



Mémoire de Master

Présenté par :

-KOUZ Souad

-TEMAZOUT Lilia

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

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

Elimination d'un colorant textile
(Jaune Bezacryl) par un adsorbant
à base de déchets agricoles (AMCFP)

Soutenu le: 18 /10/2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
MEDDOURI Melaaz	Chimie	Présidente
ISSAADI Hamida	Chimie	Examinatrice
BENKHODJA-GRABA Zahra	Chimie	Encadreur

2019-2020

Remerciement

Merci à Dieu qui nous a octroyé le bon état d'esprit pour étudier et le bienfait du cœur pour aimer et espérer.

Nous tenons spécialement nos remerciements les plus sincères, nos respects et notre profonde gratitude à notre encadreur au sein de l'Université de Bejaia Madame BENKHODJA-GERABA Zahra, pour l'excellent encadrement délivré au cours de notre projet de fin d'étude, pour sa gentillesse, sa patience, sa disponibilité et surtout pour la bonne humeur qu'elle communique avec le monde, malgré la misère de Corona virus pour cette année.

Nous remercions énormément la doctorante Iman AKKARI pour votre sérieux, vos idées lumineuses, vos conseils précieux Pour l'inspiration ainsi que l'aide et le temps attribué à notre formation et à la réalisation de ce travail.

Nous tenons à remercier les honorables membres de jury qui ont acceptés de juger ce travail et d'apporter leurs précieuses critiques et suggestions.

Nous remercierons tout particulièrement nos enseignants du département Chimie, qui ont contribué à notre formation.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidés de prêt ou de loin afin de réussir ce projet.

Dédicace

*Louange à notre seigneur « ALLAH » qui nous a dotés de la merveilleuse faculté de
raisonnement.*

A mes très chers parents

*Quoi que je fasse ou je dise, je me saurai point vous remercier comme il se doit vos affection me
couvre, vos bienveillance me guide et votre présence à mes côtés a toujours été a source de force
pour affronter les différents obstacles.*

A mes très chers frères : Lyes et Walid

Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite.

A mes belles cousines : Razika et Dina

Vous êtes toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

A tous mes amis, Sonia, Souad, Fatima, Millinda

Qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès

A toute ma famille, mes proches et à tout qui compulse ce modeste travail.

Lilia

Dédicace

Louange à dieu le tout puissant

Avec beaucoup d'amour, j'offre mon modeste travail :

*A ma mère qui m'a laissé dans cette vie dure, elle a toujours souhaité de me voir réussir,
Mammon j'ai arrivée à ce que tu as souhaité, aujourd'hui malgré ton absence, je sais que tu es
fière de moi, merci pour les conseils que tu m'as laissé, repose on paix.*

A mon exemple eternal et ma source de force et sagesse. A toi mon père, que dieu garde ta santé.

A ma grand-mère, je souhaite plus de vie et santé.

A ma belle sœur, Nadia qui m'a toujours soutenu et encouragé.

A mes chers frères : Toufik, Mohamed et Karim, je vous souhaite que de réussite dans votre vie.

*A mes chères amies : Zehra,, Tinhinan ,lilia et Taous, merci pour vos soutien moral et votre
encouragement.*

A toute ma famille.

A ceux qui m'ont tout donner sans rien en retour, c'est rare mais il existe une personne.

SOUAD

Liste des abréviations

B_t : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

C : Concentration molaire (mol/L).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

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

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L).

C' : Constante liée à l'épaisseur de couche limite (mg/g).

K_1 : Constante de vitesse du modèle de 1er ordre (min^{-1}).

K_2 : Constante de vitesse du modèle de 2ème ordre ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

K_D : Coefficient de diffusion interne ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$).

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

K_L : Constante de Langmuir (L/g).

m : Masse de l'adsorbant (g).

M : Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

n : Paramètre énergétique de Freundlich.

n_a : Nombre de moles adsorbées (mmol).

$1/n$: Intensité d'adsorption.

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 monomoléculaire de soluté ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

R : Constante des gaz parfaits ($8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$).

R_L : Facteur de séparation.

t : Temps (min).

T : Température ($^{\circ}\text{C}$ ou K).

V : Volume de la solution (L).

x : Quantité de soluté adsorbé (mg).

AcBP: Acide-hydrolyzed banana peels.

AlBP: Alkali-hydrolyzed banana peels.

BBP: Bleached banana peels.

BC: Bleu Capri.

BM: Bleu Méthylène.

CSP: Peaux de Cucumis Sativus modifiées.

CV: Cristal Violet.

DBO: Demande Biochimique en Oxygène (mg.L^{-1}).

DCO : Demande Chimique en Oxygène (mg.L^{-1}).

A/V : Rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution (cm^{-1}).

GM : Green Malachite (vert malachite).

JB : Jaune Bézacryl.

pH : Potentiel Hydrogène.

RC: Rouge Congo.

rpm: rotation par minute.

THM: Trihalométhane.

UV-visible: Ultra violet visible.

UTBP: Untreated banana peels.

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

Symboles grecs

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

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

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

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

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

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

Liste des tableaux

Tableau 1. Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	6
Tableau 2. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	22
Tableau 3. Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.....	30
Tableau 4. Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	39
Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques de colorant Jaune Bezacryl.....	42

Liste des figures

Figure 1. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant.	7
Figure 2. Principaux types d'isothermes (H, L, S et C)	10
Figure 3. Allure des isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C	12
Figure 4. Structure chimique d'un colorant azoïque	23
Figure 5. Structure chimique de l'antraquinone	24
Figure 6. Structure chimique d'un colorant indigoïde	24
Figure 7. Structure chimique d'un colorant xanthène	24
Figure 8. Structure chimique d'un colorant phtalocyanine de cuivre	25
Figure 9. Structure chimique d'un colorant nitré et nitrosé	25
Figure 10. Formule développée du Bleu Capri (BC)	26
Figure 11. Formule développée du Rouge Congo (RC).....	26
Figure 12. Structure moléculaire de colorants à complexes métallifères 1:2.....	27
Figure 13. Matière lignocellulosique	34
Figure 14. Les étapes de préparation de l'adsorbant	40
Figure 15. La formule développée de colorant Jaune Bezacryl (JB).....	41
Figure 16. la courbe d'étalonnage de Jaune Bezacryl	43

Sommaire

Introduction	1
--------------------	---

Chapitre I: Théorie de l'adsorption

I.1. Introduction.....	4
I.2. Historique.....	4
I.3. Définition	4
I.4. Types d'adsorption	4
I.4.1. Adsorption physique (physisorption).....	5
I.4.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	5
I.5. Mécanisme d'adsorption.....	7
I.6. Facteurs influant sur l'adsorption	8
I.7. Les isothermes d'équilibre d'adsorption.....	8
I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	9
I.7.1.1. Classification de Gilles	9
I.8. Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption.....	12
I.8.1. Modèle de Langmuir.....	12
I.8.2. Modèle de Freundlich	14
I.8.3. Modèle de Temkin	15
I.9. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	15
I.9.1. Modèle de Lagergren (Modèle pseudo- cinétique d'ordre 1).....	16
I.9.2. Modèle de Ho et McKay (Modèle pseudo-cinétique d'ordre 2).....	17
I.9.3. Modèles basés sur la diffusion.....	17
I.9.3.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire	18
I.10. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption.....	18

Chapitre II: Généralités sur les colorants

II.1. Introduction	21
II.2. Définition.....	21

II.3. Classification	22
II.3.1. Classification selon leur origine	22
II.3.1.1. Colorants naturels	22
II.3.1.2. Colorants sythétiques.....	23
II.3.2. Classification selon leur structure chimique.....	23
II.3.3. Classification tinctoriale	25
II.4. Toxicité des colorants.....	27
II.5. Procédés d'élimination des colorants	29

Chapitre III: Elimination des polluants par les déchets agricoles

III.1. Introduction	32
III.2. Définition d'un déchet.....	32
III.3. Les déchets agricoles.....	33
III.4. Utilisations des déchets agricoles comme adsorbants dans l'élimination des polluants	34

Partie expérimentale: Matériel et Méthode

I.1. Introduction	38
I.2. Matériel et produits chimiques utilisés	38
I.2.1. Matériels	38
I.2.2. produits chimique utilisés	39
I.3. Adsorbant.....	40
I.3.1. Préparation	40
I.3.2. Activation chimique.....	40
I.4. Présentation de l'adsorbat	41
I.4.1. Méthode d'analyse des solutions de colorants (JB).....	42
I.4.2. Préparation des étalons	43
Conclusion.....	45
Références Bibliographiques	46

Introduction Générale

Introduction

La pollution des eaux par les matières minérales et organiques constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier. L'importance attachée à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux, ne cesse d'augmenter.

Les métaux lourds, ont un fort impact toxicologique même à faible concentration par suite de leur non biodégradabilité et leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants.

Dans l'industrie textile en particulier, les eaux résiduaires sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines, surtout envers les terres agricoles (qualité de la récolte) et sur la faune et la flore [1].

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances sur la santé humaine et l'environnement. En fait, les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement [2]. Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption et les traitements biologiques. Malheureusement, elles sont d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche d'autres méthodes concurrentes [1,2].

L'adsorption s'est révélé être une méthode très efficace pour la réduction de la couleur et des métaux toxiques. Ceci est dû à la facilité d'emploi de ce procédé et au faible coût comparé à d'autres procédés de dépollution particulièrement si l'adsorbant est disponible et à faible coût. A cet effet, la recherche d'adsorbants qui peuvent piéger les polluants, s'avère nécessaire afin de minimiser l'impact nocif de ces derniers sur l'environnement.

Les charbons actifs sont massivement utilisés à cause de leurs propriétés sportives très performantes, cependant ils sont coûteux, ceci a conduit de nombreux laboratoires à s'intéresser à la recherche de nouveaux solides adsorbants à base de matériaux naturels plus respectueux et moins coûteux tels que : les écorces de fruits et légumes (grenade, citron, pomme de terre, banane.....), les feuilles des plantes, les noyaux de fruits (olives, dattes, abricot), les déchets de blé....

Nous nous sommes intéressés dans notre étude à une recherche bibliographique sur l'utilisation des déchets agricoles comme adsorbants dans l'élimination des polluants organiques et inorganiques. Ainsi, qu'une partie expérimentale parlant de la représentation de l'adsorbant et l'adsorbat utilisé.

Ce manuscrit est composé de deux parties en plus de l'introduction et la conclusion.

- ✓ La partie théorique qui inclue trois chapitres :
 - Le premier chapitre traite de la théorie de l'adsorption ;
 - Le second est consacré aux généralités sur les colorants;
 - Le troisième chapitre traitera des généralités sur les déchets agricoles et leurs utilisations comme adsorbants dans l'élimination des polluants organiques et inorganiques.
- ✓ Dans la partie expérimentale, nous donnerons les caractéristiques du colorant utilisé le Jaune Bezacryl et la préparation de l'adsorbant à base de déchets agricoles.

Chapitre I

Théorie de l'adsorption

I.1. Introduction

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. En effet, l'adsorption est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [3].

I.2. Historique

Bien que connu depuis l'antiquité, le phénomène d'adsorption a été mis en évidence en 1777 par Fontana [4]. Les premières études systématiques du phénomène furent engagées en 1814 par les travaux de Saussure qui a montré que tout gaz pouvait être stocké dans des matériaux poreux (Charbon, Argile...) et que le processus d'adsorption s'accompagnait d'une variation de température. Il émit également l'hypothèse que la capacité de stockage du solide dépend de sa surface spécifique [5]. Au début du 20^{ème} siècle, les techniques d'adsorption ont été développées grâce aux connaissances scientifiques. Durant la 1^{ère} guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications.

I.3. Définition

L'adsorption vient du verbe « adsorber » qui veut dire fixer. Ce phénomène se produit lorsqu'un liquide ou un gaz (fluide en général) est en contact avec un solide sans modification du volume du milieu de ce fluide. C'est un phénomène physico-chimique inter-facial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz [6].

I.4. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption [7] :

- Adsorption physique ;
- Adsorption chimique.

I.4.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption est dite adsorption physique ou physisorption, lorsqu'elle est due à des forces d'interactions physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules d'adsorbat. Ce type d'adsorption est fondé sur l'attraction mutuelle des molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant sous l'action des forces de Van der Waals, lesquelles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un dipôle local peut induire sur une autre molécule un dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van der Waals. Elles sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. Ce type d'interactions se rencontre dans le cas d'adsorbants présentant des groupements de surface ou contenant des ions. L'énergie d'adsorption est inférieure à 50 kJ/mol [8].

I.4.2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons ioniques entre les cations (ou anions) de l'adsorbat et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants. L'ion ou l'atome ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée de la surface du solide et l'on tend à le considérer comme appartenant au solide. Ceci confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique. Il est ainsi fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité (énergie supérieure à 50 kJ/mol) [9].

Les critères qui permettent de différencier l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont rassemblés dans le tableau 1 [10].

Tableau 1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes, grande affinité adsorbant /adsorbât (forces ioniques)	Liaisons faibles (forces de Van der Waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés (multicouches)
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents du point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	> 50 kJ/mol	< 50 kJ/mol
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite a l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

I.5. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physico-chimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption et le calcul du coefficient de transfert de matière ainsi que le coefficient de diffusion. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère en trois étapes [11].

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

Nous donnerons sur la figure 1, un schéma du mécanisme d'adsorption :

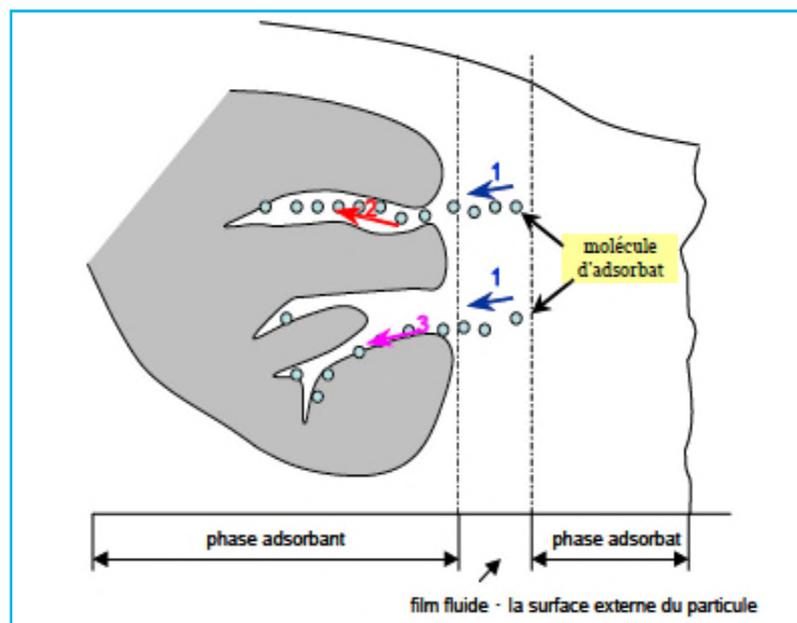


Figure 1: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant [11].

1 – Diffusion externe ; 2 – Diffusion interne (dans les pores) ; 3 – Diffusion de surface.

I.6. Facteurs influant sur l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs, liés soit à l'adsorbant, l'adsorbé aux conditions opératoires [12-14].

➤ **Facteurs liés à l'adsorbant**

- La Surface spécifique ;
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à sa surface ;
- La distribution de la taille des pores ;
- Sa masse.

➤ **Facteurs liés à l'adsorbé**

- La solubilité ;
- La polarité ;
- La masse molaire ;
- La taille des particules ;

- La nature des groupements fonctionnels (acides, basiques ou neutres).

➤ **Facteurs liés aux conditions opératoires**

- Température du milieu ;

- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel ;

- Le temps de contact entre l'adsorbé et l'adsorbant.

I.7. Les isothermes d'équilibre d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbé sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe émet des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter. [15].

L'étude des isothermes d'adsorption nous permet d'avoir des informations sur le mécanisme d'adsorption dont les caractéristiques les plus importantes sont les suivantes [16] :

- Vitesse d'adsorption ;
- Existence de paliers sur les isothermes;
- Type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire);
- Orientation des molécules adsorbées ;
- Influence de la température;
- Nature des interactions adsorbant-adsorbât.

I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs classifications sont proposées pour les isothermes d'adsorption. On distingue celle de l'I.U.P.A.C, celle de Brunauer et Coll et celle de Gilles et Coll [17]. Les classifications des isothermes les plus connues sont :

I.7.1.1. Classification de Gilles

Gilles et al (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont on distingue quatre classes principales d'isothermes nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition constante). La figure 2, illustre la forme de chaque type d'isothermes. Dans chaque classe on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono-moléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut induire une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouches [18].

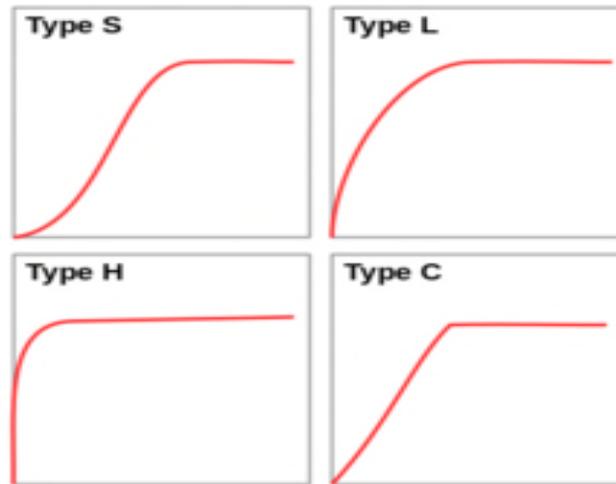


Figure 2 : Principaux types d'isothermes (H, L, S et C).

L'abscisse désigne la concentration de l'adsorbé à l'équilibre C_e en mg/L et l'ordonnée la quantité adsorbée q_e en mg/g.

- ❖ **Isotherme de type S :** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) [19].
- ❖ **Isotherme de type L :** Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave. Ceci suggère une saturation progressive du solide. On distingue généralement deux sous-groupes (avec ou sans plateau strict de saturation) [20].
- ❖ **Isotherme de type H :** Egalement appelée de haute affinité, elle peut être considérée comme un cas spécial de l'isotherme L. Ce type d'isotherme indique que l'adsorbé a tellement d'affinité pour l'adsorbant qu'en solution il est quasi complètement adsorbé, c'est pourquoi la partie initiale de la courbe est verticale [19].
- ❖ **Isotherme de type C :** Elle se caractérise par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption [19].

I.7.1.2. Classification de l'I.U.P.A.C

Les formes d'isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification établie par Brunauer, Deming et Teller en six catégories rassemblées sur la figure 3. Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI [21].

Type I : L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche monomoléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å.

Type II : C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500 Å.

Type III : Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire.

Type IV : Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

Type V : Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme de type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores.

Type VI : Cette isotherme est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres, ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme.

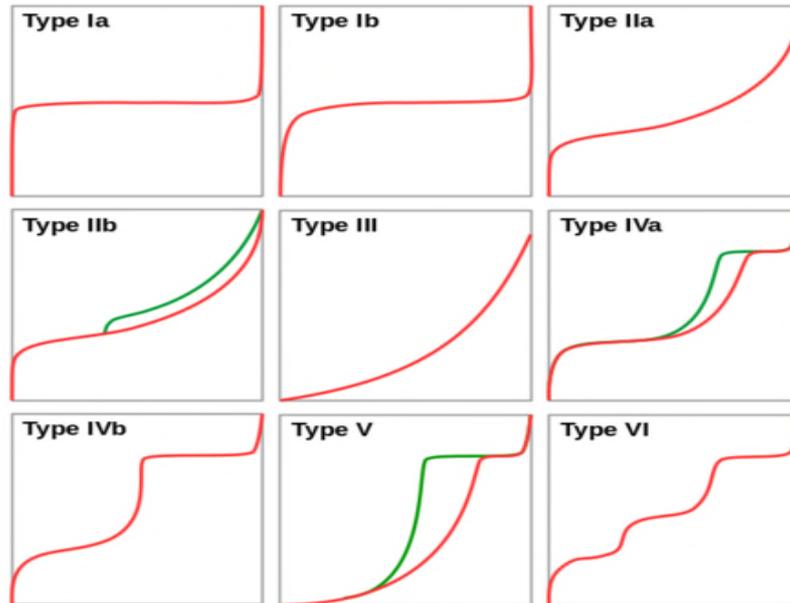


Figure 3 : Allure des isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C.

I.8. Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption

Beaucoup de modèles mathématiques ont été développés pour représenter les isothermes d'adsorption : Langmuir, Freundlich, Temkin.....

I.8.1. Modèle de Langmuir

Langmuir fut le premier à proposer une relation entre la quantité de gaz adsorbé et sa pression à l'équilibre. Langmuir définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes [22] :

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

L'équation de Langmuir est donnée ci dessous :

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

Avec :

K_L : Coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse d'adsorption ($L \cdot mg^{-1}$) ;

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

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

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

x : Quantité de soluté adsorbé (mg) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

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

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

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

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 par McKay et Coll en 1989 [34] par l'équation (3).

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

Où C_0 est la concentration initiale de l'adsorbat : ($mg \cdot L^{-1}$).

L'équilibre est dit:

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

I.8.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, repose sur les hypothèses suivantes [23] :

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

L'équation qui représente ce modèle est :

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

Où :

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

L'équation (5) représente la forme linéaire de l'équation de Freundlich [24] :

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

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$, qui représente l'intensité d'adsorption et qui nous donne des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [25] :

- $1/n = 1$: 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 [26] 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 de soluté.

I.8.3. Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbant sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon l'équation (6) [27].

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

Sa linéarisation aboutit à l'équation 7 :

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

Où : $B_T = \frac{RT}{b}$

R : Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ;

T : Température absolue (K) ;

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 la droite $q_e = f(\ln C_e)$.

I.9. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction du temps de contact soluté/adsorbant. Sa modélisation permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption. Les données expérimentales peuvent être modélisées par des équations mathématiques. De nombreux modèles cinétiques sont rapportés dans la littérature, les trois plus fréquents sont les modèles du pseudo-premier et de second ordre, le modèle cinétique de Weber et Morris basé sur la diffusion.....etc [28].

I.9.1. Modèle de Lagergren (Modèle pseudo- cinétique d'ordre 1)

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 [29]. 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 du 1er ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Où :

q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en (mg.g^{-1}) à l'équilibre et à l'instant t . K_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La valeur de q_t (mg.g^{-1}) à l'instant t est obtenue à partir de la relation (9) :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (9)$$

Avec

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

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

C_t : Concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg.L^{-1}).

L'intégration de l'équation (8) entre 0 et t , conduit à l'équation (10) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (10)$$

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

I.9.2. Modèle de Ho et McKay (Modèle pseudo-cinétique d'ordre 2)

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre espèces en solution et adsorbées, il est représenté par l'équation (11) [30] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Où :

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

L'intégration de l'équation (11) entre 0 et t conduit à l'équation (12) :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (12)$$

$$\text{Avec : } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

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

I.9.3. Modèles basés sur la diffusion

I.9.3.1. Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limite, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation (14):

$$\ln \frac{C_t}{C_e} = -K_f \frac{A}{V} \cdot t \quad (14)$$

Avec:

K_f : Coefficient de diffusion externe ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) ;

A/V : Rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution (cm^{-1}).

Notons que K_f est déterminé en traçant $\ln(C_t/C_0)$ en fonction de t.

I.9.3.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limite dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris [31] selon l'équation (15) :

$$q_t = K_D \sqrt{t} + C' \quad (15)$$

Où :

K_D : Constante de vitesse de diffusion intra particulaire dont la valeur est obtenue en portant q_t en fonction de \sqrt{t} : ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$).

C' : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg.g^{-1}).

La représentation de q_t en fonction de \sqrt{t} permet de calculer la constante de vitesse K_D permet en évidence les différentes étapes du processus.

I.10. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption

Le but de cette étude est de calculer 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 du processus d'adsorption et de préciser la spontanéité ou non du processus d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par l'équation (16) [32] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (16)$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbat fixée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg.g^{-1}). Elle est définie par la relation (17) :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (17)$$

Où :

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

V : Volume de la solution (L).

C_e qui donne :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (18)$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est donnée par l'équation (19) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (19)$$

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (20)$$

$$\text{À l'équilibre } \Delta G = 0, \text{ par conséquent : } \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (21)$$

D'autre part :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (22)$$

ΔS° , ΔH° et ΔG° , sont respectivement les variations standard, de l'entropie, de l'enthalpie et de l'enthalpie libre.

La combinaison des équations (21) et (22), conduit à l'équation (23) correspondant à la loi de

$$\text{Van'tHoff :} \quad \ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (23)$$

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer les valeurs de ΔS° , ΔH° et ΔG° du processus d'adsorption [33].

Chapitre II

Généralités sur les colorants

II.1. Introduction

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour décorer son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation des colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle [34].

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, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela 'mauve' (aniline, colorant basique) et l'industrie des colorants synthétiques était alors née [35].

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetés dans les effluents au court des différentes étapes d'application et l'industrie textile représente 70% de l'utilisation des colorants [37].

II.2. Définition

Un colorant est une matière capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [38]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupement chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur est intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [39]. Le tableau 1 rassemble les groupements chromophores classés par intensité décroissante [40].

Tableau 2 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	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

II.3. Classification

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique, soit organique (abondance de carbone dans la formule chimique) ou inorganique (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule). Le colorant qu'il soit organique ou inorganique peut être d'origine naturelle ou synthétique (artificielle). Il faut ajouter à sa classification la méthode de son application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [41]. Ainsi, on amène à tenir compte simultanément des trois classifications suivantes:

II.3.1. Classification selon leur origine

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels et ceux issus de la synthèse chimique.

II.3.1.1. Colorants naturels

Ils sont obtenus à partir de plusieurs méthodes comme le chauffage ou le broyage d'extraits de matières minérales ou organiques. Ils sont très divers, ces colorants étaient des composés minéraux : oxydes de fer pour les jaunes, oxydes de manganèse pour les bruns. La majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou les

lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre. Mais le nombre des colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines, alors que les colorants synthétiques comptent plus de sept mille [42].

II.3.1.2. Colorants sythétiques

Les premières matières des colorants sythétiques sont des composés tels que le benzène. A partir de ses matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques qui, en général, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers [43].

II.3.2. Classification selon leur structure chimique

Cette classification repose sur la nature du groupement chromophore.

➤ Colorants azoïques

Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [44]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques, insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 à 15 % des quantités initiales en colorants sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [45].

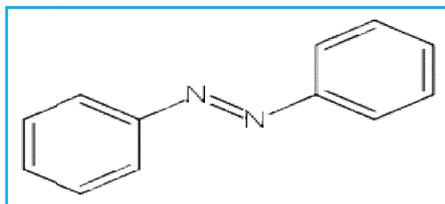


Figure 4 : Structure chimique d'un colorant azoïque.

➤ Colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [46].

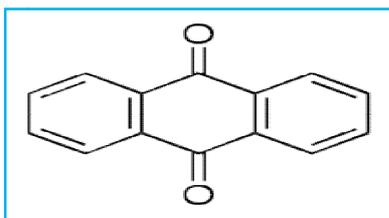


Figure 5 : Structure chimique de l'anthraquinone.

➤ **Colorants indigoïdes**

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues, sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo (BI) provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [47].

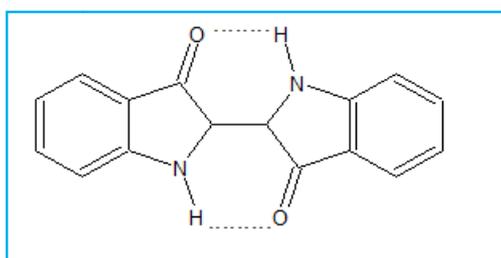


Figure 6 : Structure chimique d'un colorant indigoïde.

➤ **Colorants xanthènes**

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression [48].

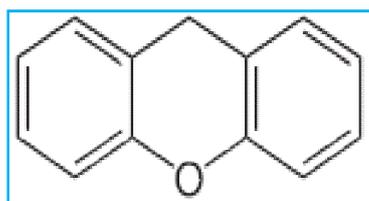


Figure 7 : Structure chimique d'un colorant xanthène.

➤ **Colorants phtalocyanines**

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [49].

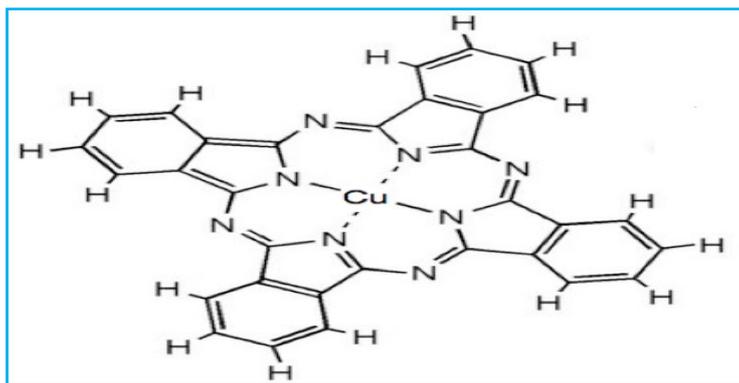


Figure 8 : Structure chimique d'un colorant phtalocyanine de cuivre.

➤ Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho et d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [50].

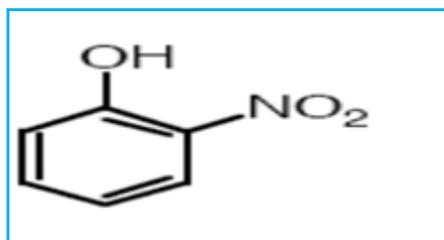


Figure 9 : Structure chimique d'un colorant nitré et nitrosé.

II.3.3. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est de type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les groupements auxochromes [51].

➤ Colorants basiques ou cationiques

Ils sont porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes.

Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. 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 [52]. Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes nous citerons le bleu Capri (BC) [53].

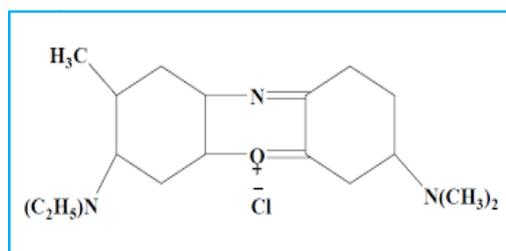


Figure 10: Formule développée du Bleu Capri (BC).

➤ Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'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 groupements amino des fibres textiles [54]. Nous donnons sur la figure 11 la formule développée du Rouge Congo (RC).

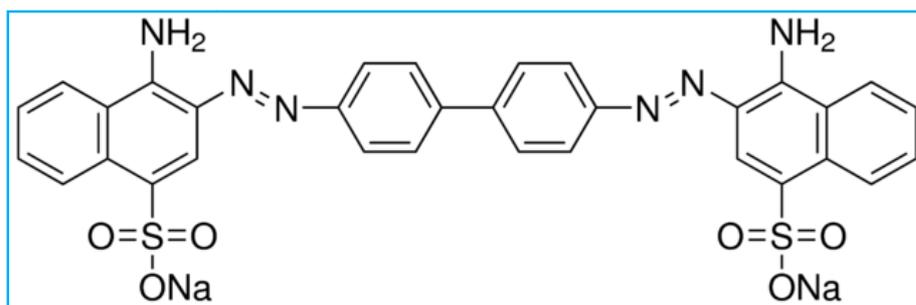


Figure 11 : Formule développée du Rouge Congo (RC).

➤ Colorants à complexes métalliques

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthra-quinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés mordants. Un mordant est donc un

produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traitée avant teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [51]. Plus de 65% de laine est aujourd'hui teintée à l'aide de colorant au chrome (voir section suivante) ou de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères 1 :2 et dont la structure est représentée sur la figure 12.

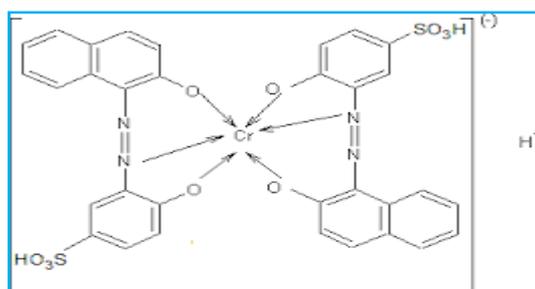


Figure 12: Structure moléculaire de colorants à complexes métallifères 1:2.

➤ Colorants réactifs

Ils contiennent des groupements chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [55].

II.4. Toxicité des colorants

A/ Les dangers à courts terme

➤ **Eutrophisation** : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

➤ **Sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [56] estime que la dégradation de

7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

➤ **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al [57] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

B/ Les dangers à long terme

➤ **La persistance** : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [58]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant ;
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

➤ **Bioaccumulation** : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

➤ **Cancer** : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [59]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [60], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [61].

➤ **Sous produits de chloration** : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) [61] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg L^{-1} . Ils sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [62].

II.5. Procédés d'élimination des colorants

Au cours de ses dernières années les procédés d'élimination des colorants sont développés, Dans le tableau 2, nous donnons les avantages ou inconvénients des différentes technologies de dépollution [63].

Tableau 3 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.

Technologies	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun ; Chaux ; FeCl ₃ ; Poly électrolytes.	Equipements simples, 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 ; Ultra filtration	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.	Traitements de gros volumes ; Diminution nette de la coloration ; Décoloration rapide et efficace ; Opération simple ; Oxydant puissant.	Investissements et coûts de fonctionnements très élevés ; Efficacité limitée pour certains colorants ; Produits d'oxydation inconnus ; Coûts élevés ; Formation de sous produits de chloration (trihalométhanes) cancérigènes.

Chapitre III

Elimination des polluants par les déchets agricoles

III.1. Introduction

Depuis le début des années 1990, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation collective. La question des déchets est quotidienne et touche chaque individu tant sur le plan professionnel que familial. En tant que consommateur, jeteur, usager du ramassage des ordures ménagères, et trieur de déchets recyclables, citoyen ou contribuable, chacun peut et doit être acteur d'une meilleure gestion des déchets. Des gestes simples permettent d'agir concrètement pour améliorer le cadre de vie et préserver le bien-être de chacun : chaque citoyen peut jeter moins et jeter mieux. Différentes lois, notamment celles du 15 juillet 1975 et du 3 juillet 1992, regroupées et inscrites dans le code de l'environnement, fixent les objectifs à respecter pour gérer correctement les déchets [64].

- Prévenir ou réduire la production et la nocivité des déchets ;
- Organiser le transport des déchets ;
- Valoriser les déchets par réemploi, recyclage ou toute action visant à obtenir des matériaux réutilisables ou de l'énergie ;
- Informer le public des effets des déchets sur l'environnement et la santé publique ;
- Limiter le stockage définitif aux seuls déchets résiduels.

III.2. Définition d'un déchet

A l'origine, le mot déchet dérive du verbe déchoir. Un déchet signifierait par conséquent un bien déchu ; un bien dont on veut « se débarrasser ». En effet, le terme déchet peut être apprécié différemment selon le contexte mais également selon le niveau législatif [65].

Selon la définition adaptée dans les conventions internationales, un déchet est une substance ou un objet dont le détenteur veut se débarrasser, ou dont il a l'obligation de se débarrasser en vertu des dispositions en vigueur [66]. Les déchets peuvent être sous forme solide, liquide ou gazeuse, produits par les activités humaines notamment industrielles et/ou les phénomènes naturels (épuration volcanique, inondation, etc...). En général, ils sont classés en fonction de différents critères comme leur provenance, leur composition et leur toxicité. Actuellement, les déchets solides sont soit incinérés, soit traités et recyclés, soit mis en décharge après leur inertie. Pour les effluents liquides et gazeux, différents traitements

physico-chimiques et/ou biologiques, ont été développés dans le cadre de leur dépollution afin de se conformer aux réglementations en vigueur [67].

III.3. Les déchets agricoles

Ils proviennent de l'industrie agro-alimentaire. Ils sont essentiellement composés de matières organiques issues de la photosynthèse. Le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont les quatre éléments principaux des composés organiques. Dans les matières organiques d'origine végétale, ils sont présents sous forme de polymères naturels comme la cellulose, l'hémicellulose, les lignines, etc. Les composés minéraux (Ca, K, Mg, Na, Si, certains métaux lourds) représentent une faible proportion dans les déchets agricoles. Leur présence est néanmoins nécessaire pour le développement des plantes. Les substances inorganiques constituent les cendres d'incinération. Du fait de la diversité des déchets des espèces végétales, il n'est pas possible de donner une composition chimique type pour les déchets végétaux [68].

✓ **La cellulose:** est un glucide qui est un polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. La cellulose semble ne pas jouer un très grand rôle dans les mécanismes d'adsorption ont d'ailleurs noté la faible efficacité du coton, constitué à 90% de cellulose pour l'adsorption de polluants métalliques [69].

✓ **Les hémicelluloses:** polysaccharide plus complexe que la cellulose, peut aussi se retrouver dans le tissu de certains végétaux [70].

✓ **La lignine :** est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième bio polymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbant, pour être utilisée dans la rétention de polluants [70].

Nous représentons sur la figure 13 [71], la matière lignocellulosique.

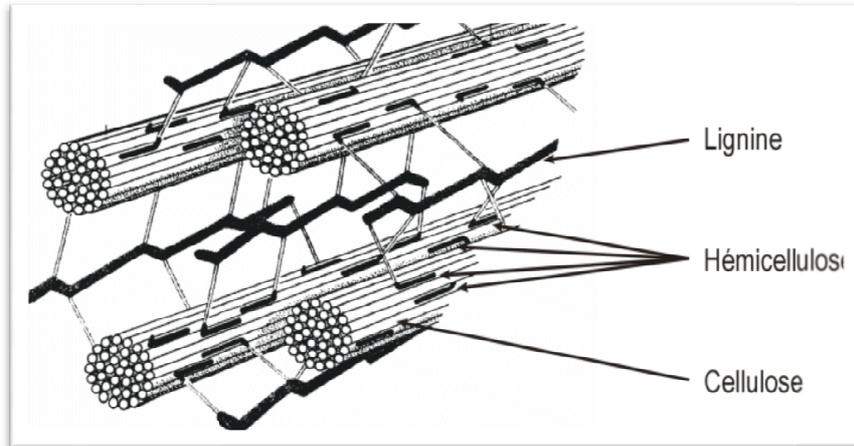


Figure 13: Matière lignocellulosique.

III.4. Utilisations des déchets agricoles comme adsorbants dans l'élimination des polluants

Les déchets agricoles sont économiques et écologiques en raison de leur composition chimique unique, et leur disponibilité en abondance, de nature renouvelable et à faible coût ce qui en fait des matériaux intéressants pour l'élimination des polluants de l'eau [72].

Nous citerons quelques exemples de déchets agricoles utilisés comme adsorbants dans l'élimination des polluants présents dans l'eau:

➤ Ecorces de pamplemousse

Un charbon actif a été préparé par activation à l'hydroxyde de potassium (KOH) des écorces de pamplemousse et a été utilisé comme adsorbant pour l'élimination d'un colorant le Vert de Malachite (MG). Les résultats ont montré que le taux d'élimination maximal est supérieur à 90% et obtenu dans les conditions suivantes : pH 9, une concentration en Vert de Malachite de 2g/L, une dose d'adsorbant de 1g/L et à 40 ° C [73].

Luo et al, ont étudié l'adsorption du plomb par des écorces de pamplemousse activée au $ZnCl_2$. Les résultats ont montré que le taux d'élimination des ions Pb^{2+} de l'eau est supérieur à 90% à pH comprise entre 5.3 et 6.5, pour un temps de contact de 1,5 h, des concentrations en adsorbant et adsorbat respectivement égales à 10g/L et 100mg/L et à 30 ° C [74].

➤ Epluchures de pomelo

Les épluchures de pomelo activées au chlorure de zinc ($ZnCl_2$) ont été utilisées comme adsorbant dans l'élimination des ions Cu^{2+} des eaux usées. La quantité maximale adsorbée est de 19.7mg/g à pH 4, concentration en ions Cu^{2+} de 125 mg/L et à 25° C [75].

Les épluchures de pomelo ont également été utilisées comme adsorbant dans l'élimination d'un colorant BM (le bleu méthylène). Les résultats ont montré que la quantité maximale de colorant éliminée est de 133mg/L, pour des concentrations en bleu de méthylène et en épluchures de pomelo respectivement égales à 140 mg/L et 4g/L, à 30° C et à pH 8 [76].

➤ Pelures de jacquir

Les épluchures de jacquir traitées à l'acide sulfurique (H_2SO_4) ont été testées comme adsorbant dans l'élimination des ions Cd^{2+} dans les eaux usées. Les résultats ont montré que le taux d'élimination des ions Cd^{2+} a augmenté de 13.1 à 98.7% avec l'accroissement du pH de 2 à 5 pour une concentration en ions Cd^{2+} de 40mg/L et une dose d'adsorbant de 0.7g/L [77].

➤ Pelures de banane

Les pelures de banane non traitées (UTBP), les peaux de banane hydrolysées alcali (AIBP), les peaux de banane hydrolysées à l'acide (AcBP) et les peaux de banane blanchies (BBP) ont été utilisées séparément comme adsorbants pour l'élimination du Cr^{+6} du Mn^{+2} . A partir des expériences, les capacités d'élimination maximales du Cr^{+6} étaient: UTBP (45%), AIBP (87%), AcBP, (67%) et BBP (40%). Tandis que pour le Mn^{+2} , les capacités d'élimination maximales de ces adsorbants étaient: UTBP (51%), AIBP (90%), AcBP (74%) et BBP (67%). Dans les conditions suivante : Les conditions optimales pour ces résultats sont : de Cr^{6+} et Mn^{2+} a été obtenue à une concentration initiale de 3 mg / L, une dose d'adsorbant de 4 g / L, un pH de 6 et un temps de contact de 60 min [79].

➤ **Les écorces de cannabis Sativa**

Elles ont été utilisées pour l'élimination d'un colorant le cristal violet (CV) des eaux usées. Le taux d'élimination maximal (92,15%) est atteint à pH 7, pour une dose d'adsorbant de 4g/L et une concentration initiale en colorant de 25 mg L⁻¹ et à température ambiante [80].

➤ **Pelures d'ail**

L'étude de l'optimisation de l'adsorption du phénol sur les pelures d'ail a également été menée par Muthamilselvi et al. Les conditions optimales pour l'élimination maximale du phénol d'une solution aqueuse de 50 mg L⁻¹ sont de : pH 2, concentration de l'adsorbant: 2,1 g L⁻¹, temps de contact: 7 h et vitesse d'agitation: 135 rpm. Les résultats de l'étude ont montré qu'une élimination du phénol à plus de 80% était possible dans les conditions optimales susmentionnées [80].

➤ **Peaux de Cucumis Sativus**

L'adsorption des ions Cd²⁺ par les peaux de Cucumis Sativus modifiée (CSP) par traitement à l'acide chlorhydrique (HCl) a été étudiée par Pandey et al. Le taux d'élimination maximal est de 84,85% dans les conditions suivantes : 20 mg / L d'ion Cd²⁺ à pH 5 [81].

Partie expérimentale

Matériel et Méthode

I.1. Introduction

Cette partie est consacrée à la préparation des solutions étalons de colorant (Jaune Bezacryl) ainsi qu'à la technique de mesure et d'analyse des solutions. Nous donnerons également le mode opératoire utilisé pour la préparation de notre adsorbant (AMCFP).

I.2. Matériel et produits chimiques utilisés

I.2.1. Matériels

Pour notre partie expérimentale, nous avons utilisé le matériel suivant :

- **Hachoir** : de marque Cobra électronique pour broyer les écorces de grenade.
- **Tamiseuse**: L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque RETSCH AS400 équipée d'une série de tamis de marque RETSCH de différentes dimensions. La durée du tamisage est de 10 min.
- **pH mètre**: La mesure du pH et de la température des solutions aqueuses du Jaune Bezacryl (JB), a été effectuée à l'aide d'un pH mètre à affichage numérique de marque BOECO BT-675, muni d'une électrode combinée, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la lecture de la température. L'appareil est préalablement étalonné avant chaque utilisation avec des solutions tampons de pH4, 7 et 9. Le pH des solutions aqueuses est ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH) de concentrations égales à 0.1N.
- **Balance** : Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision égale à ± 0.0001 g.
- **Multimètre**: La conductivité de l'eau distillée a été mesurée avec un multimètre à affichage numérique de marque INOLAB WTW Séries Multi 720.
- **Plaque chauffante** : L'agitation a été réalisées sur une plaque chauffante de marque SI Analytics GmbH.
- **Spectrophotomètre** : Les absorbances des solutions de RA 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.
- **Chauffe ballon** : l'activation de l'adsorbant a été réalisée dans une chauffe ballon de marque Heating Mantel.

I.2.2. produits chimique utilisés

Les réactifs utilisés dans ce présent travail et leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4: Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Nomenclature	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Chlorure d'hydrogène	HCl	36.46	36.5-38	Honeywell
Hydroxyde de Sodium	NaOH	40.00	98-100.5	SIGMA-ALDRICH
Acide nitrique	HNO ₃	64.00	≥ 65	Honeywell

I.3. Adsorbant

I.3.1. Préparation

La matière première (déchet agricole) a subi, les opérations suivantes avant d'être activée à l'acide nitrique HNO_3 (figure 14)

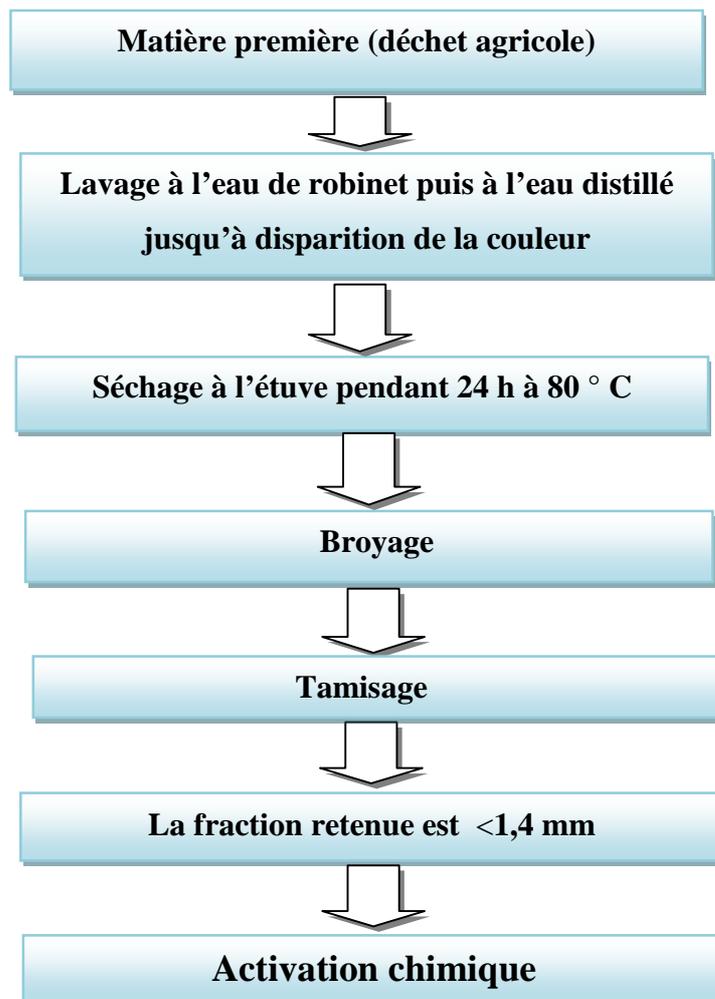


Figure 14 : Etapes de préparation de l'adsorbant.

I.3.2. Activation chimique

L'activation chimique a été effectuée sur les déchets agricoles (AMCFP) de granulométrie <1.4 mm par attaque à l'acide nitrique HNO_3 . Il a consisté à mélanger dans un ballon de 500 ml 5g de déchet agricole à un volume de 125 mL d'acide de concentration 0.1M, à 80°C pendant 1 heure sous agitation magnétique et à reflux. A la fin de la manipulation, les échantillons récupérés ont subi des lavages successifs, afin d'éliminer les ions hydronium H_3O^+ et les ions

NO_3^- restants en solution. Ils sont ensuite séchés à l'étuve à 80°C puis conservés dans des flacons.

I.4. Présentation de l'adsorbat

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à un colorant textile considéré comme polluant dans la région. Il s'agit du Jaune Bezacryl (JB), il nous a été fourni par l'entreprise de fabrication de divers textiles ALFADEX (Remila, Bejaïa, Algérie). Il se caractérise par sa toxicité, sa persistance et son pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel. Les caractéristiques physicochimiques de ce colorant sont regroupées dans le tableau 5, sa formule développée est donnée dans la figure 15.

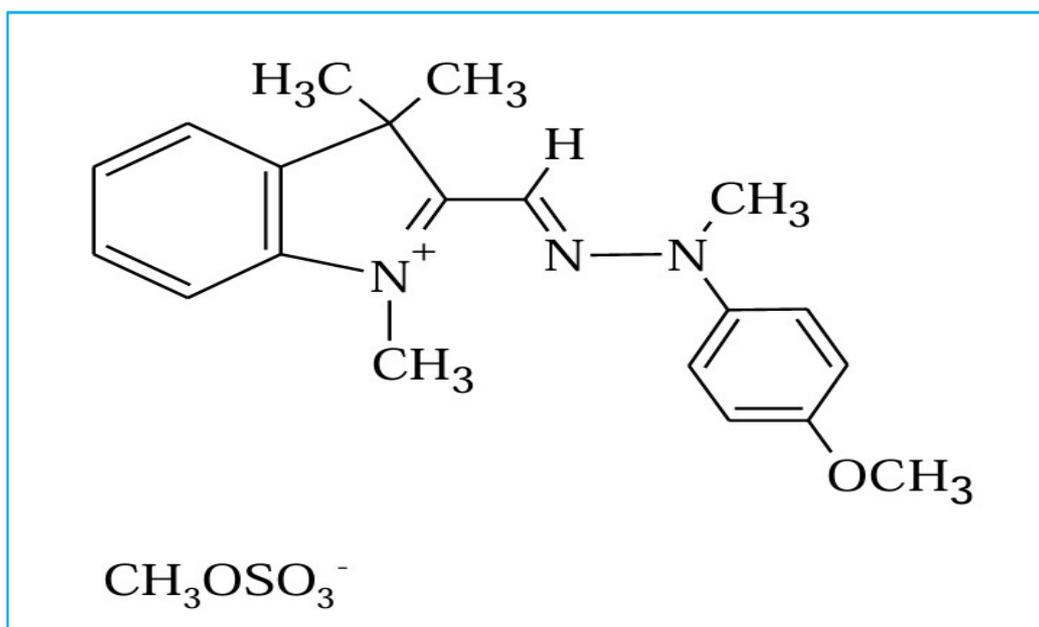


Figure 15. La formule développée de colorant Jaune Bezacryl (JB).

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques de colorant Jaune Bezacryl.

Nom usuel	Formule chimique	Types	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau	λ_{\max} (nm)
Jaune Bezacryl	C ₂₁ H ₂₇ N ₃ O ₅ S	Basique	433.52	élevée	435

I.4.1. Méthode d'analyse des solutions de colorants (JB)

Cette technique est basée sur la mesure de la transmittance T ou de l'absorbance A des solutions colorées contenues dans des cuves transparentes en verre ayant une longueur du trajet d'absorption égale à l. l'absorbance UV-visible, dans certaines conditions, est fonction de la concentration suivant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C = - \log T \quad (30)$$

Où:

A : Désigne l'absorbance.

I₀ : Intensité du rayon incident (cd : candella).

I : Intensité du rayon transmis (cd : candella).

ϵ : Le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition données (L/mol.cm).

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

C : La concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/L).

T : Transmittance.

I.4.2. Préparation des étalons

Des solutions étalons de concentration en colorant (JB) variant de 0.5 à 10 mg/L ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration 100 mg/L à pH 4, 6, 7, 8, 10 puis analysées à la longueur d'onde λ de 435 nm correspondant au maximum d'absorption du Jaune Bezacryl. La figure 16 représente les courbes d'étalonnage de différents pH.

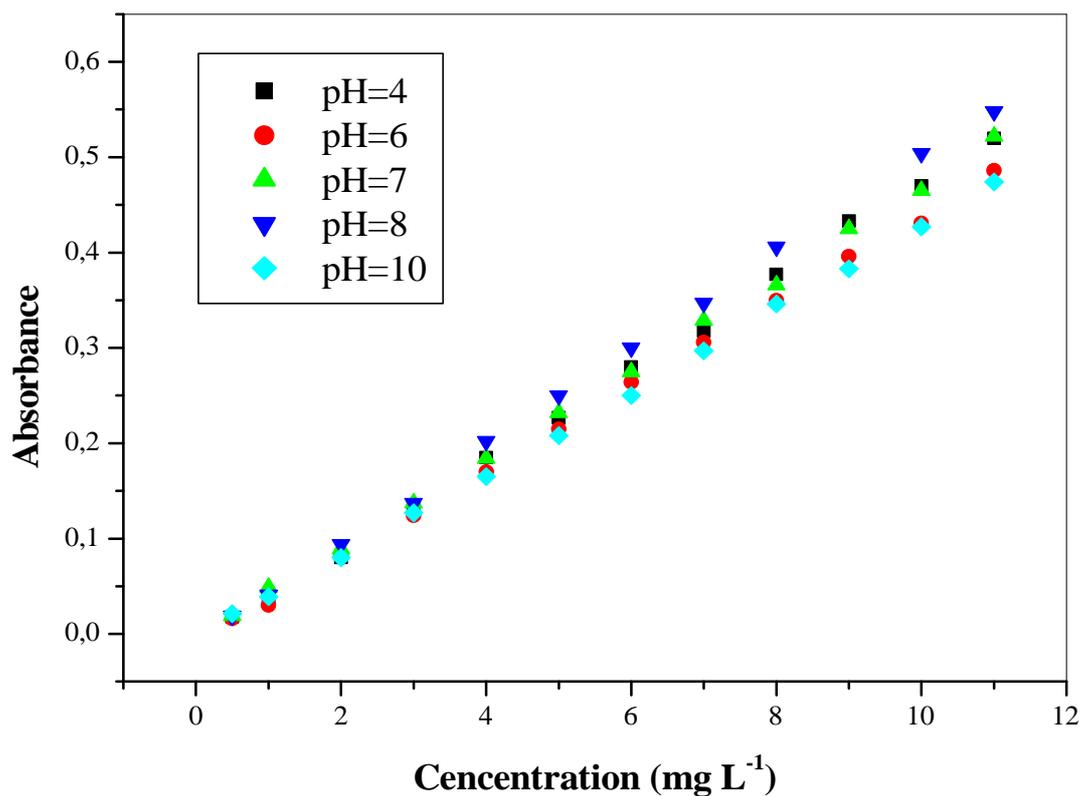


Figure 16 : la courbe d'étalonnage de jaune bezacryl.

Conclusion

Conclusion

L'utilisation des déchets agricoles comme adsorbants a montré que ce sont des matériaux alternatifs prometteurs pour la dépollution des eaux chargées en polluants organiques et inorganiques. Leurs applications dans ce domaine, donnera une nouvelle approche à la valorisation de ces matériaux abondants, moins coûteux et plus respectueux de l'environnement.

Références Bibliographiques

- [1] H. Zoughuir, H. Khalef, O. Bouras, N. Chenouf, D. Belkaiss, Traitement des eaux résiduaires colorées de l'unité de SOITEX de Boufarik par adsorption sur argiles modifiées, Proceeding de la 3ème conférence Maghrébine de Génie des Procédés, 3 (1998) 296-299.
- [2] M. Elkassimi, D. Meziane, S. Abouarnadasse, H. Azizi, Elimination des colorants de l'industrie textile par le charbon de bois, Proceeding de la 2ème conférence Maghrébine de Génie des Procédés, (1998) 555-558.
- [3] A. Ferguene, Mémoire de Master, Adsorption d'une mixture colorant-métal lourd sur un déchet agroalimentaire, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene Alger (2015).
- [4] C. Bouchelta. Etude de l'adsorption des métaux Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} sur charbon actif en grains modélisation, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba (2003).
- [5] E.F Ibannez, Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel Suisse.
- [6] F. Zahaf, Etude structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants, Thèse de Doctorat en Sciences, Université Mustapha Stambouli de Mascara (2017).
- [7] Alazouzi, compte rendu de l'académie des sciences-Series IIA-Earth and Planetry Science, (1999) 329(2).

[8] J. Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone, Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France (2007).

[9] V. Chatain, Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'Arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, France (2004).

[10] I. Martinelli, Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, France (1999).

[11] C. Manole, Creangă, procédé ADOX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).

[12] S. Kichwala et al, An insight into the production characterization and mechanism of action of low-cost adsorbents, 43 (2013) 443-549.

[13] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur - carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou (2012).

[14] N. Bougedah, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Thèse de Magister, Université de Skikda (2007).

[15] I.U.P.A.C, 57 (1985) 603.

[16] C.E Chitour, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Physico-chimie des surfaces OPU, 2 (1992) 462.

[17] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review, Chemosphere, 58 (2005) 1049-1070.

[18] P. Rebereau-Gavon, Les composés phénoliques des végétaux, Dunod, Paris (1989).

[19] R. Ubago, F. Pérez, C. Marin, D. Fairén, C Jiménez, Moreno-Castilla, Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones, Microporous Mater, (2006) 64-70.

[20] F. Madjdoub, Génie de l'environnement, Adsorption de paracétamol par l'utilisation des différents types d'adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université Mhamed Bougara Bouverdes (2018).

[21] C.E. Chitour. Physico-chimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide solide, Tome 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.

[22] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society 40 (1918)1361-1402.

[23] H.M.F. Freundlich. Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem, 57 (1906) 385-470.

[24] M. Rao et al, Removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solutions using begasse and fly ash, waste manage, 22 (2002) 821-830.

[25] M.O.S.O. Kankou, Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite de fleuve Sénégal en Mauritanie-étude en laboratoire du comportement de deux pesticides, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2004).

[26] R.E.Treybal, Mass transfert operation, Mcgraw-Hill Book Company, Third Eddition (1981).

[27] M.J. Temkin.,V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir Isotherms, Acta Physiochim.USSR 12 (1940) 217-222.

[28] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, N.JU.Y. Indraswati, S. Ismadji. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studie. Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 616-645.

[29] V. Fierro, T. Fernández, A. Celzard, Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH, Micropor. Mesopor. Mat, 101(2007) 419-431.

[30] Y.S.Ho, Review of second-order models for adsorption systems, J. Hazard.Master, B316 (2006) 681-689.

[31] A. Safa Özcan, G. Özer, A. Özcan, Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxyquinoline-immobilized bentonite, J. Hazard. Mater, 161 (2009) 499-509.

[32] S.H. Lin, R.S. Juang, Heauvy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite, J. Hazard. Mater, B92 (2002) 315-326.

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

[34] S. Aliouche, Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, Mémoire de magister en chimie, Université Mentouri Constantine, (2007).

[35] Djelloul A. Etudier de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène(BM), Thèse de Magister.

[36] G.E. Zawlotzki, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée (2004).

[37] J. Majault, Textiles chimiques, fibres modernes, Editions Eyrolles (2011).

[38] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette . Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique (1999).

[39] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan, 15th World Conference on Non-Destructive Testing, October, Rome (2000).

[40] C. Raghavacharya., Colour removal from industrial effluents, a comparative review of available technologies, Chem. Eng. World, 32 (1997) 53 – 54.

[41] M. Kana, U. Hidemitsu , O. Noboru , I.Takayuki , Synthetic study of property- changeable functional dyes, 9th International Congress on Heterocyclic Chemistry, 2003, P: 247.

[42] B.E.Barragan, C.A Costa., M.C Marquez, Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solide media, Dyes Pigment, 75 (2007) 73-81.

[43] U.G. Akpan, B.H. Hameed., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review.Journal of Hazardous Materials, 170 (2009) 520–52.

[44] M.A. Milton , S.S. Namango, G. Gesine , Z. Yongjun, K. Kirimi , G. Sven-Uwe, The abrasion effects of natural organic particles on membrane permeability and the size distribution of recalcitrant's in a colored effluent.Journal of Membrane Science, 509 (2016) 1-9.

[45] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants textile par les procédés d'oxydation avancée, Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est et Tunis el Manar, (2008).

[46] A. Bengrine, Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, Mémoire de Magistère, Universite Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, (2011).

[47] Z. Yue, L. Jinxia, Surface modification of activated carbon for enhanced adsorption of perfluoroalkyl acids from aqueous solutions. Chemosphere, 144 (2016) 1224–1232.

[48] S. Khaoulani, H. Chaker , C. Cadet, E. Bychkov, L. Cherif, A. Bengueddach, S.Fourmentin , Wastewater treatment by cyclodextrin polymers and noble metal/mesoporous TiO₂ photocatalysts, Comptes Rendus Chimie, 18 (2015) 23–31.

[49] N.Lamri .Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption,Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2010).

[50] H. Ben Mansour, O. Boughzalaa, D. Dradic, D. Barilliera, Chekir-Ghedirab, L.Mosratia R, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau /Journal of Water Science, 24 (2011) 209-238.

[51] A. Reffas. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2010).

[52] A.Boulal, M.Bouachema, Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (2014).

[53] Industrie textile, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Commission Européenne, (2002).

[54] W. Lemlikchi. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, (2012).

[55] S. Duichen. Elimination d'un colorant organique par adsorption sur la diatomite brute et traitée, mémoire de Magister, Université de Mohamed Boudiaf d'Oran, (2012).

[56] S.E. Manahan, Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A, Lewis publisher, (1994).

[57] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, JSDC, 114 (1998) 38-41.

[58] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Chemosphere. 15, 4 (1986) 479-491.

[59] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th.: Chim: Virginia polytechnic institute and state university (1992) 193.

[60] S.Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds, Mutation Research, 465 (2000) 11-26.

[61] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green. Mutation research, 506-507 (2002) 55-63.

[62] Santé Canada, Sous produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, (1999) b.

[63] C. Bliefert, R. Perraud, Chimie de l'environnement, De Boeck, France, (2001).

[64] Guide de gestion de déchets, Document édité en Mai 2002 : www.Sdfp.Lnet.fr.

[65] H. Christelle, Proposition de scénarios de gestion des déchets en vue de leur valorisation énergétique, Thèse de Doctorat, Université de la Réunion, (2015).

[66] S. Galaup, C. Baudoin, Droit et politiques des déchets industriels. Déchets Sciences & Techniques, 1 (1996) 4-7.

[67] N. Mirghaffari, Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998.

[68] N. MIRGHAFARI, Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (1998).

[69] E. J. Robert, S. P. Rowland, Removal of mercury from aqueous solution by nitrogen containing chemically modified cotton. Envir. Sci. Technol, 7 (1973) 552-555.

[70] F. Benbrahim, Adsorption d'un colorant de bleu méthylène en solution aqueuse, sur un biosorbant issu d'un déchet agricole, Mémoire de Master, Université Tahar Moulay Saida (2019).

[71] M. Benadjmia, Contribution à la valorization des déchets d'artichaut pour la production de charbon actif de bioéthanol, Thèse de Doctorat, Université de Mostaganum (2012).

[72] A. Bhatnager, M. Sillanpää, A. Witek-Krowiak, Chemical Engineering Journal, Review Agricultural waste peels as versatile biomass for waste purification, 270 (2015) 244-271.

[73] L.D. Luo, H.Y. Huang, J.H. Bi, L.L. Tan, H. Zhang, D. Zhang, Optimization of malachite green by KOH-modified grapefruit peel activated carbon: application of response surface methodology, *Appl. Mech. Mater.*, 529 (2014) 611–615.

[74] Y.Y. Pei, J.Y. Liu, Adsorption of Pb^{2+} in wastewater using adsorbent derived from grapefruit peel, *Adv. Mater. Res.*, 391–392 (2011) 968–972.

[75] P. Tasaso, Adsorption of copper using pomelo peel and depectinated pomelo peel, *J. Clean Energy Technol.* 2 (2014) 154–157.

[76] S.X. Hou, Adsorption properties of pomelo peels against methylene blue in dye wastewater, *Adv. Mater. Res.*, 634–638 (2013) 178–181.

[77] B.S. Inbaraj, N. Sulochana, Carbonised jackfruit peel as an adsorbent for the removal of Cd(II) from aqueous solution, *Bioresour. Technol.*, 94 (2004) 49–52.

[78] A. Ali, K. Saeed, Decontamination of Cr (VI) and Mn (II) from aqueous media by untreated and chemically treated banana peel: a comparative study, *Desalin. Water Treat.*, (2014) 1–6.

[79] T. Smitha, S. Thirumalisamy, S. Manonmani, Equilibrium and kinetics study of adsorption of crystal violet into the peel of *Cucumis sativa* fruit from aqueous solution, *J. Chem.*, (2012).

[80] P. Muthamilselvi, R. Karthikeyan, B.S.M. Kumar, Adsorption of phenol onto garlic peel: optimization, kinetics, isotherm, and thermodynamic studies, *Desalin Water Treat*, (2014)1–15.

[81] R. Pandey, N.G. Ansari, R.L. Prasad, R.C. Murthy, Removal of Cd(II) ions from simulated wastewater by HCl modified *Cucumis sativus* peel: equilibrium and kinetic study, *Air Soil Water Res*, 7 (2014) 93–101.

Résumé

Notre travail vise deux buts essentiels :

- ✦ Etude des propriétés d'adsorption des déchets agricoles pour les valoriser.
- ✦ Dépollution des effluents des eaux de l'industrie textile qui ont contaminées par les colorants car ils menacent l'humanité et le système écologique en raison de leurs toxicité et non biodégradabilité.

Notre étude bibliographique résulte que les déchets agricole sont de bons adsorbants pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques.

Mot-clés : Déchets agricoles, colorants, adsorption.

Abstract

Our work has two main goals:

- ✦ Study of the adsorption properties of agricultural wastes in order to valorize them.
- ✦ Depollution of textile industry water effluents that have been contaminated by dyestuffs because they threaten humanity and the ecological system due to their toxicity and non-biodegradability.

Our bibliographical study results that agricultural waste are good adsorbents for the elimination of organic and inorganic pollutants.

Keywords: Agricultural waste, dyes, adsorption.