/ou une complication pour la production d'eau potable. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents.

Les colorants sont parmi les effluents industriels les plus rejetés dans l'environnement vu leur grande utilisation dans plusieurs domaines notamment le textile, le cosmétique et l'agroalimentaire. Les colorants azoïques constituent la plus grande classe de colorants synthétiques utilisés commercialement [1]. L'industrie textile est considérée comme l'un des principaux pollueurs des réservoirs d'eau souterraine et de surface car elle utilise une grande quantité d'eau et plus de huit mille produits chimiques. De nombreuses études indiquent que pour la fabrication d'environ 8000 kg de tissu, l'industrie textile utilise environ 1,6 million de litres d'eau chaque jour [2].

Les rejets d'eau fortement chargés en colorants dans l'écosystème génèrent 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 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]. Etant difficilement biodégradables, ils s'accumulent dans l'environnement où ils constituent une toxicité non négligeable et provoquent beaucoup de problèmes sur l'environnement et sur la santé humaine (cancérogènes, mutagènes, tératogènes...).

Par conséquent, il est indispensable de traiter ces déchets avant de les rejeter dans l'environnement. L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des techniques physiques, chimiques et biologiques. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux [4]. L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre.

A cet effet, la recherche d'adsorbants qui peuvent piéger les polluants (molécules organiques, métaux lourds et pesticides...) s'avère nécessaire, voire indispensable, afin de minimiser l'impact nocif

de ces derniers sur l'environnement. Les charbons actifs, historiquement parlant sont massivement utilisés pour leurs propriétés sportives très performantes aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle. Néanmoins ce matériau constitue une source potentielle d'émission de gaz à effet de serre. Ceci a conduit de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux solides adsorbants à base de matériaux naturels plus respectueux de l'environnement tels que les argiles [5], la zéolithe [6], les grignons d'olive [7], le son de blé [8], la sciure de bois [9], les phosphates [10-13] et le cactus [14] qui fait l'objet de notre étude.

L'utilisation de la poudre de cactus à l'état brut pour l'élimination d'un polluant organique, le bleu de méthylène (BM) contribuera d'une part, à la valorisation par l'industrie d'un résidu agricole peu coûteux et d'autre part, à réduire l'impact environnemental causé par les quantités importantes des eaux rejetées par les diverses industries

L'objectif principal de cette étude est d'optimiser les principaux paramètres expérimentaux du processus d'adsorption (La concentration de la solution de colorant (BM) et du cactus, la vitesse d'agitation, le pH et température du milieu réactionnel), de façon à définir le schéma de traitement le plus approprié.

Ce travail est structuré en deux parties : Une partie théorique et une partie expérimentale.

- **Partie théorique**

On y trouve une synthèse bibliographique organisée autour de trois chapitres :

- Le premier sera consacré à une description détaillée de la théorie de l'adsorption : nous définirons les différents types d'adsorption, le mécanisme, les modèles mathématiques et cinétiques du processus d'adsorption.
- Dans le deuxième chapitre, nous donnerons les généralités sur les colorants (Définition, utilisations, la pollution qu'ils engendrent et les différentes méthodes de traitement)
- Le chapitre trois traitera de l'utilisation des déchets agricoles comme adsorbants dans l'élimination des polluants organiques.

- **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 poudre de cactus (PCAC) :

- La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ;
- Le pH du point de zéro charge (pHpzc) ;

- Les tests d'adsorption du système PCAC/BM. Nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et la proposition de certaines perspectives.

Références bibliographiques

- [1] A. Tiar, L. Askarne, E. A. Addi, A. Assabbane, et H. Boubaker, (2018) « Etude de la biodégradation des polluants industriels –cas des colorants azoïques », journal SEMETOx , pp : 63 - 68.
- [2] Velusamy, S., Roy, A., Sundaram, S., & Kumar Mallick, T. (2021). A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment. The Chemical Record, 21(7), 1570–1610.
- [3] A. Pandey, S. Poonam, L. Iyengar, Int. Biodeterior. Biodegradation. 59 (2007) 73-84.
- [4] T. Robinson , G. McMullan, et al. (2001) « Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. » Bioresource technology **77**: 247-255.
- [5] Hamouda.N, Zouari .I.,Gannouni .A, Bellagi.A, (2007) « Elimination d'un colorant des rejets de l'industrie textile par la technique d'adsorption sur une argile naturelle dans un lit fluidisé », J. Soc. Chim.9 29-39.
- [6] J. Reungoat, (2007) « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone, Application au traitement d'effluents aqueux industriels » Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [7] F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, (2003) « Heavy metal removal by olive pomace biosorbent characterisation and equilibrium modeling », Chem. Eng. Sci. 58 4709–4717.
- [8] M.A. Farajzadeh, A.B. (2004) « Monji, Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations », Sep. Purif. Technol. 38 197–207.
- [9] T.K. Naiya, P. Chowdhury, A.K. Bhattacharya, S.K. Das, (2009) « Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions » Chem. Eng. J. 148 68–79.
- [10] S. Kennouche, (2008) « Adsorption d'acides aminés par des phosphates de calcium carbonatés du gisement de Djebel Onk » Mémoire de Magister, Université M.Mammeri Tizi Ouzou.
- [11] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, L. Laanab, Y. Ait Ichou, (2009) « Removal of textile dyes from aqueous solutions by naturel phosphate as new adsorbent, Desalination ». 235 264-275.
- [12] G. Del Rio, J.A. Morando, P.J. Cicerone, (2004) « Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite », part, I: batch experiments, J. Environ. Manage. 71 169–177.
- [13] Z. Graba , S. Hamoudi , D. Bekka , N. Bezzi , R. Boukherroub, (2015) « Influence of adsorption parameters of basic red dye 46 by the rough and treated Algerian natural phosphates, » J. Ind. Eng. Chem. 25 229–238.

[14] Kifuani, K. M., A. K. K. Mayeko, et al.. (2018) « Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis manii* Naudin. » *International Journal of Biological and Chemical Sciences* **12**: 558-575.

Partie Théorique

Chapitre I

Théorie de l'adsorption

I.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique inter-facial, réversible ou irréversible [1] où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [2]. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [3]. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [4].

I.2. Types d'adsorption

Selon les énergies et la nature des liaisons mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat lors du processus d'adsorption, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption, et l'adsorption chimique ou chimisorption [5].

I.2.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) [6]. La chaleur d'adsorption souvent inférieure à 50 kJ/mol [7]. Les interactions entre les molécules de soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par la liaison hydrogène ou Van der Waals [8].

I.2.1. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est due à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique entre les atomes de la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat. Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières forment une monocouche à la surface de l'adsorbant [9]. La chaleur d'adsorption est supérieure 100 kJ/mol [7].

Les différences entre ces deux types d'adsorption, sont consignées dans le tableau 1 [7].

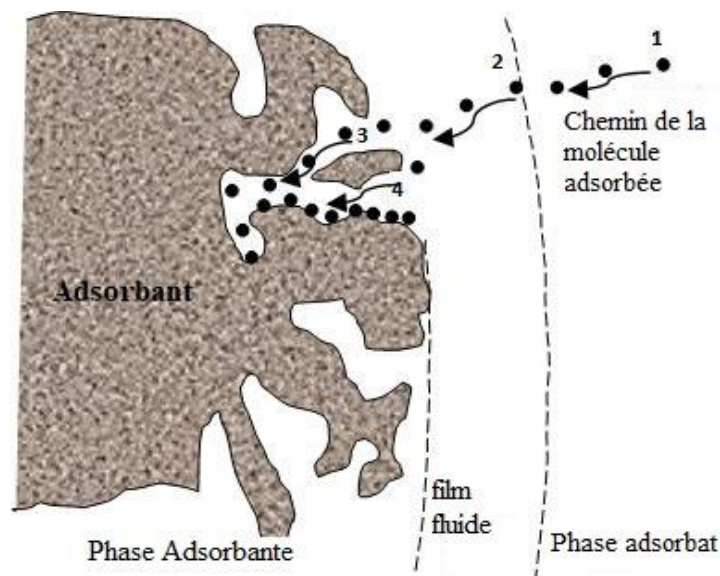
I.3. Le mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est le transfert de matière qui s'effectue entre le fluide (gaz ou liquide) et l'adsorbant. Il se produit principalement en quatre étapes [10] :

1. Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
2. Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;

3. Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
4. Interaction d'adsorption du colorant au sites actifs .

Figure 1 : Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain de solide.



- 1-Transfert de masse en phase liquide ;2-Diffusion externe ; 3-Diffusion interne (dans les pores) ; 4-migration en surface [11].

Tableau 1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption [7]

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Nature des interactions	Liaisons faibles de type Van der Waals ; liaison hydrogène	Liaisons chimiques
Chaleur d'adsorption	< 50 kJ/mol	> 100 kJ/mol
Activation du processus	Processus non activé	Processus activé
Cinétique du processus	Rapide	Très lente
Réversibilité	Complètement réversible	Souvent irréversible
Spécificité	Non spécifique	Spécifique
Type de formation	Mono- ou polymoléculaire	Mono moléculaire
Température du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbant	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbant
Désorption	Facile	Difficile

I.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent favoriser ou défavoriser ce processus. Ces facteurs sont liés à la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat et aux conditions opératoires. Dans le tableau 2, sont résumés quelques paramètres importants [12 ,13].

Tableau 2 : Paramètres influençant le phénomène d'adsorption.

Paramètres liés à l'adsorbant	Paramètres liés à l'adsorbat	Conditions opératoires
La surface spécifique La distribution de la taille des pores La densité et la nature des groupements fonctionnels de surface	La polarité La solubilité La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques) La masse et la taille moléculaire	Le pH La température La concentration en adsorbat et en adsorbant La vitesse d'agitation La présence d'espèces compétitives pour l'occupation des sites d'adsorption

I.5. Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption nous permet d'avoir des informations sur le mécanisme d'adsorption dont les caractéristiques les plus importantes sont [14] :

- La vitesse d'adsorption ;
- La forme de l'isotherme ;
- Le type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées ;
- La nature de l'interaction adsorbant-adsorbat.

Plusieurs classifications des isothermes d'adsorption ont été présentées dans la littérature. On distingue celles de Giles et celle de l'IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry [15, 16] :

I.5.1. Classification de Giles et al

Sur la base de la forme de la partie initiale de la courbe (Figure 2), Giles a classé les isothermes d'adsorption en quatre classes principales : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition constante).

Isothermes de type S : Elles sont obtenues lorsque les molécules de soluté (adsorbat) se fixent au solide exclusivement par l'intermédiaire d'un seul groupe. L'adsorption du solvant est perceptible car à mesure que la quantité adsorbée augmente, l'adsorption devient plus facile. Les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes en raison de l'attraction latérale, ce qui donne une couche dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Lorsque le solvant entre en compétition avec le soluté par les sites d'adsorption, cette disposition est plus probable.

Isothermes de type L : A faible concentration en solution, elles ont une concavité tournée vers le bas, ce qui représente une diminution des sites libres au fur et à mesure que l'adsorption progresse. Lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles, ce phénomène se produit. C'est le plus courant lorsque les molécules sont adsorbées horizontalement, car cela réduit l'attraction latérale. Les isothermes les plus courantes sont les isothermes de "Langmuir".

Isothermes de type H : Elles traduisent une interaction importante entre l'adsorbat et l'adsorbant et représentent un cas extrême des isothermes de classe L, avec une forte pente à l'origine. Ce scénario a été choisi pour illustrer la situation dans laquelle le composé a une forte affinité pour la phase solide. A très faibles concentrations, les courbes ne partent pas de zéro, mais plutôt d'une valeur positive sur l'axe qui représente les quantités adsorbées. Ces isothermes se produisent dans le cas d'une chimisorption, lorsque le soluté est adsorbé sous forme de micelles, dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur des fibres textiles et substrats constitués de régions cristallines séparées par des régions amorphes poreuses.

Isothermes de type C : Elles présentent une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à ce qu'elle atteigne un palier. Du fait de la linéarité, le nombre de sites libres reste constant pendant le processus d'adsorption. Cela indique que les sites se forment au cours du processus d'adsorption. Cela signifie que les isothermes de cette classe se forment lorsque les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores que le solvant n'avait pas ouverts auparavant.

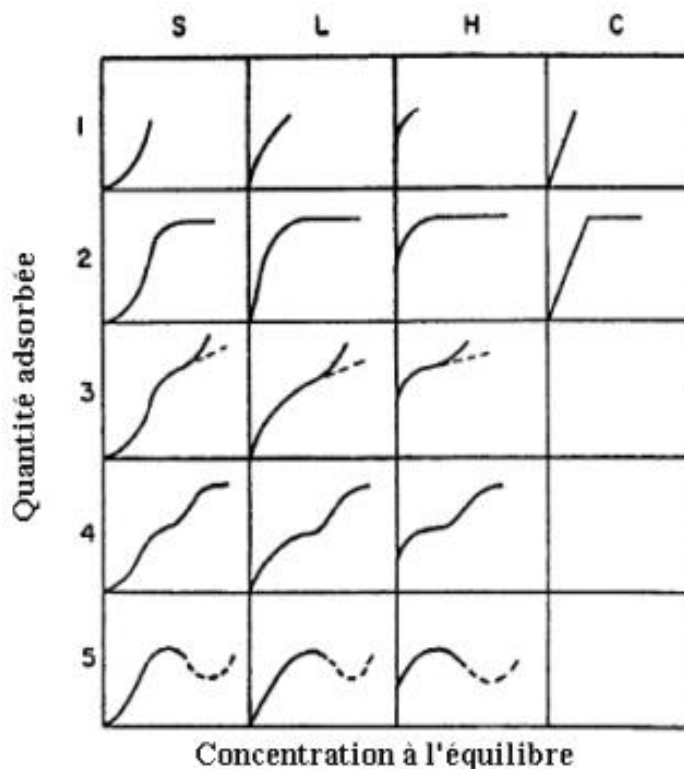


Figure 2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.[16]

I.5.2. Classification de l'I.U.P.A.C

Les isothermes d'adsorption-désorption sont classées en six types selon la classification de l'I.U.P.A.C (Figure 3) [15].

Type I :

L'isotherme d'équilibre d'adsorption de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

Type II

L'isotherme de type II est observée dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important de diamètre supérieur à 500 Å. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouches jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes entre molécules d'adsorbat, comparées aux interactions entre les molécules d'adsorbat et le solide.

Type III

Elle indique la formation de couches poly-moléculaires, dès le début de l'adsorption et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbât avec la couche formée est plus importante que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Type IV

L'isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV est associée aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que celles des molécules de l'adsorbat entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

Type V

Les isothermes d'équilibre d'adsorption de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbat qu'entre molécules d'adsorbat et d'adsorbant.

Type VI

L'isotherme de type VI est associée à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme.

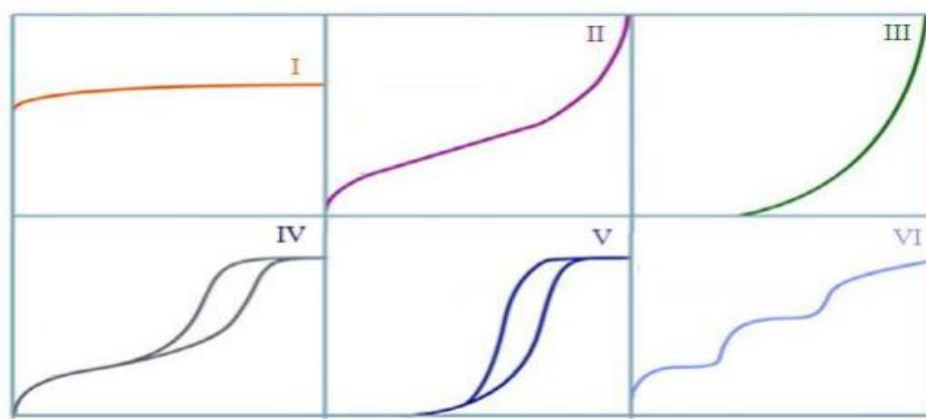


Figure 3: Différents types d'isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C[15].

I.6. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés. Le choix du modèle est déterminant pour mieux appréhender les résultats obtenus. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée. Les plus répandus sont Langmuir et Freundlich sont les plus répandus car leurs expressions mathématiques sont simple. Ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas [17].

I.6.1. Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Ce modèle, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Les hypothèses de ce modèle sont [18]:

- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide ;
- Seule une couche mono-moléculaire se forme sur le solide ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées). Sur la base de ces hypothèses, Langmuir a établi l'équation (1)

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

Où

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

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

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

x : Quantité de soluté adsorbé (mg).

m : Masse de l'adsorbant (g).

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

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

La caractéristique de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un nombre sans

dimension appelé paramètre d'équilibre R_L (dit aussi facteur de séparation), défini dans l'équation (3) :

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

Où :

C_0 est la concentration initiale de l'adsorbat : (mg. L⁻¹)

L'équilibre est dit :

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

I.6.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (4) [19].

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

Avec :

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g⁻¹) ;

K_F : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption (mg^{1-1/n}. L^{1/n}. g⁻¹).

Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption croit ;

n : Paramètre énergétique de Freundlich, c'est-à-dire l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide (mg. L⁻¹).

La linéarisation de l'équation (4) aboutit à l'équation (5) :

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

Les valeurs de n et de K_F ont été calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'équation (5). L'isotherme de Freundlich peut être appliquée à l'adsorption non idéale sur des

surfaces hétérogènes. La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$, qui représente la force d'adsorption. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [19, 20] :

- $1/n = 1$: 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 [21] rapporte que si :

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

I.6.3. Modèle de Temkin

Temkin et pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbant dans l'isotherme d'adsorption. En effet à cause de ces interactions, l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire et non pas exponentiel [22].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation (6) :

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

Sa linéarisation donne l'équation (7) :

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

Avec :

$$B_T = RT/b \quad (8)$$

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

T: Température absolue (K) ;

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

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

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

Ces constantes sont obtenues en traçant q_e en fonction de $\ln C_e$.

I.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation de cinétique d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide en fonction du temps permet de comprendre le mécanisme du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption. Ce mécanisme dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant mais dépend aussi du transfert de matière [23]. La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent de comprendre le mécanisme qui contrôle le processus d'adsorption. Les modèles cinétiques les plus courants sont les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo- second ordre

I.7.1. Cinétique de pseudo- premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 [24]. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et sites actifs. L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre est :

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

Avec :

q_e et q_t sont respectivement les quantités adsorbées à l'instant l'équilibre et à l'instant t en $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$.

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) .

La valeur de q_t $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ à l'instant t est obtenue à partir de l'équation (10):

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

Avec :

V : Volume de la solution d'adsorbant (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : Concentration initiale de la solution d'adsorbant $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$;

C_t : Concentration résiduelle de la solution d'adsorbant à l'instant t $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$.

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 respectivement q_e théorique et la constante de vitesse de pseudo-premier ordre K_1 .

I.7.2. Cinétique de pseudo- second ordre

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre espèces en solution et adsorbées, le modèle de second-ordre suit l'équation (12) [25].

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

Avec :

K_2 : Constante de vitesse de pseudo-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)

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de t/q_t en fonction de t conduit à une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente permettent de calculer respectivement q_e théorique et la constante de vitesse de pseudo-second ordre K_2 .

I.8. Détermination des paramètres thermodynamiques

Cette étude est réalisée dans le but de déterminer les paramètres thermodynamiques telles que les variations de : l'entropie (ΔS), de 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 et de préciser la spontanéité ou non du processus d'adsorption.

Ces grandeurs sont déterminées à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par l'équation (14) [26]

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (14)$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbat fixée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g).

Elle est définie par la relation (15) :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (15)$$

Où :

C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg. L^{-1}) ;

V : Volume de la solution (L).

Ce qui donne :

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

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est donnée par l'équation (17) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

(17)

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (18)$$

À l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

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

D'autre part :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (20)$$

La combinaison des équations (19) et (20), conduit à l'équation (21) correspondant à la loi de Van'tHoff :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (21)$$

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer valeurs de ΔS° , ΔH° et ΔG° du processus d'adsorption [27].

Références bibliographiques

- [1] S. Bouacherine, (2013). « Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée », Mémoire de Magister Université de Souk Ahras.
- [2] C. Manole Creanga, (2007) « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables : par adsorption puis oxydation catalytique », Thèse doctorat. Toulouse, INPT.
- [3] I. Langmuir, (1916). « The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. » *Journal of the American chemical society* **38**(11): 2221-2295.
- [4] J. Reungoat, (2007). « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels », Thèse doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- [5] S. Schaefer, (2016) « Effets du dopage d'adsorbants nanoporeux par des métaux ou des semi-métaux nanodispersés sur leurs performances en stockage d'hydrogène par sorption », Thèse doctorat université de lorraine .
- [6] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. (2005) « Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄ ». *J. Hazard. Mater.* B119 189-194.
- [7] J. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelli, *Chimie physique des phénomènes de surface : applications aux oxydes et aux silicates*, Ed. Masson et Cie, Paris 1971.
- [8] Deng, Fang (2019). *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization || Application of Nanomaterials and Nanotechnology in the Reutilization of Metal Ion From Wastewater*. Elsevier , pp 149–178 .
- [9] M. Yagmur, Z. Ozmak, A Aktas (2008) « novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave, energy. *Fuel.* 87 3278–3285.
- [10] Dean, J., Yang, Y., Austin, N., Vesper, G., & Mpourmpakis, G. (2018). Design of Copper-Based Bimetallic Nanoparticles for Carbon Dioxide Adsorption and Activation. *ChemSusChem*, 11(7), 1169–1178..
- Noureddine Barka; Samir Qourzal; Ali Assabbane; Abederrahman Nounah; Yhya Ait-Ichou (2008). Factors influencing the photocatalytic degradation of Rhodamine B by TiO₂-coated non-woven paper. , 195(2-3), 346–351..
- [11] B. Fatiha, S. Safia .H. Djemal, M. Philippe; K. Mounira; B. Mohammed (2018). « Breakthrough curves analysis and statistical design of phenol adsorption on activated carbon ». *Chemical Engineering & Technology*, 42(2).
- [12] F. Hussin, , M. K. Aroua, , W. M. A. W. Daud, (2011). « Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review ». *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 90-106.

- [13] M. Bagane, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Ann. Chim. Sci. Paris*.25 (2000)615-625.
- [14] S.E.Chitour, *Physico-chimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide*, T 2, 2ème Ed. OPU, 2004.
- [15] C. H. Giles, D. Smith, & A .Huitson,. (1974). « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical ». *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.
- [16] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, , S. Szenknect, , V .Barthes,, & M. Krimissa, (2007). « Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement ». *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275.
- [17] R. Chauveau. (2014). « Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz », thèse doctorat, Université de Lorraine.
- [18] I. Langmuir, (1918). « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum ». *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- [19] H. Freundlich, ; Helle, W. (1939). « On adsorption in solution ». *Journal of the American Chemical Society*,61: 2228–2230.
- [20] R.-L.Tseng, , & F.-C . Wu,. (2008). « Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant ». *Journal of Hazardous Materials*, 155(1-2), 277–287.
- [21] R.E. Treybal, 1980 « *Mass Transfer Operations* », third ed., McGraw Hill, New York, , pp. 447–522.
- [22] A. Khandelwal, N. Narayanan, E. Varghese & S. Gupta (2020) « Linear and Nonlinear Isotherm Models and Error Analysis for the Sorption of Kresoxim-Methyl in Agricultural Soils of India » « *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* » 104(4), 503–510 .
- [23] D. Do. Duong, (1998) « *Adsorption analysis: equilibria and kinetics* », Imperial College Press, London 2 , 913 .
- [24] S. Lagergren, (1898). « About the theory of so-called adsorption of soluble substances ». *J. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- [25] Y. S. Ho, (2006) « Review of second-order models for adsorption systems », *J. Hazard. Mater.*B136 681–689.
- [26] S. H. Lin, R. S. (2002) « Juang, Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite », *J. Hazard. Mater.* B92 315-326.
- [27] C. Lima Eder ; H.B . Ahmad; M.Piraján, J. Carlos; A. Loannis (2019). « A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium

constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption ». *Journal of Molecular Liquids*, 273 , 425-434.

Chapitre II

Généralités sur les colorants

II.1. Historique

Les premiers travaux de recherche faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles sont datés de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique, l'industrie des colorants synthétiques était alors née [1]. Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne[2]. La production mondiale est estimée à 800 000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [3].

II.2. Définition

Un colorant est une substance chimique ayant la capacité de teindre une fibre ou tout support avec lequel il a une affinité particulière [4]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 800 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. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur de chromophore : ce sont les groupes auxochromes [5].

II.3. Classification

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

II.3.1. Classification chimique

Elle repose sur la structure chimique et la nature du groupement chromophore. Les colorants se répartissent en plusieurs types : azoïques, triphénylméthanes, indigoïdes, xanthènes, anthraquinoniques, phtalocyanines, nitrés et nitrosés [4]

II.3.2. Classification tinctoriale

La Classification tinctoriale nous renseigne sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est de type ionique, hydrogène, Van der Waals ou

covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les groupements auxochromes : acides ou anioniques, basiques ou cationiques, développés ou azoïques insolubles, cuve, réactifs, directs, mordants et dispersés [6].

➤ **Les colorants à mordant**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [7].

➤ **Les colorants acides ou anioniques**

Ces composés sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [5].

➤ **Les colorants basiques ou cationiques**

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [8].

➤ **Les colorants de cuve**

Ils sont insolubles dans l'eau et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré oxydation du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [5].

➤ **Les colorants dispersés**

Ils sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [6].

➤ **Les pigments**

Ils ont la particularité d'être insolubles dans le milieu sur lequel ils sont appliqués, ce qui

nécessite d'ajouter des produits auxiliaires, comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohésion [9].

➤ **Les colorants directs**

Ils contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [9].

Tableau 3: Principaux groupements chromophores et auxochromes [5].

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

II.4. Utilisation

Pour être convaincu de l'importance des colorants, il suffit de regarder tous les produits ayant subi le processus de teinture. Les principales utilisations des colorants sont [10, 11] :

- ❖ Indicateurs colorés ;
- ❖ Les colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- ❖ Les colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- ❖ Les carburants et huiles (industrie automobile etc.) ;
- ❖ Les colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport ;
- ❖ Les pigments (industrie des matières plastiques) ;
- ❖ L'encre, le papier (imprimerie) ;
- ❖ Les colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) .

II.5. Toxicité

La variété de colorants synthétiques libérés par les industries peut provoquer une coloration anormale des eaux et constituer une menace pour la sécurité de l'environnement. Les colorants peuvent affecter l'activité photosynthétique de la vie aquatique en raison de la diminution de la pénétration de la lumière et peuvent également être toxiques pour certaines espèces aquatiques en raison de la présence de métaux, de composés aromatiques, etc. [12, 13-15]. De plus, les colorants sont également cancérigènes, mutagènes ou tératogènes. Ils peuvent causer de graves dommages aux êtres humains, tels qu'un dysfonctionnement des reins, du système reproducteur, du foie, du cerveau et du système nerveux central [16]. Ils peuvent aussi provoquer une mutagenèse, des fractures chromosomiques, une cancérogenèse et une toxicité respiratoire. Les colorants azoïques ne sont toxiques qu'après clivage réducteur de la liaison azoïque en amines libres. La plupart des amines libérées par le clivage azoïque réducteur sont aromatiques, c'est-à-dire des anilines substituées. La toxicité des colorants azoïques serait donc basée sur la toxicité de l'amine aromatique [17].

II.6. Procédés de traitement

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [18], Kurbus et al. [19], se divisent en trois types : biologique, physique et chimique.

II.6.1. Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existé, leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature utilise pour l'épuration des milieux naturels [20]. Ces procédés se produisent selon deux modes : traitements en aérobie (ils sont effectués en présence d'oxygène)[21,22] et traitement en anaérobie (ils sont effectués en absence d'oxygène) [23].

II.6.2. Méthodes physiques

A. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano-filtration ou encore l'osmose inverse. La nano filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran » [24,25]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [26] et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation

B. Coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Ces derniers sont ensuite séparés par décantation et filtration [27]. Les coagulants floculants les plus couramment utilisés sont les sels ferriques (FeCl_3) et les sels d'aluminium [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$] [18,28]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

B. L'échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé au moyen duquel les ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions). L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. Généralement, les résines sont employées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations à l'entrée sont relativement faibles (< 500 mg/L). En pratique, l'échange d'ions permet par exemple l'adoucissement et la décarbonatation d'un effluent ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates. Le procédé d'échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques [29].

D. L'adsorption

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide.

II.6.3. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- Le traitement des composés organiques dangereux présents en faible concentration ;
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante ;
- Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation.

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le dichlore (Cl_2). Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant puissant et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [30]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [31] ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium ($NaClO$).

Sur le tableau 4 sont rassemblées les différentes technologies de dépollution [5] :

Tableau 4: Comparaison des technologies de dépollution.

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun, Chaux, FeCl ₃ , Polyélectrolytes.	Équipement simple ; Décoloration ; relativement rapide ; Réduction significative de la DCO.	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	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	Utilisation simple et rapide ; Pas d'addition de produits chimiques ; Faible consommation énergétique ; Réduction de la couleur ; Grands volumes traités ;	Investissement important •Sélectif •Encrassement rapide des membranes. •Pré et post traitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice,	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible coût d'utilisation pour certains Adsorbants	Investissement et coûts de fonctionnement élevés Lent et limité en volume Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible Sélectif Formation de boues
Oxydation Chimique	Ozone Réactif de Fenton Chloration	Traitement de gros volumes Diminution nette de la coloration Décoloration rapide et efficace Opération simple Oxydant puissant	Investissements et coûts de fonctionnement très élevés •Efficacité limitée pour certains colorants •Produits d'oxydation inconnus •Coûts élevé •Formation de sous-produits de chloration (trihalométhanés) Cancérogènes
Procédés Biologique	Aérobie Anaérobie	Approprié pour les colorants insolubles Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction	-Spécifique à certains colorants -Décoloration variable -Grandes quantités de boues générées -produits de dégradation inconnus -beaucoup de produits toxiques non dégradés

Références bibliographiques

- [1] Abel, A. (2012). *Colour Design || The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments.* , p 433–470.
- [2] N.LAMRI, « Elimination du colorant Orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption », mémoire de Magister, 2010, Université Mentouri Constantine.
- [3] Ben Mansour H., R. Mosrati, D. Corroler, K. Ghedira, D. Bariller et L. Chekir-Ghedira (2010). « Acid violet 7 and its biodegradation products induce chromosome aberration, lipid peroxidation and cholinesterase inhibition in mouse bone marrow ». *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 17, 1371-1778.
- [4] Guivarch E. « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton » ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [5] Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.
- [6] Yassine BENTAHAR (2016) « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse » . Thèse doctorat l'Université de Nice-Sophia Antipolis.
- [7] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, (2004) *Chemosphere* 5535-43.
- [8] L. Howard. Needles, (1986) « Textile fibres ,dyes, finishes ,and processes », A concise guide, 1st ed University de California, Davis California.
- [9] CHAWKI, D. (2014). « Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles » Thèse doctorat. Université de Mohamed Khider Biskra.
- [10] FEDDAL IMENE (2016) « contribution a l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique : bleu de méthylène (BM), sur des matériaux argileux modifiés » Thèse doctorat. Université djillali liabes Sidi Bel Abbès.
- [11] Ahmad AS, Ahmad WYW, Zakaria ZK, Yosof NZ. (2012) « Applications of bacterial pigments as colorant » The Malaysian perspective. *Springer Briefs in Molecular Science* pp 1-23.
- [12] Clarke, E. A., & Anliker, R. (1980). « Organic dyes and pigments » (pp. 181-215). *The Handbook of Environmental Chemistry*, 3, 181-215
- [13] Mittal, A. K., & Gupta, S. K. (1996). « Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: batch studies » *Water science and technology* , 34(10), 81-87.

- [14] Fu, Y., & Viraraghavan, T. (2001). « Fungal decolorization of dye wastewaters » a review. *Bioresource technology*, 79(3), 251-262.
- [15] Lazar, T. (2005). *Color Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3rd revised edition. *Color Research & Application*, 30(4), 313–314.
- [16] Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., & Pattabhi, S. (2003). « Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions ». *Bioresource technology*, 87(1), 129-132.
- [17] Brown, M. A., & De Vito, S. C. (1993). « Predicting azo dye toxicity ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23(3), 249–324.
- [18] S. Barclay, C. Buckley, (2000) « Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group », University of Natal Durban, South Africa, For Water Research Commission volume I.
- [19] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, « The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye » part II. *Dyes and Pigments*, 54(1), 67–78.
- [20] W. Lemlikchi, (2012). « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation » Thèse doctorat Université Mouloud Mammeri Tiziouzou.
- [21] B. Balamurugan, M. Thirumarimurugan, & T. Kannadasan, (2011). « Anaerobic degradation of textile dye bath effluent using *Halomonas sp* ». *Bioresource technology*, 102(10), 6365-6369.
- [22] Kumar, D., Pandit, P. D., Patel, Z., Bhairappanavar, S. B., & Das, J. (2019). « Perspectives, Scope, Advancements, and Challenges of Microbial Technologies Treating Textile Industry Effluents ». *Microbial Wastewater Treatment*, 237–260.
- [23] F. P. Van der Zee, & S. Villaverde, (2005). « Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes » a short review of bioreactor studies; *Water research*, 39(8), 1425-1440.
- [24] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, (1996) « Water treatment membrane processes », edition McGraw-Hill, New York. 9.10-9.
- [25] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, (1990) « Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents ». *Energy and exergy analysis, Desalination*. 78(2) 257-277.
- [26] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, (2003) « Reuse, Treatment, and Discharge of the Concentrate of Pressure-Driven Membrane Processes », *Environ. Sci. Technol.* 37(17) 3733-3738.
- [27] C. Anselme, E.P. Jacobs, (1996) « Water treatment membrane processes », edition McGraw Hill, New York.) 401-1087.
- [28] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, (1998) « Treatment and reuse from the textile wet-processing industry »: review of emerging technologies, *J. Chem. Technol Biotechnol.* 72 289-302.

[29] Insaf, O. B. (2012). « Etude de l'élimination des colorants en solution sur charbon actif issu du broyage cryogénique des pneus usagés » Thèse doctorat ,Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène (USTHB).

[30] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, (2003) « Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge », J. Hazard. Mat. 98 91-106.

[31] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, (1998) « Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions », Dyes. Pigm.36 313-322.

Chapitre III

**Utilisation des déchets agricoles comme adsorbants pour
l'élimination des polluants organiques.**

III.1. Définition des déchets agricoles

Les déchets agricoles sont définis comme des déchets indésirables produits à la suite d'activités agricoles. Ils comprennent principalement les déchets végétaux, les effluents d'élevage et les déjections animales, les déchets issus de la transformation des produits agricoles [1].

III.1.1. Composition chimique

Les déchets agricoles sont principalement composés de substances organiques telles que le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote [2]. Les déchets agricoles sont généralement composés de lignine et de cellulose comme principaux constituants. Les autres constituants sont l'hémicellulose, les matières extractibles, les lipides simples, des amidons, de l'eau, des hydrocarbures, des cendres et bien d'autres encore [3]. Les éléments les plus courants dans les cendres sont Si, K et Ca, dont le total représente 62 à 72 % du total. Le reste contient Al, Mg, Fe, Na, P, S, Cl et d'autres éléments [4].

III.2. Les biosorbants

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tels que : Les écorces de fruits (grenades, citrons, oranges, pamplemousses), la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco, du coton ; ou des déchets d'animaux, comme la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures, les champignons, les mousses [5]. Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides de formule brute générale $C_x(H_2O)_y$. Les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc... Ils sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires [6].

III.3. Elimination des polluants organiques par adsorption sur des déchets agricoles

Les produits naturels disponibles en larges quantités ou certains déchets agricoles peuvent présenter un potentiel adsorbant intéressant pour le traitement des eaux contaminées [7]. 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 [8].

Nous citerons à titre d'exemples quelques déchets agricoles utilisés comme adsorbants dans l'élimination de polluants dans le tableau 5.

Tableau 5: Quelques exemples des adsorbants utilisées pour l'élimination de polluants.

Adsorbant	Adsorbat	q_m adsorbé (mg/g)	Taux d'élimination(%)	Références
Peaux d'ananas	Rouge basique 9	11,83	82,03	[9]
Coques d'arachides	Bleu méthylène	20,00	71,00	[10]
Sciure de bois	Bleu méthylène	263,13	90,00	[11]
Feuilles de mangue	Bleu méthylène	172,00	85,00	[12]
Egusi-itoo	Bleu méthylène	89,41	80 ,75	[13]
Tipuana tipu	Violet de gentiane	36 ,1	68,71	[14]
Indiga marginta	Violet de gentiane	448,00	77,65	[14]

III.4. Généralités sur le cactus

III.4.1. Définition

Le cactus est une plante succulente du genre *Opuntia*, cultivé dans des climats arides et semi-arides. Grâce au système de stockage de l'eau, il a la capacité de survivre dans ses réserves en période de sécheresse [15]. Le cactus est une xérophyte qui produit des fruits comestibles et des aliments pour le bétail. Ses raquettes sont pleines d'humidité et de nutriments. En raison de sa résistance à la sécheresse, il peut être considéré comme une espèce appropriée pour une agriculture durable [16].

III.4.2. Utilisation

Le cactus est utilisé dans plusieurs domaines.

- **Culinaire**

La consommation de fruits et de raquettes devient de plus en plus courante. Les jeunes cladodes peuvent être consommés frais ou cuits comme légumes verts dans les salades et les soupes, et comme produits tels que les boissons et les sauces. Les cladodes contiennent de la vitamine C et du b-

carotène et certains minéraux (K, Ca, Mg et P) [17].

- **Source de mucilage**

Le fluide visqueux sécrété par la tige est un hydrocolloïde composé de mucilage polysaccharidique. Ce composant a des utilisations potentielles comme additif pour plusieurs produits industriels dans l'industrie alimentaire [18].

Le mucilage des raquettes est utilisé dans la fabrication des champoings, des assouplissants des cheveux, des crèmes dermiques, des laits hydratants et de crème antirides [19].

- **Médicinal**

Le cactus (*Opuntia ficus indica*) est utilisé dans divers pays comme médicament traditionnel pour les brûlures, les plaies, l'œdème et l'indigestion. Comme indiqué dans différentes études, il a été démontré que son extrait alcoolique a des activités anti-inflammatoires, hypoglycémiantes et antibactériennes. Les tiges de cactus sont utilisées pour traiter les personnes atteintes de diabète [20].

III.4.2.1. Dans l'élimination des polluants organiques

Le cactus est employé comme adsorbant, pour enlever différents types de polluants organiques. Voici quelques-unes des études répertoriées dans le tableau 6.

Tableau 6: Quelques exemples utilisant les cactus comme adsorbant pour l'élimination de polluants.

Adsorbant (cactus)	Adsorbat	q_m adsorbé (mg/g)	Taux d'élimination(%)	Références
<i>Cereus jamacaru</i>	La fuchsine	398,00	90	[20]
Pelures (<i>Opuntia ficus indica</i>)	Bleu de méthylène	72.30	93	[21]
<i>Tacinga palmadora</i>	Crystal violet	228.40	93	[22]
<i>Opuntia ficus indica</i>	Bleu de méthylène	9.87	68.92	[23]
<i>Opuntia ficus indica</i>	Bleu de méthylène	189.83	80.75	[24]

Références bibliographiques

- [1] Ramírez-García, Robert (2019). «Recent Advances, Challenges, and Opportunities in Bioremediation of Hazardous Materials » *Phytomanagement of Polluted Sites* , 517–568.
- [2] Jindo, K.; Mizumoto, H.; Sawada, Y.; Sanchez-Monedero, M. A.; Sonoki, T. (2014). « Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues ». *Biogeosciences*, 11(23), 6613–6621.
- [3] D. Sud; G. Mahajan; M.P. Kaur (2008). « Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solution »s – A review. , 99(14), 6017–6027.
- [4] M. Praspaliauskas N. Pedišius D. Čepauskienė M. Valantinavičius (2019). « Study of chemical composition of agricultural residues from various agro-mass types ». A review 10:937–948.
- [5] OULDMOUMNA, A. (2013). « Étude de la biosorption de certains colorants basiques », Thèse doctorat Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
- [6] Joseph, O. (2009). « Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués », INSA LYON.
- [7] Wang, X.-X., Lv, X., Li, S.-Y., Hou, J., Ning, J., Wang, J.-Y., Yang, L (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.
- [8] Bouhadjra, K., W. Lemlikchi, N. Oubagha (2017). « Valorisation des pelures de pommes de terre pour le traitement d'une solution aqueuse contenant un colorant textile (reactive blue 72). » *Journal of Water and Environmental Sciences* **1**: 219-229.
- [9] C. Chaiyaraksa, C. Ruenroeng., B. Bunyisa, C .Sidaporn, (2017). « Adsorption of cationic and anionic dye using modified pineapple peel. *Songklanakarin Journal of Science and Technology* 41 (1), 199–206.
- [10] Taha, N.A., El-Maghraby, A., (2015). « Magnetic peanut hulls for methylene blue dye removal: isotherm and kinetic study ». *Glob. NEST J.* 18 (1), 25–37.
- [11] Bello, O.S., Adelaide, O.M., Hammed, M.A., Popoola, O.A.M., (2010). « Kinetic and equilibrium studies of methylene blue removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust ». *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 29 (1), 77–85.
- [12] Uddin, M.T., Rahman, M.A., Rukanuzzaman, M., Islam, M.A., (2017.) « A potential low-cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions ». *Appl. Water Sci.* 7 (6), 2831–2842.

- [13] K, K. Milebudi, K. K. Mayeko Anatole, N. V. Philippe; I. L. Bernard; E.B. Gracien; M. M. Blaise; M. L. Jérémie (2018). « Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin ». *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 12(1): 558-575.
- [14] D. S. P., Georgin, J., Netto, M. S., Fagundes, J. L. S., Salau, N. P. G., Allasia, D., & Dotto, G. L. (2021). « Conversion of the forest species *Inga marginata* and *Tipuana tipu* wastes into biosorbents: Dye biosorption study from isotherm to mass transfer ». *Environmental Technology & Innovation*, 22, 10152.
- [15] B. Amale (2015) « Etude physico-chimique, biochimique et stabilité d'un nouveau produit : jus de cladode du figuier de Barbarie marocain (*Opuntia ficus-indica* et *Opuntia megacantha*). » thèse doctorat l'Université de Sultan Moulay Slimane..
- [16] Arba, M. (2009). « Le cactus *Opuntia*, une espèce fruitière et fourragère pour une agriculture durable au Maroc » Symposium international agriculture durable en région méditerranéenne (AGDUMED). Rabat, Maroc, 215-223.
- [17] Mabotja, M. B., Gerrano, A. S., Venter, S. L., du Plooy, C. P., Kudanga, T., & Amoo, S. O. (2021). « Nutritional variability in 42 cultivars of spineless cactus pear cladodes for crop improvement. » *South African Journal of Botany*, 142, 140–148..
- [18] C. Sáenz; E. Sepúlveda; B. Matsuhira (2004). « *Opuntia* spp mucilage's: a functional component with industrial perspectives » *Journal of Arid Environments* 57(3):275-290.
- [19] Y. Tilahun and G. Welegerima (2018) « Pharmacological potential of cactus pear (*Opuntia ficus Indica*) »: *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry* 2018; 7(3): 1360-1363.
- [20] E. Pimienta-Barrios (1994). « Prickly pear (*Opuntia* spp.): A valuable fruit crop for the semi-arid lands of Mexico » *J Arid Environ* 28: 1–11.
- [21] Mohamed, S.K.; Alazhary, A. M.; Al-Zaqri, N; Alsalme, A; Alharthi. F. A.; Hamdy, M. S. (2019). « Cost-effective adsorbent from arabinogalactan and pectin of cactus pear peels: Kinetics and thermodynamics studies ». *International Journal of Biological Macromolecules*, p 941-947.
- [22] G. Jordana; F. Dison S. P.; D. Fernanda C.; G. Patrícia; S. N. Matias; A., Daniel; D. L. Guilherme (2019). « Paddle cactus (*Tacinga palmadora*) as potential low-cost adsorbent to treat textile effluents containing crystal violet ». *Chemical Engineering Communications*, 1–12.

[23] L. Ibtihel; F. Mariem; H. Bilel; G. Bouthaina; N. Moncef; M. Tahar (2018). « Prickly pear cactus cladodes powder of *Opuntia ficus indica* as a cost effective biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. » *Journal of 3Biotech*, 8(11), 478.

[24] B. Nouredine; O. Khalid; A., Mohamed; M. Mohammed El (2013). « Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions ». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(1), 52–60.

Partie expérimentale

Chapitre I

Matériel et méthodes utilisés

I .1. Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir la méthodologie employée pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé, la poudre de cactus (PCAC). Nous décrirons ensuite le mode de préparation des solutions d'adsorbat, le bleu de méthylène (BM), les techniques de mesure et d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption de notre polluant BM par PCAC.

I .2 Matériel et produits chimiques utilisés

La préparation de l'adsorbant "PCAC" et de l'adsorbat "BM" en vue d'une caractérisation et des tests d'adsorption a nécessité l'utilisation du matériel et produits chimiques suivants :

I.2.1 Matériel

- **Hachoir** : De la marque Beika pour broyer le déchet agricole (le cactus séché) ;
- **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 des solutions aqueuses de colorant a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA pH211 muni d'une électrode combinée en verre pour la mesure du pH et d'une sonde en acier pour la lecture de la température. Le pH des solutions aqueuses de colorant ont été ajustées par ajout de la solution de chlorure d'hydrogène (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentrations égales 0,1N.
- **Centrifugeuse** : La séparation du mélange BM /PCAC, 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 4 minutes.
- **Balance** : Toutes les pesées ont été faites sur une balance analytique de marque SCALTECSBC32, de précision égale à $\pm 0,0001$ g.
- **Plaque chauffante** : La vitesse d'agitation des solutions et la température ont été contrôlées sur une plaque chauffante de marque SI Analytics GmbH.

• **Spectrophotomètre** : Les absorbances des solutions de BM 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.

I.2.2. Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés et leurs caractéristiques sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 7: Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produit Chimique	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Chlorure d'hydrogène	HCl	36,46	35-38	HONEYWELL
Hydroxyde de Sodium	NaOH	40,00	98	SIGMA-ALDRICH
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	99 ,5	HONEYWELL

I.3. Préparation et caractérisation de l'adsorbant (PCAC)

I.3.1. Préparation

Les raquettes de cactus ont été récoltées dans la région de Beni Maouche wilaya de Bejaia. Une fois débarrassés de leurs épines, elles ont été lavées à l'eau de robinet et coupées en petits dés puis séchés à l'étuve à 80°C pendant 24 heures. Après séchage, nous les avons relavées à l'eau de robinet chaude puis à l'eau distillée et séchées à nouveau à 80°C pendant 24 heures. Nous avons ensuite procédé au broyage et au tamisage avec un tamis de 100 µm. La fraction retenue dans notre étude, inférieure à 100 µm est ensuite stockée dans un flacon hermétiquement fermé.

Nous donnons sur la figure 4, des photos des raquettes de cactus fraîches.

a) Avant broyage



b) Après broyage

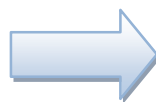


Figure 4: Photos des raquettes de cactus fraîches et après broyage.

I.3.2. Caractérisation

I.3.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse rapide permettant d'identifier rapidement les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés. Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges. [1]. Les analyses par spectroscopie infrarouge de nos échantillons ont été réalisées à l'Université A-MIRA Bejaïa à l'aide d'un Spectromètre de marque Alpha de bruker, piloté par un micro-ordinateur sur une gamme de travail de 4000 à 400 cm^{-1} . La technique des pastilles de KBr a été utilisée avec un rapport massique de 2 mg d'échantillon de cactus dans 100 mg de KBr.

I.3.2.2 Détermination des paramètres physico-chimiques

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

Le pH point de charge nulle, est une caractéristique très importante à déterminer dans les phénomènes d'adsorption, il correspond au pH pour lequel la charge globale de la surface du solide ou adsorbant est nulle [2].

Sa détermination est effectuée selon le protocole suivant :

Nous avons préparé des solutions d'eau distillée à différents pH (2, 4, 6, 8,10, et12) ensuite nous avons préparé 6 solutions de NaCl (0,01M) à chaque pH_i , puis nous avons prélevé 50 mL de chaque solution à laquelle nous avons ajouté 0,15 g de poudre de cactus. Après 24h d'agitation le pH_f est mesuré. Le pH_{pzc} est le point d'intersection ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) en fonction du pH_i [2]. le résultat obtenue représenté sur la figure 2.

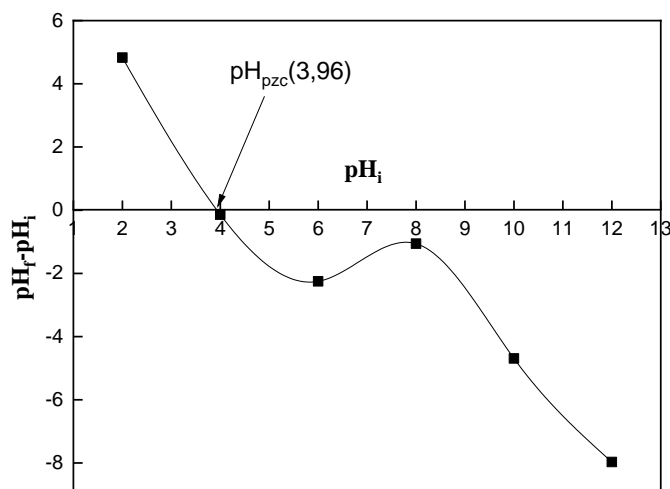


Figure 5 : Le point de zéro charge (pHpzc) de PCAC (poudre de cactus) .

La figure 5 montre que le pH_{pzc} de PCAC est égal à 3,96. 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 aussi l'une des caractéristiques importantes qui influence la capacité d'adsorption. Afin de déterminer cette dernière nous avons introduit dans un creuset séché à 110°C et refroidi, une masse de 2 grammes de poudre de cactus. L'ensemble est ensuite placé dans l'étuve chauffée à 110°C, pendant 24 heures. Après refroidissement, nous avons repesé l'échantillon et le creuset et déterminé le taux d'humidité selon la relation (22).

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \% \quad (22)$$

où :

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).

C) Taux de cendres

C'est la fonction globale exprimée en pourcentage, des cendres restant après combustion de l'échantillon. Nous avons introduit 4.3g de poudre de cactus dans un creuset en céramique. L'ensemble est placé dans un four réglé à 550°C, maintenu pendant 2heures à la température finale de

chauffe. Après refroidissement, l'échantillon est placé dans un dessiccateur puis pesé et le creuset vide est repesé. Le taux de cendres (%) est calculé selon l'équation (23) .

$$\text{Taux de cendres} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \% \quad (23)$$

où :

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

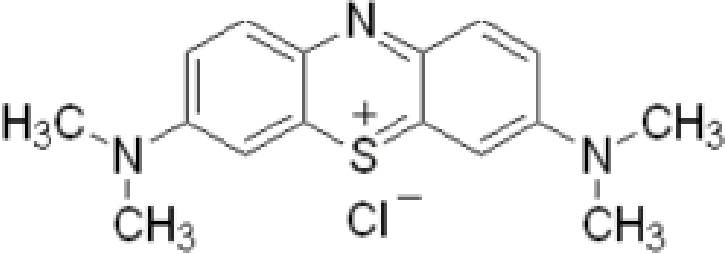
m_2 : Masse du creuset et de l'adsorbant avant combustion (g) ;

m_3 : Masse du creuset et des cendres après refroidissement (g).

I.4 Caractérisation de l'adsorbat (BM)

Nous nous sommes intéressés dans cette étude à un colorant basique, le bleu de méthylène (BM). Ses caractéristiques physico-chimiques ainsi que sa formule développée sont récapitulées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Formule chimique	$C_{16} H_{18} ClN_3 S$
Type	Cationique
Masse moléculaire (g/mol)	319,15
Solubilité dans l'eau	40 g L ⁻¹ à 20 °C
λ_{max} (nm)	663
P_{ka}	3,8
Formule développée	

I.4.1 Spectrophotométrie UV-Visible

La Spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100nm.

L'absorption d'une espèce chimique est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon.l.C = -\log(T) \quad (24)$$

Où:

A : Absorbance (sans unité) ;

I_0 : Intensité du rayon incident;

I : Intensité du rayon transmis ;

I_0/I : Transmittance de la solution ;

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

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

C: La concentration molaire de la substance absorbante ($mol \cdot L^{-1}$) ;

T : Transmittance.

I.4.2. Méthodes de dosage

Les solutions de bleu méthylène 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. 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 6.

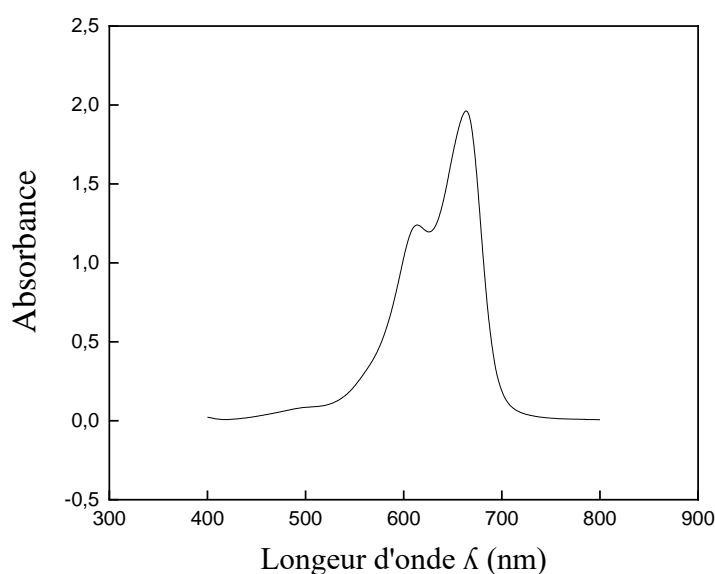


Figure 6: Spectre d'absorption du BM.

I.4.3. Préparation des solutions

Nous avons préparé des solutions de BM de différentes concentrations (20, 40, 60, 80 et 100mg/L). Le pH des solutions est ajusté à l'aide de solutions de NaOH et HCl, de concentrations égales à 0,1N.

Les solutions étalons de concentration en BM variant de 0,5 à 5 mg/L ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration 100 mg/L à pH 2, 4, 6, 7, 8 et 10, puis analysées à la longueur d'onde λ égale à 663 nm correspondant au maximum d'absorption du BM. Les courbes d'étalonnage à différents pH sont représentées sur la figure 7.

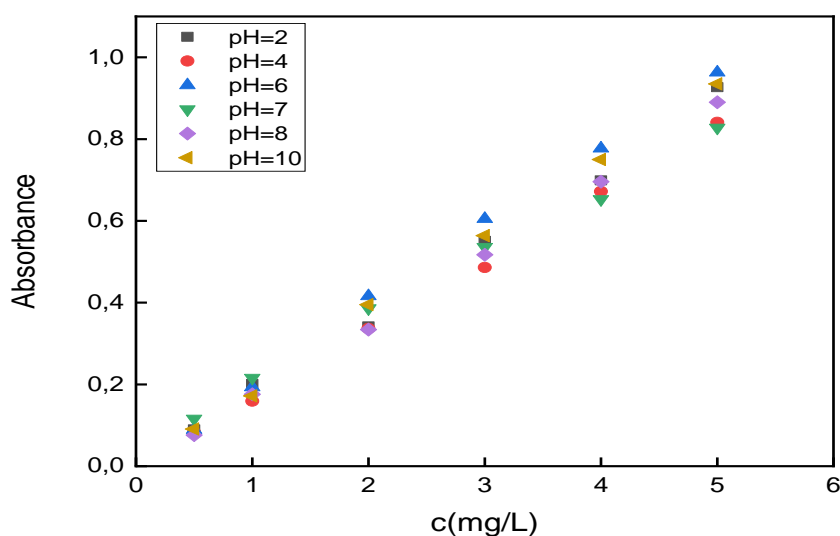


Figure 7: Courbes d'étalonnage de BM au différents pH.

I.5. Essais d'adsorption du bleu méthylène sur la PCAC

Nous essais d'adsorption du BM sur PCAC ont été réalisés dans des erlenmeyers couverts par du papier aluminium afin d'éviter la contamination de nos solutions par d'autres éléments et la modification du pH. 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'absorbât et l'adsorbant. Après un temps d'agitation donné, un volume de 4 mL de solution de colorant est prélevé et centrifugé à 6000 trs/min pendant 4 minutes. La concentration résiduelle en adsorbât est mesurée par spectrophotométrie UV-Visible après établissement d'une courbe d'étalonnage.

Le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption est donné sur la figure 8

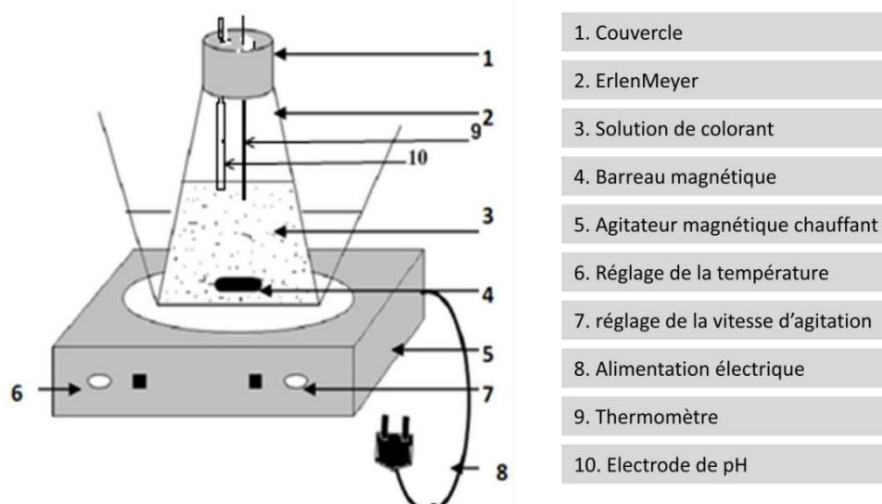


Figure 8: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.

I.5.2 Détermination des quantités adsorbées et le taux d'élimination

Les taux d'élimination (%) à l'instant t et à l'équilibre (t_e) sont donnés dans les relations suivantes :

A l'instant t :

$$\bullet \text{ Taux d'élimination (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (25)$$

A l'équilibre (t_e) :

$$\bullet \text{ Taux d'élimination (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (26)$$

C_0 : Concentration initiale du colorant (BM) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

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

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

- [1] F.FARCAS ; P.TOUZÉ. «Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments
» Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées - 230 - (2001) . 4350 - pp. 77- 88.
- [2] Sakr.F ., A. Sennaoui, et al. (2015) « Etude de l'adsorption du Bleu Méthylène sur un biomatériau à base de cactus (Adsorption study of Methylene on biomaterial using cactus) ». Journal of materials Environmental Science . 6(2) :397-406.

Chapitre II

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous présenterons et discuterons les résultats obtenus au cours de notre étude. Nous commencerons d'abord par donner les caractéristiques physico-chimiques de la poudre de cactus utilisée (pH_{PZC} , les taux de cendres et d'humidité) et spectrale (analyse par IRTF). La deuxième étape est consacrée aux tests d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur la poudre de cactus (PCAC) et portera sur l'effet des paramètres influant sur l'adsorption tels que : le temps de contact BM/PCAC, la concentration de la masse en suspension de PCAC, le pH du milieu réactionnel, la vitesse d'agitation, la température et la concentration initiale en BM.

II.1 Caractérisation de l'adsorbant

II.1.1 Caractéristiques physico-chimiques

Le tableau 9, rassemble quelques caractéristiques physico-chimiques de la PCAC.

Tableau 9: Caractéristiques physico-chimiques de la PCAC.

Caractéristique	Valeur
pH_{pzc}	3,96
Taux d'humidité (%)	5,37
Taux de cendres (%)	34,16

Il ressort des résultats du tableau 9, que notre adsorbant a un pH du point de zéro charge acide, que le taux d'humidité et de cendre sont modéré.

II.1.2. Analyse par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Cette analyse nous permet d'identifier les groupements fonctionnels à la surface de notre adsorbant. Les spectres Infra-Rouges ($400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$) de la PCAC, de BM et de PCAC après adsorption de BM. Nos résultats sont représentés sur les figures 9 et 10.

Les Spectres de la figure 9 présente des bandes larges dans la région $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, ce qui sont due à l'élongation des liaisons O-H, la bande observé à $2923,8\text{ cm}^{-1}$ et la bande observé à 2846 cm^{-1} sont dues respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique de $-\text{CH}_2$ et l'élongation symétrique de $-\text{CH}_3$ des acides aliphatiques, la bande observé à $1554,29\text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration d'élongation des groupements carboxyliques, la bande observé à $1419,82\text{ cm}^{-1}$ est due à vibration de valence symétrique ou asymétrique des groupements carboxyliques des pectines [1]. Il y a un changement remarquable des intensités des bandes sans changement de position, ce qui indique l'existence l'inclusion du bleu de méthylène avec les groupes fonctionnels présente dans la PCAC [2].

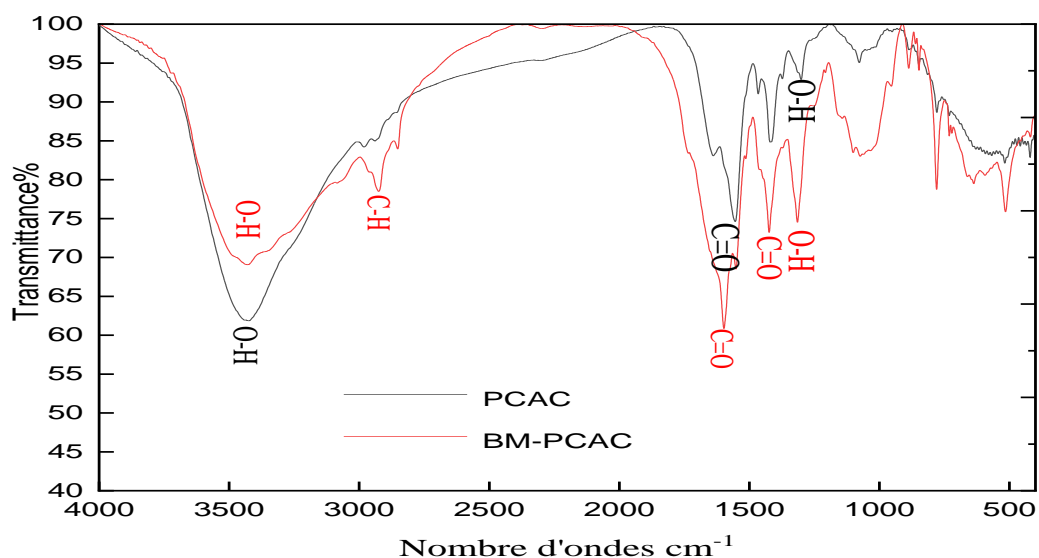


Figure 9 : spectres Infra-Rouge de PCAC et de BM adsorbé sur PCAC.

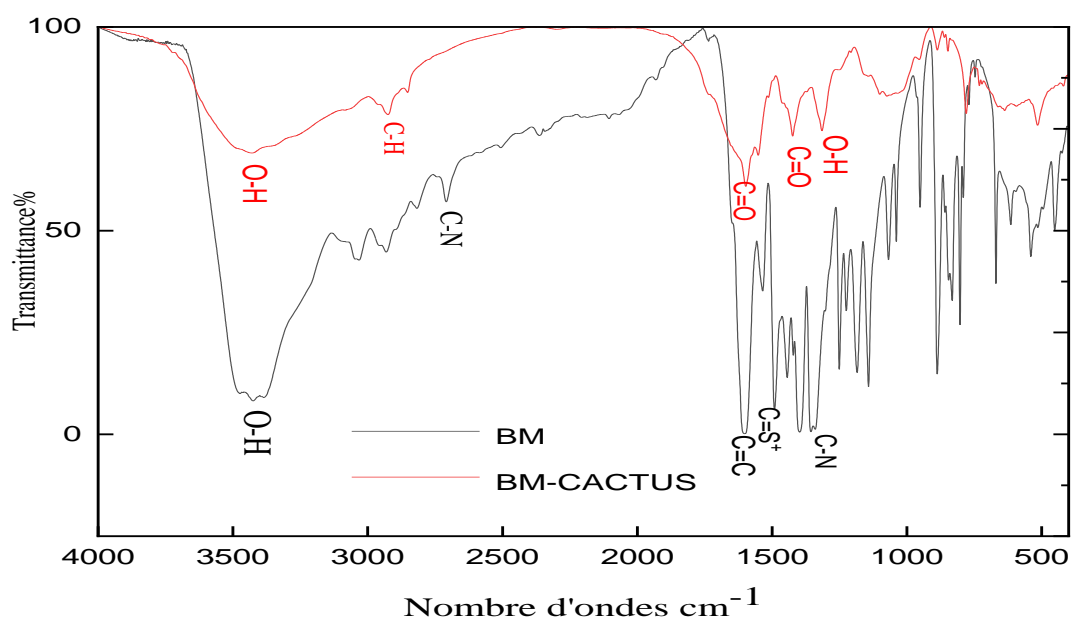


Figure 10: spectres Infra-Rouge de BM et de BM adsorbé sur PCAC.

Le spectre de BM sur la figure 10 présente une bande large observé à $3424,22 \text{ cm}^{-1}$ correspondant principalement aux groupes de OH., la bande observé à 2708 cm^{-1} due à l'élongation des liaisons C-N, La bande à 1601 cm^{-1} correspondant aux vibrations hétérocycliques de C=C . La bande 1491 cm^{-1} attribuée aux vibrations C=S+, La bande observé à 1355 cm^{-1} appartienne aux groupes diméthylamino de C-N [3].

II.2. Influence des paramètres d'adsorption

Nous étudierons dans cette partie l'influence des paramètres suivant le temps de contact (BM/PCAC), la concentration initiale de BM, la vitesse d'agitation, la granulométrie et la masse

de PCAC, le pH et la température du milieu réactionnel sur la quantité de colorant adsorbée.

II.2.1. Influence du temps de contact et la concentration initiale en BM

L'étude de l'influence du temps de contact du système BM-PCAC, à différentes concentrations en BM comme premier paramètre permettra de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre ainsi que la concentration optimale en BM. Les cinétiques d'adsorption, ont été réalisées à pH 7 de la solution de colorant pour des concentrations de 20, 40, 60, 80 et 100 mg.L⁻¹, avec un volume de solution de colorant de 500 mL, une granulométrie de PCAC < 100 µm et une masse de 0,25 g, une température de 20°C et une vitesse d'agitation de 400 trs/min.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 11.

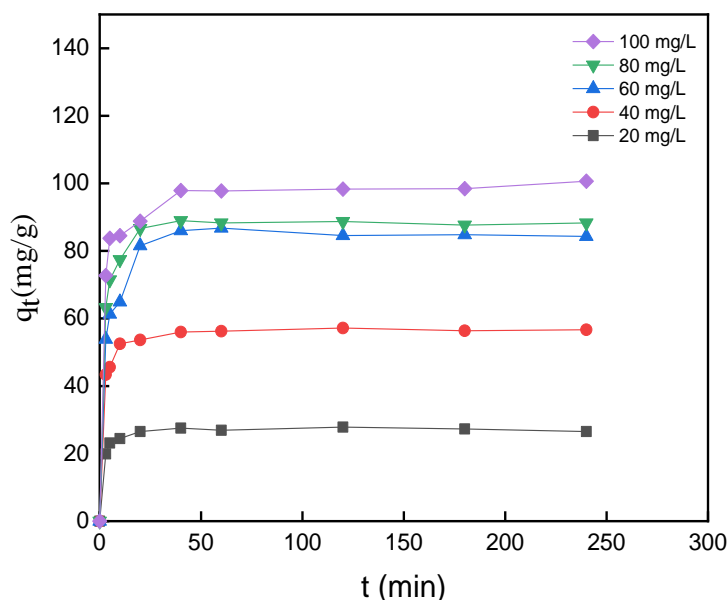


Figure 11: Evolution de la quantité de BM adsorbée à l'équilibre en fonction du temps de contact et de la concentration initiale du colorant.

Il ressort de la figure 11, que la quantité de BM fixé sur PCAC augmente avec l'accroissement de la concentration de la solution en bleu de méthylène. En effet, l'augmentation de la concentration induit l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration, donc l'augmentation de la diffusion des molécules de colorant en solution à travers la surface de l'adsorbant [4].

Il apparait aussi sur la figure 11, que la quantité de BM adsorbé croit jusqu'à 40 minutes ensuite elle se stabilise. L'équilibre d'adsorption est donc atteint au bout de 40 minutes. La cinétique rapide du processus d'adsorption au début de la réaction peut être expliquée par le nombre important de sites actifs disponibles. Au fur et à mesure que le taux de recouvrement de la surface augmente, l'accessibilité aux sites vacants restants devient difficile, par conséquent, la vitesse d'adsorption devient lente [5].

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 PCAC-BM à 120 minutes pour la suite des tests d'adsorption.

II.2.2. Influence de la masse d'adsorbant (PCAC)

L'étude de l'influence de la concentration de la suspension de PCAC sur l'adsorption de BM (figure 12), a été réalisée avec un volume de la solution de colorant de 100 mL, une concentration de 100 mg/L, à pH 7, une vitesse d'agitation de 400 trs/min, une température de 20°C et un temps de contact de 2 heures. Les résultats obtenus ont montré que : Le taux d'élimination du colorant BM par PCAC, augmente avec l'accroissement de la concentration en PCAC, il passe de 25.1851 à 77.7322 % quand la concentration de PCAC en suspension passe de 0.25 à 4 g/L, au-delà, nous atteignons un palier de saturation. L'augmentation de la masse de PCAC, engendre l'accroissement du nombre de sites actifs, ce qui entraîne l'accroissement du taux d'élimination de BM [6]. Quand la concentration de PCAC dépasse une certaine valeur, le rendement devient constant car l'ajout de PCAC n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle libre des grains suite à la formation d'agglomérats [1].

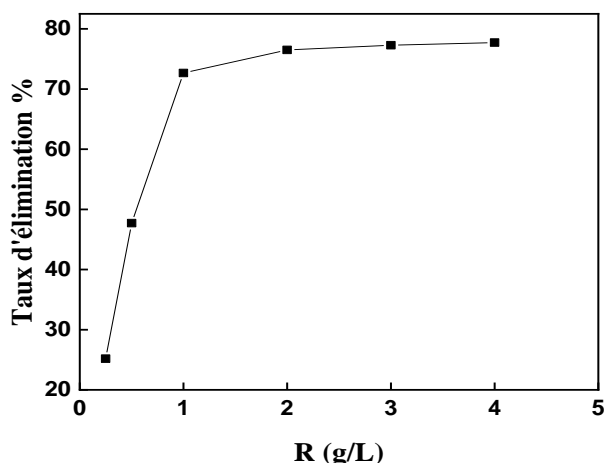


Figure 12: Effet de la concentration de PCAC sur le t'aux d'élimination de BM.

II.2.3 Influence du pH.

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'influence du pH sur la quantité de BM adsorbée à l'équilibre. L'adsorption a été réalisé avec une masse de 0,4 g de PCAC, dans 100 mL de solution de BM de concentration 100 mg/L, une température de 20°C, une vitesse d'agitation de 400 trs/min et un temps d'équilibre de 2h. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 13.

La Figure 13 montre, que la quantité de BM adsorbée et le taux d'élimination augmentent lorsque

le pH de la solution de BM passe de 2 à 7, ensuite ils diminuent, ce que peut s'expliquer de cette façon

- A $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ (3,96), la surface de PCAC est chargée positivement ce qui entraîne une répulsion avec les cations de BM.
- A $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ (3,96), la surface de PCAC est chargée négativement et BM est sous forme cationique, donc il y'aura une attraction entre PCAC et BM.
- A $\text{pH} > 7$, la diminution de la rétention de BM peut être expliquée par l'excès en ions OH^- qui entourent le colorant (cation) par attraction électrostatique ce qui les empêche d'être retenus sur les sites anioniques de PCAC.

Des résultats similaires ont été trouvés dans des travaux relatifs à l'adsorption de BM sur la sciure de bois [7].

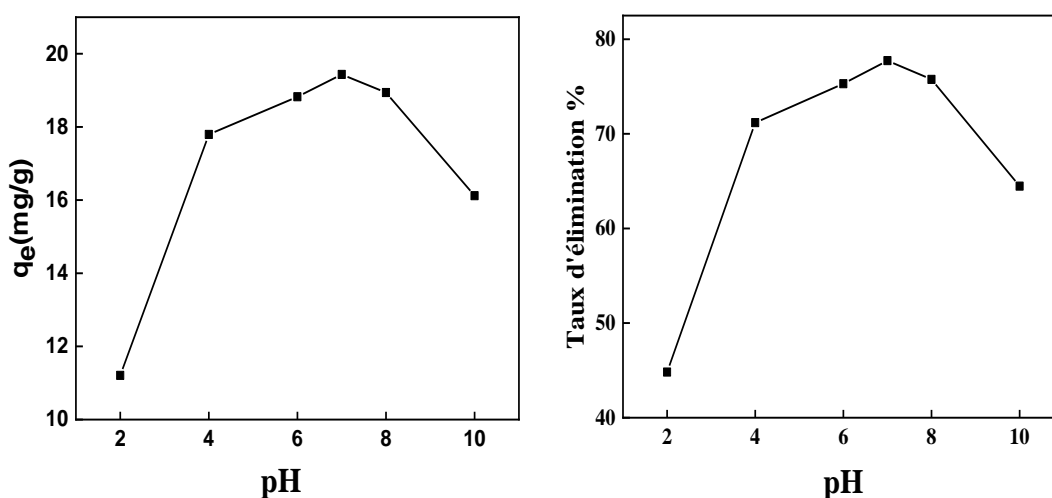


Figure 13 : Evolution de la quantité de colorant BM adsorbée et du taux d'élimination en fonction du pH.

II.2.4. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus mettant en jeu un transfert de matière, elle a pour effet d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, favorisant ainsi l'adsorption. L'effet de la vitesse d'agitation sur la quantité de colorant BM adsorbé à (Figure 14), a été réalisé avec une masse de 0,4 g de PCAC, à pH 7, dans 100 mL de solution de BM de concentration 100 mg/L, une température de 20°C et un temps d'équilibre de 2h. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 14. Il apparaît sur figure 14 que la quantité de BM adsorbée à l'équilibre q_e , et le taux d'élimination passent respectivement de (15,45mg/g et 61,81 %) à la vitesse de 300trs/min à (20,13mg/g et 80,52%) à la vitesse d'agitation de 500trs/min. L'augmentation de l'agitation diminue la résistance de la couche limite au transfert de masse [8]. Pour des vitesses d'agitation supérieures à 500 trs/min la quantité de BM adsorbée et le rendement

d'élimination diminuent.

La faible quantité de BM adsorbée pour une vitesse d'agitation de 300 trs/min est due à une mauvaise dispersion des particules de PCAC (formation d'agglomérats de PCAC) ce qui a pour conséquence de diminuer la surface totale d'échange entre PCAC et la solution de BM. En revanche, quand la vitesse d'agitation est trop grande (supérieure à 500 trs/min), il y a formation de grands tourbillons au sein de la solution ce qui réduit le contact adsorbat-adsorbant. D'autre part, nous avons remarqué qu'une forte agitation entraîne le rejet d'une partie de PCAC 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 BM adsorbée.

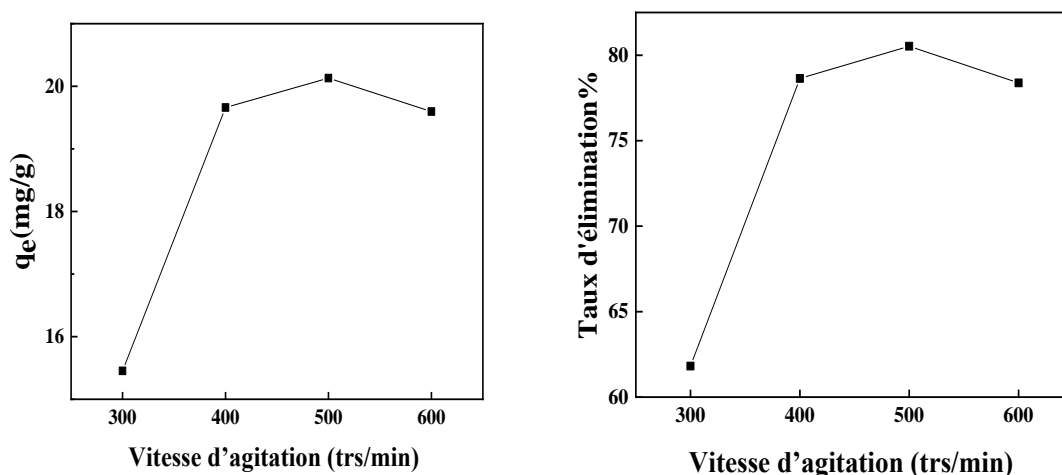


Figure 14 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM.

II.2.5. Influence de la température

Le but de cette étude est de déterminer la quantité de chaleur échangée durant le processus d'adsorption, de savoir si le processus est endothermique ou exothermique et de préciser le sens et la possibilité du déroulement spontané ou non du processus d'adsorption.

Nous avons travaillé à des températures de : 20, 30, 40, 50 et 60°C. Les autres paramètres sont fixés : Concentration de la solution de BM 100mg/L, vitesse d'agitation 500 trs/min, masse de PCAC 0.4 g, pH 7 et un temps d'équilibre de 2h. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 15.

Il apparaît sur la figure 15, que la quantité de BM adsorbée et le taux d'élimination diminuent avec l'augmentation de la température. L'adsorption de BM par PCAC est donc exothermique. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [9].

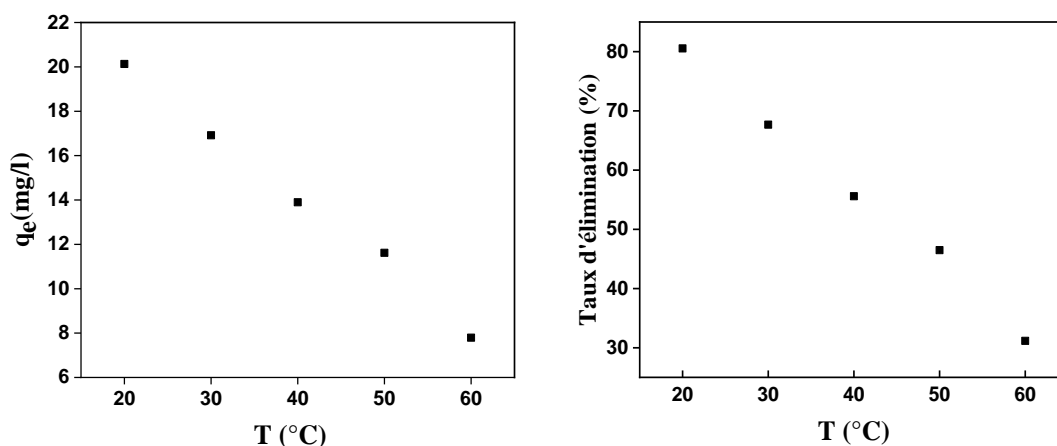


Figure 15 : Évolution de la quantité adsorbée en colorant en fonction de la température.

La représentation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, (figure 16), 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 11.

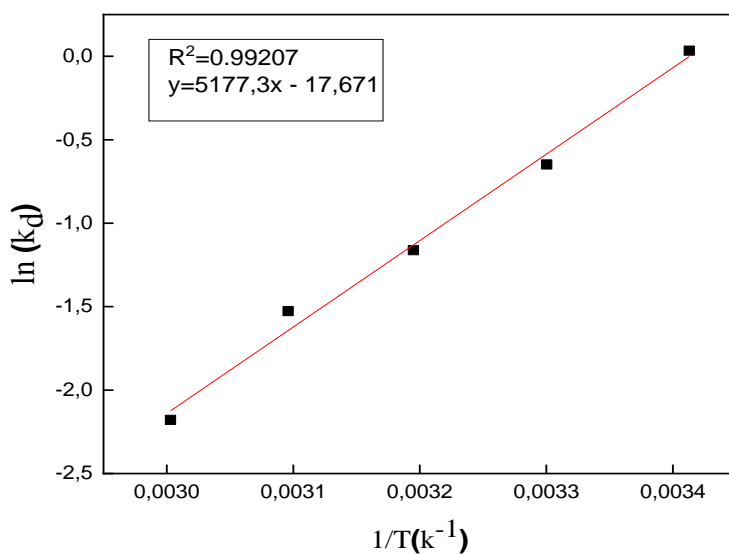


Figure 16: Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

Tableau 10: Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de la température étudié.

T(K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
293	-43.0440	-0.1469	-0,0809
303			1,6325
313			3,0247
323			4,1017
333			6,0321

Les résultats obtenus montrent que :

- À 20°C, $\Delta G^\circ < 0$ ce qui signifie qu'à cette température l'adsorption de BM par PCAC est spontanée ;
- Aux températures de 30,40, 50 et 60°C, $\Delta G^\circ > 0$, donc le processus n'est pas spontané ;
- Le signe négatif de ΔH° confirme la nature exothermique de l'adsorption de BM sur PCAC et sa valeur inférieure à 40 kJ/mol, signifie que l'adsorption est de nature physique ;
- Le signe négatif de ΔS° montre qu'il y'a une diminution du désordre moléculaire à l'interface BM/PCAC.

II.2.6. Influence de la granulométrie de PCAC

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'influence de la taille des particules de PCAC sur la quantité de BM adsorbée et le taux d'élimination. Cette étude a été réalisée avec une masse de 0,4 g de PCAC pour différentes granulométries (< 80, 80-100, 100-250, 250-500, >500 μm) dans 100 mL de solution de BM de concentration 100 mg/L, une température de 20°C, une vitesse d'agitation de 500 trs/min, à pH 7 et un temps d'équilibre de 2h. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 17.

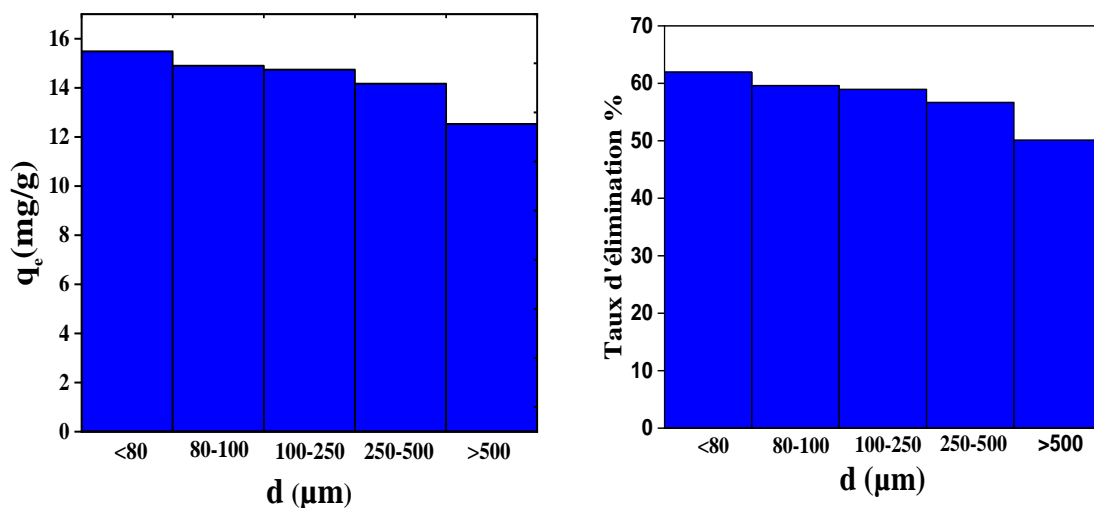


Figure 17 : Effet de la taille des particules du PCAC sur l'adsorption de BM.

Il apparaît sur la figure 15, que la quantité de BM adsorbé et le taux d'élimination diminuent quand la taille des particules de PCAC augmente. En effet ils passent respectivement de (15,485 mg/g , 61,942 %) quand la granulométrie de PCAC est < 80 μm à (12,529 mg/g , 50,116 %) quand la granulométrie de PCAC est > 500 μm .

L'adsorption est directement liée à la surface spécifique de l'adsorbant. D'une façon générale, la surface spécifique d'un matériau augmente avec la finesse des grains [10].

II.2. Etude de L'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption joue un rôle important dans l'identification du type d'adsorption devant se produire pour un système adsorbat-adsorbant donné. Elle est obtenue à partir d'une représentation graphique de q_e en fonction de C_e , qui sont respectivement la quantité d'adsorbat fixée et sa concentration à l'équilibre.

Afin de déterminer le type d'isotherme d'adsorption de BM sur PCAC, nous avons représenté la quantité de BM adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les conditions suivantes : Vitesse d'agitation 400 trs/min, masse de PCAC 0,05g, volume de la solution de BM 100mL, à une température de 20°C, à pH 7 et un temps d'équilibre de 2h. L'isotherme d'adsorption est représentée sur la figure 18.

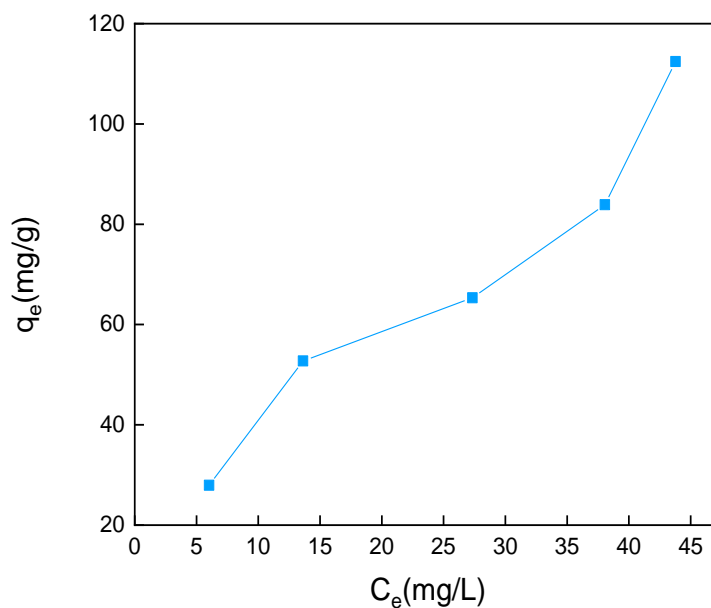


Figure 18: Isotherme d'adsorption du colorant BM sur le PCAC.

Il apparait sur la figure 18, que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type L, ce qui est généralement obtenu lorsque les molécules de soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de Compétition entre les molécules de solvant et celles du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [11].

II.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous nous intéressons dans cette partie à la modélisation des isothermes d'adsorption de BM sur le PCAC, par les différents modèles : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de Temkin.

II.4.1. Modèle de Langmuir

La représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir en traçant C_e/q_e en fonction de C_e . Le résultat obtenu est sur la figure 19.

La courbe C_e/q_e en fonction de C_e n'est pas linéaire. D'où le modèle de Langmuir ne permet donc pas de décrire les isothermes d'adsorption du BM.

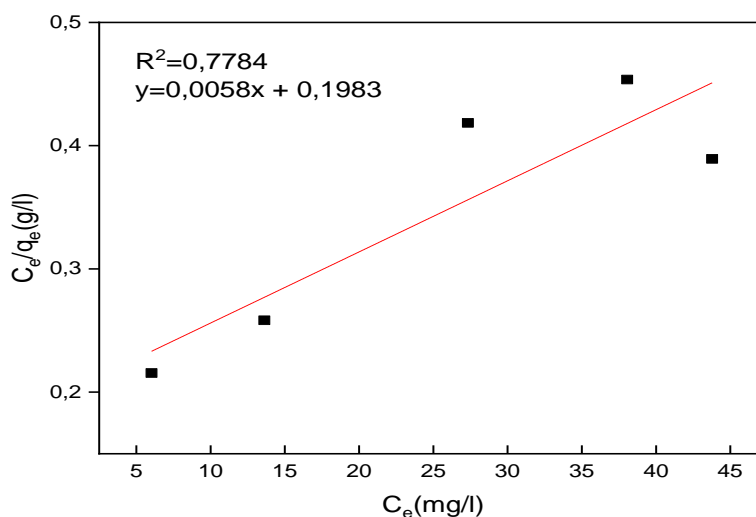


Figure 19: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

II.4.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich sous sa forme logarithmique, appliqué aux résultats expérimentaux d'adsorption du BM par la PCAC est représenté sur la figure 20.

La courbe $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ montre une bonne linéarité dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer les paramètres $1/n$ et K_F .

Tableau 11 : Valeurs des constantes de Freundlich.

T(°C)	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)	N	1/n	R^2
20	9.302	1,5971	0,6261	0,957

D'après le tableau 5 :

- La valeur de coefficient de corrélation de Freundlich R^2 (0,957) montre que l'adsorption de BM par PCAC obéit au modèle d'adsorption de Freundlich ;
- La valeur de $1/n$ est inférieure à 1 donc l'isotherme d'adsorption de BM par PCAC est de type L ;
- La valeur de n est comprise entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.

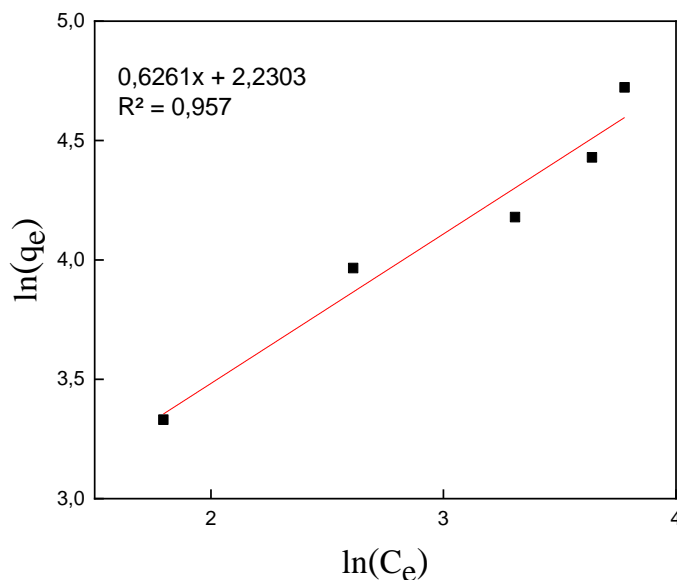


Figure 20: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

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 21.

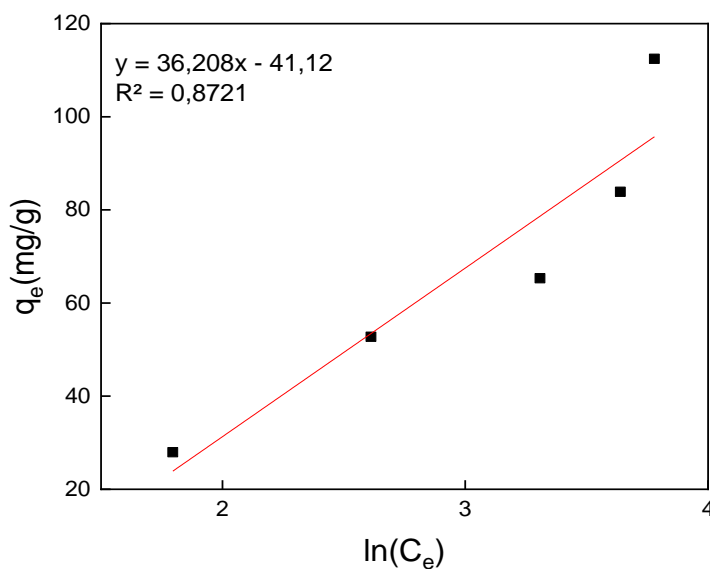


Figure 21: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

Cette figure, montre que la courbe n'est pas linéaire. Cela confirme que l'adsorption de BM par PCAC n'obéit pas au modèle de Temkin.

II.5. Modèles Cinétiques

Les modèles les plus cités dans la littérature pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption sont : Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre.

II.5.1. Modèle cinétique du pseudo-premier-ordre (équation de Lagergren)

Ce modèle repose sur le tracé de la droite $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 22.

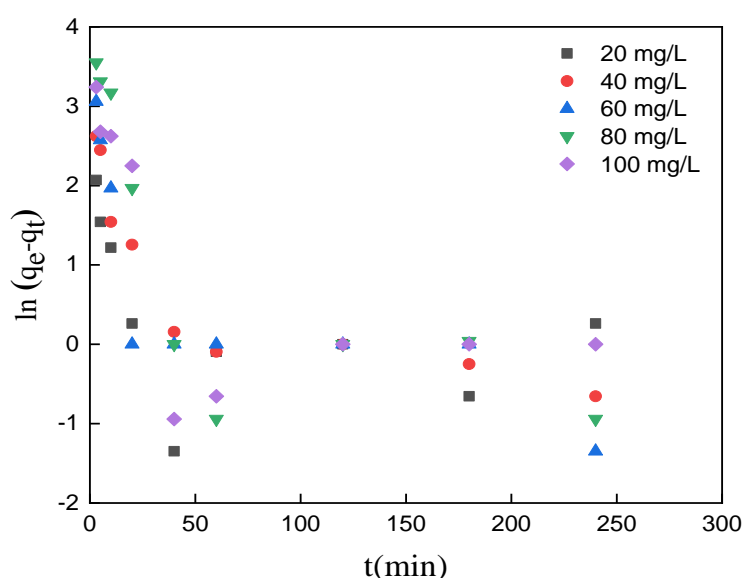


Figure 22 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de pseudo-premier-ordre pour les différentes concentrations en BM.

La figure 22 montre que les points de la courbe ne sont pas linéaires, par conséquent, la cinétique d'adsorption du colorant BM par PCAC, ne suit pas le modèle de pseudo-premier ordre.

II.5.2. Modèle cinétique du pseudo-second-ordre

L'étude de la cinétique de pseudo-second ordre porte sur la variation de t/q_t en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 23 et le tableau 13.

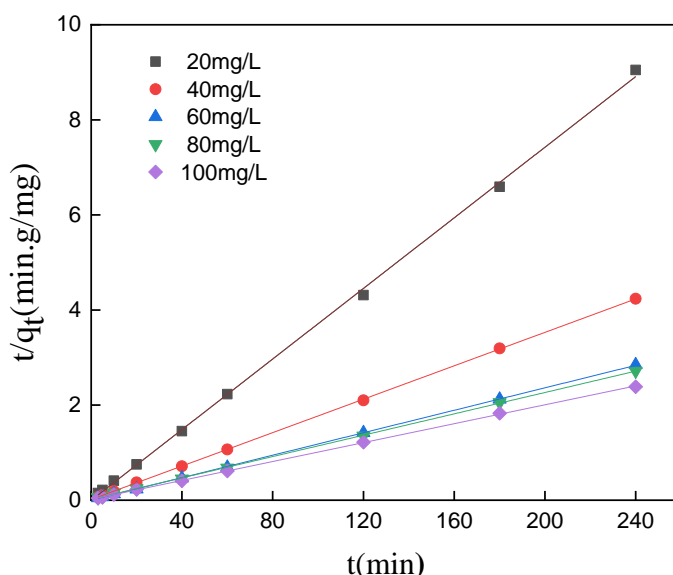


Figure 23: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de pseudo-second ordre pour les différentes concentrations en BM.

Tableau 12 : Constantes de vitesse K_2 et quantités adsorbées expérimentales et théoriques à l'équilibre.

C_0 (mg/L)	K_2 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g)	R^2
20	1,9663	27,8232619	26,9541779	0,9994
40	0,02539016	57,1669916	56,8181818	0,9999
60	0,11603333	84,5614035	84,7457627	0,9999
80	0,0078821	88,6939571	88,4955752	0,9998
100	0,00689655	98,2846004	100	0,9998

Nous remarquons sur la figure 21 et le tableau 13, que le modèle de pseudo-second ordre donne une excellente description de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre de cactus, 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 BM.

Références bibliographique

- [1] Sakr, F., A. Sennaoui, et al. (2015). « Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). » *Journal of materials and Environmental Science* 6(2): 397-406.
- [2] A. Tarik; K. Fatima; T. Mohammed; E., M'hamed. (2014) «A novel bio-adsorbent of mint waste for dyes remediation in aqueous environments: study and modeling of isotherms for removal of methylene Blue» . *Oriental Journal of Chemistry*, 30(3), 1183–1189.
- [3] V. O. Oleg.; V.E. Anna; S.K. Tamara; S. S. Mikhail; K. Yu. Vladimir; V. E. Oksana « Manifestation of intermolecular interactions in FTIR spectra of methylene blue molecules ». *Vibrational Spectroscopy*, (2016).S0924203116301230
- [4] Deniz F., Saygideger S. D., (2010) *Desalination* 262 161.
- [5] E.-S.Z. El-Ashtouky; N.K. Amin; O. Abdelwahab (2008). « Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent ». , 223(1-3), 162–173.
- [6] Crini G, Peindy HN, Gimbert F, Robert C. (2007) « Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin- based adsorbent: kinetic and equilibrium studies ». *Sep Purif Technol*;53:97–110.
- [7] Belaid, K. Djamel; K. Smaïl (2011). « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois; Study of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a basic dye on sawdust; » . *Revue des sciences de l'eau*, 24(2), 131–.
- [8] Y.S. Ho; G. McKay (1998). » Sorption of dye from aqueous solution by peat ». , 70(2), 115–124.
- [9] C. Subrahmanyam, B. Viswanathan and T. K. (2004) « Varadajan, Synthesis, characterization and catalytic activity of mesoporous trivalent iron substituted aluminophosphates », *J. Mol. Catal. A.Chem.* 223 149-153.
- [10] Aksu Z. (2005)« Application of biosorption for the removal of organic pollutants »: a review. *Proc Biochem*;40:997–1026.
- [11] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak , (2005) « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon » a critical review, *Chemosphere*.58 1049-1070.

Conclusion

Notre étude, a porté sur l'adsorption du bleu de méthylène (BM) par le cactus broyé ou poudre de cactus PCAC. L'objectif visé est d'une part la valorisation d'un résidu agricole, le cactus d'autre part l'élimination d'un polluant organique, le bleu méthylène.

L'étude de la caractérisation physico-chimique réalisée sur PCAC à montrer que :

- Notre adsorbant a un pH du point de zéro charge acide ($\text{Ph}_{\text{pzc}} = 3,96$), le taux d'humidité et de cendre sont modérés ;

- L'analyse par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier a révélé la présence des bandes d'adsorption principales, attribuées aux groupement carboxylique, acides aliphatiques, diméthylamino etc ;

L'étude de l'influence de divers paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre de cactus a révélé que :

- La quantité de BM absorbée croit avec le temps jusqu'à 40 minutes ensuite elle se stabilise. L'équilibre d'adsorption est donc atteint au bout de 40 minutes. Afin d'assurer qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées, nous avons fixé la durée de contact PCAC-BM à 120 minutes pour la suite des tests d'adsorption ;

- La quantité de bleu de méthylène adsorbée augmente avec l'accroissement de sa concentration ;

- Le taux d'élimination de BM augmente avec l'accroissement de la concentration en PCAC, il passe de 25,18 à 73,33 % quand la concentration de PCAC passe de 0,25 à 4g/L ,puis il se stabilise ;

- L'adsorption de BM, est optimale à pH 7, à une vitesse d'agitation de de 500 trs /min et à 20°C ;

- La quantité de BM adsorbé et le taux d'élimination diminuent quand la taille des particules de PCAC augmente ;

- L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption du bleu méthylène par PCAC est exothermique, de nature physique et spontané à 20°C et non spontanée aux températures de 30, 40, 50 et 60°C ;

- L'isotherme d'adsorption de BM, par PCAC est de type L, selon la classification de Giles, ce qui montre que les molécules de bleu de méthylène, s'adsorbent en position horizontale à plat sur la surface de PCAC ;

- L'application des modèles d'adsorption de Temkin, Freundlich et Langmuir aux résultats expérimentaux a montré que : l'adsorption du bleu de méthylène par PCAC se rapproche plus du modèle

de Freundlich, qui donne les meilleures corrélations avec les résultats expérimentaux avec une valeur du coefficient de corrélation de 0,957 ;

- L'application des modèles cinétiques a montré que l'adsorption de BM par PCAC obéit au modèle cinétique de pseudo-second ordre, en effet les quantités adsorbées expérimentales (q_e exp) et calculées ou théoriques (q_e cal) sont voisines, et les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1.

D'une façon globale, l'utilisation de la poudre de cactus comme adsorbant du bleu de méthylène a donné des résultats satisfaisants. C'est alors un matériau prometteur pour la dépollution des eaux chargées en colorants cationiques.

En guise de perspectives, nous proposons l'utilisation de la poudre de cactus sur d'autres colorants (anioniques et neutres). Il serait aussi intéressant de prévoir des traitements chimiques et physiques capables d'améliorer sa capacité d'adsorption.

Résumé

L'objectif visé dans le cadre de notre étude est la valorisation d'un résidu agricole le cactus dans l'élimination d'un polluant organique, le bleu de méthylène (BM), qui joue un rôle néfaste sur le plan environnemental. Les résultats obtenus ont montré que : la quantité de colorant BM adsorbé augmente avec l'accroissement de sa concentration, l'adsorption est optimale à pH 7, à une vitesse d'agitation de 500 trs/min BM, à 20°C, une concentration en PCAC de 4g/L. L'étude thermodynamique a montré que L'adsorption du bleu méthylène par PCAC est exothermique, de nature physique et spontané à 20°C et non spontanée aux températures de 30, 40, 50 et 60°C. La cinétique d'adsorption est régie par le modèle de pseudo-second ordre. L'application des modèles d'adsorption de Temkin, Freundlich et Langmuir aux résultats expérimentaux a montré que le modèle qui est adapté à l'adsorption du colorant BM sur PCAC, est celui de Freundlich.

Mots clés : Adsorption, colorants, cactus, bleu de méthylène.

abstract

The objective of our study is the recovery of an agricultural residue, the cactus, in the elimination of an organic pollutant , methylene blue (BM), which plays a harmful role on the environmental level. The results obtained have shown that: the amount of adsorbed BM dye increases with increasing concentration, adsorption is optimal at pH 7, at a stirring speed of 500 rpm BM, at 20°C, a concentration of PCAC of 4g/L The thermodynamic study showed that the adsorption of methylene blue by PCAC is exothermic, of a physical nature and spontaneous at 20°C and not spontaneous at temperatures of 30, 40, 50 and 60°C. Adsorption kinetics is governed by the pseudo-second-order model. The application of the adsorption models of Temkin, Freundlich and Langmuir to the experimental results showed that the model which is suitable for the adsorption of the BM dye on PCAC, is that of Freundlich.

Keywords: Adsorption, dyes, cactus, methylene blue.