



Mémoire de Master

Présenté par :

- ADNANE Sabrina
- HATTAB Yasmine

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

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

Elimination d'un colorant (Rouge Azucryl) par
un adsorbant à base de déchets agricoles
(BMCFP)

Soutenu le : 18/10/ 2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme ISSAADI Hamida	chimie	Présidente
Mme BOUKEHIL Ghouzala	chimie	Examinatrice
Mme BENKHODJA-GRABA Zahra	chimie	Encadreur

2019-2020

REMERCIEMENTS

En premier lieu, Nous tenons à remercier le bon Dieu le Tout Puissant qui nous a donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Tous nos infinis remerciements à notre promotrice M^{me} BENKHODJA-GRABA Zahra, pour le temps précieux qu'elle nous a consacré, son attention inlassable, pour ses orientations et ses conseils tout au long de ce travail. Qu'elle en soit vivement remerciée.

Nos sincères remerciements M^{me} ISSAADI Hamida, pour l'honneur qu'elle nous a fait de présider ce jury.

Toute notre respectueuse reconnaissance M^{me} BOUKEHIL Ghouzala, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.

Nous remercions énormément la doctorante AKKARI Imane de nous avoir apportés son aide

Un gros merci à nos familles pour leurs soutiens aussi bien moral que financier et pour leurs sacrifices.

Nous disons merci à tous nos collègues.

Enfin, nous tenons également à remercier les personnes qui ont participé de près ou loins à la réalisation de ce travail.



DÉDICACES

Je dédis ce modeste travail :

A mon cher père MUSTAPHA et ma chère mère ANISSA, qui m'ont beaucoup soutenus et encouragés, surtout durant cette année ; vous m'avez apporté beaucoup ; et si je suis arrivé à faire ce mémoire c'est grâce à vous, je vous remercie chaleureusement.

A mes chers frères : KHALIL, FAWZI et MOHAMED AMINE, auxquels je souhaite une très bonne continuité et réussite dans la vie.

A ma chère binôme SABRINA, ma douce soeur qui a eu la patience de me supporter durant ce mémoire et qui m'a encouragé pendant tous les moments;

Et à tous mes amis sans aucune exception.

Yasmine



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A la mémoire de ma grand-mère baya.

A mes chers parents

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur encouragement.

A mes chers frères : ferhat et djallal.

A ma grande famille, mes tantes et mes oncles.

A tous mes cousins et cousines.

A mon binôme Jasmine.

A mes meilleurs amies : sara, wardiya et hasiba.

A mes copines de chambre.

A tout les gens que j'aime et qui m'aime.

Aux étudiants de ma promotion.

Sabrina

Liste des abréviations

Liste des abréviations

- B_T** : Constante liée à la chaleur d'adsorption (J.mol⁻¹).
- C_e** : Concentration en soluté adsorbé à l'équilibre (mg.L⁻¹).
- C_t** : Concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg. L⁻¹).
- C₀** : Concentration initiale de la solution en phase liquide (mg.L⁻¹).
- K_D** : Constante de vitesse de diffusion intra- particulaire (mg.g⁻¹.min^{-1/2}).
- K_F** : Constante de Freundlich (mg^{1-(1/n)}.L^{1/n}.g⁻¹).
- K_L** : Constante de Langmuir (L.mg⁻¹).
- K_T** : Constante de Temkin (L.mg⁻¹).
- K_f** : Coefficient de diffusion externe (cm. s⁻¹).
- K₁** : Constante de vitesse de premier ordre (min⁻¹).
- K₂** : Constante de vitesse de second ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹).
- R_L** : Facteur de séparation.
- q_e** : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g-1).
- q_m** : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche mono-moléculaire de soluté (mg.g-1).
- q_t** : Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg.g-1).
- A** : L'absorbance ou la densité optique (sans unité).
- A/V** : Rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution (cm⁻¹).
- AG25** : Vert acide 25.
- b** : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J. mol⁻¹).
- C** : Concentration molaire de la substance absorbante (mol/L).
- C'** : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg. g⁻¹).
- COT** : Carbone Organique Total.
- DBO** : Demande Biologique en Oxygène (mg O₂/L).
- DCO** : Demande Chimique en Oxygène (mg O₂/L).
- DD** : Déchets Dangereux.
- DI** : Déchets Inertes.
- DND** : Déchets Non Dangereux.
- ε** : Coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en solution (L/mol.cm).
- I** : Intensité du rayon transmis.
- I/I₀** : Transmittance de la solution.

Liste des abréviations

I_0 : Intensité du rayon incident.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

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

m : Masse du solide adsorbant (g).

n : Coefficient de Freundlich.

OM : Ordures Ménagères.

PD : Peau de Durian.

pH: Potentiel d'Hydrogène.

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

RA : Rouge Azucryl.

T : Température absolue (K).

t : Temps (min).

T : Transmittance.

V : Volume de la solution (L).

x : Quantité de soluté adsorbée (mg).

ΔG° : Variation de l'énergie libre standard ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

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

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

λ : Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1: Les des deux types d'adsorption (physique et chimique) 4

Figure 2: Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant.....5

Figure 3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....8

Figure 4 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C.....9

Figure 5 : Formule développée du Rouge Azucryl.....30

Figure 6 : Courbes d'étalonnage de RA à différents pH 31

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1 : Différences entre adsorption chimique et adsorption physique.....	4
Tableau 2: Les Groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.....	17
Tableau 3: Classification des colorants	18
Tableau 4 : Comparaison des technologies de dépollution.....	21
Tableau 5 : Caractéristique des produits chimiques utilisés.....	29
Tableau 6 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Azucryl.....	30

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Introduction1

Partie théorique

Chapitre I : théorie de l'adsorption

I.1. Historique.....	3
I.2. Définition	3
I.3. Types d'adsorption	3
I.3.1. Adsorption physique ou physisorption.....	3
I.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	3
I.4. Applications de l'adsorption.....	5
I.5. Mécanisme d'adsorption.....	5
I.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	6
I.7. Les isothermes d'équilibre d'adsorption.....	6
I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	7
I.7.1.1. Classification de Giles.....	7
I.7.1.2. Classification de l'I.U.P.A.C.....	8
I.8. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption.....	10
I.8.1. Modèle de Langmuir.....	10
I.8.2. Modèle de Freundlich.....	11
I.8.3. Modèle de Temkin	12
I.9. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	12
I.9.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre.....	13
I.9.2. Modèle cinétique de pseudo- second ordre.....	13
I.9.3. Modèles basés sur la diffusion.....	14
I.9.3.1. Modèle de diffusion externe.....	14
I.9.3.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire.....	14
I.10. Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	15

Chapitre II : Les colorants

II.1. Historique.....	17
II.2. Définition	17
II.3. Classification.....	18
II.4. Domaines d'application	18
II.5. Toxicité	19
II.5.1. Toxicité sur la santé humaine.....	19
II.5.2. Impact environnemental des effluents textiles.....	19
II.5.2.1. Les dangers évidents	19
II.5.2.2. Les dangers à long terme	20
II.6. Procédés d'élimination des colorants.....	20

Chapitre III : Utilisations des déchets agricoles comme adsorbants

Pour l'élimination des polluants

III.1. Définition d'un déchet.....	22
III.2. Classification des déchets.....	22
III.2.1. En fonction de leur origine.....	22
III.2.2. En fonction de leur nature physico-chimique.....	22
III.2.2.1. Classification à l'état physique.....	22
III.2.2.2. Classification à l'état chimique.....	22
III.2.3. En fonction de leur toxicité	23
III.2.3.1. Déchets Dangereux (DD).....	23
III.2.3.2. Déchets Inertes (DI).....	23
III.2.3.3. Déchets Non Dangereux (DND).....	23
III.3. Les déchets agricoles.....	23
III.3.1. Composition chimique	23
III.3.2. Aspect environnemental	24
III.4. Les biosorbants.....	24
III.5. Utilisations des déchets agricoles comme adsorbants pour l'élimination des polluants.....	25

Parte expérimentale

Chapitre I : Matériel et méthodes utilisés

I.1. Introduction.....	28
I.2. Matériel et produits chimiques utilisés	28
I.2.1. Matériel.....	28
I.2.2. Produits chimiques	29
I.3. Préparation de l'adsorbant.....	29
I.3.1. Préparation	29
I.4. Caractéristiques de l'adsorbant Rouge azucryl (RA)	29
I.4.1. Méthode d'analyse des solutions de colorants (RA)	30
I.4.1.1. Spectrophotométrie UV-Visible	30
I.5. Préparation des solutions étalons	31
Conclusion	32
Références bibliographiques	

Introduction

Introduction générale

L'eau est un élément indispensable à l'existence. Son rôle est fondamentale pour le développement économique de la civilisation humaine vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture.

Ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eaux usagées contenant un certain nombre de polluants dont les colorants [1]. Ces derniers sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que : les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Ils ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement ; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader [2]. Une fois dissous dans l'eau, ils sont difficiles à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradés [3,4]. Ils constituent des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. Il est donc nécessaire de limiter le plus possible la présence de ces polluants dans l'environnement. En mettant en place des procédés de traitement adaptés, Il existe plusieurs méthodes : Physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tels que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption etc... [5].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants, c'est une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [6]. Le principe de cette méthode est de piéger le polluant par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe plusieurs matériaux solides (argiles, zéolithes, résidus agricoles, charbon actif,...) qui peuvent être utilisés dans les procédés de traitement.

De nombreuses études se focalisent sur l'utilisation de certains adsorbants à partir de déchets naturels tel que : écorces d'orange et de banane [7], graines de figes de barbarie, écorces de grenades et les feuilles d'eucalyptus [8], les noyaux d'abricot, les noyaux de cerise, les pépins de raisin, les coquilles de noix, les coquilles d'amande, coques d'avoine, les tiges de maïs et les coques d'arachide....etc. Ces adsorbants sont des matériaux naturels disponibles en grandes quantités et moins chers.

Dans le présent travail, nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant organique basique : le Rouge Azucryl (RA) par des déchets agricoles (BMCFP).

Nous avons fait une synthèse bibliographique sur l'utilisation des déchets agricoles dans l'élimination des polluants organiques et inorganiques, en plus de l'introduction et de la conclusion, le manuscrit est structuré en deux parties:

- **Partie théorique** : On y trouve une synthèse bibliographique, organisée autour de trois chapitres :
 - Le premier traite de la théorie de l'adsorption ;
 - Dans le second chapitre-nous donnerons les généralités sur les colorants ;
 - Le troisième chapitre est consacré à l'utilisation des déchets agricoles comme adsorbants dans l'élimination des polluants organiques et inorganiques.
- **Partie expérimentale** : Dans cette partie nous allons présenter le matériel et les produits chimiques utilisés ainsi que le mode opératoire appliqué pour la préparation des solutions étalons de colorant ainsi que de l'adsorbant.

Partie théorique

Chapitre I

Théorie de l'adsorption

I.1. Historique

En 1881, Kayser introduit la notion « d'adsorption » pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces “libres” (externe et interne) et la différencier de l'absorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur masse [6,9]. Un phénomène déjà constaté par Fontana et Scheel en 1777 [10]. Le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de la désorption [11].

I.2. Définition

C'est un phénomène physico-chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux appelé adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelée adsorbant [12]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [13]. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique.

I.3. Types d'adsorption

L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [14,15].

I.3.1. Adsorption physique ou physisorption

Elle résulte des forces d'interactions de nature physique, comme les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène [16]. Dans ce processus les molécules de l'adsorbat se fixent sur l'interface du solide et se déplacent librement. L'adsorption physique est rapide et est généralement limitée par la diffusion. Elle est aussi réversible et peu spécifique. Elle se produit à de basses températures, et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible [17]. Elle peut se faire en monocouche ou en multicouches [18].

I.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte d'interactions chimiques entre le solide et l'adsorbat, ces derniers sont liés entre eux par des liaisons covalentes ou ioniques. Les molécules de l'adsorbat sont liées directement à l'adsorbant [19]. C'est un processus irréversible et lent, et il se produit à des hautes températures [20,21]. Elle met en jeu des énergies d'adsorption considérablement plus élevées que celles de l'adsorption physique. Elle est aussi uniquement mono- moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et le solide, ne permet pas la formation de couches multimoléculaires. La figure 1, représente les deux types d'adsorption.

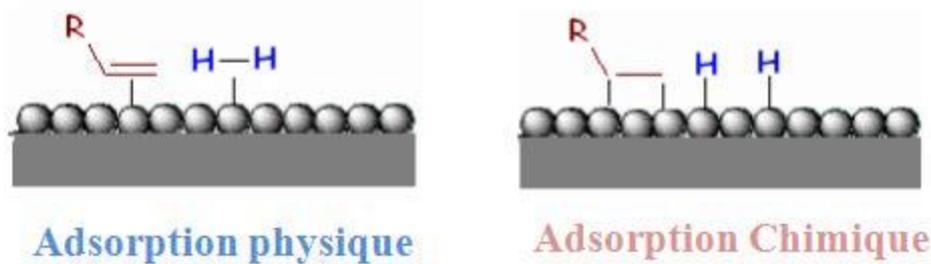


Figure 1: Les deux types d'adsorption (physique et chimique).

Les critères qui permettent de différencier l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont rassemblés dans le tableau 1 [22].

Tableau 1 : Différences entre adsorption chimique et adsorption physique.

	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 (multicouche)
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de 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 à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

I.4. Applications de l'adsorption

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [23].

I.5. Mécanisme d'adsorption

La cinétique 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, de calculer les coefficients de transfert de matière et de diffusion. La figure 2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [24]. 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:

- ✓ 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.

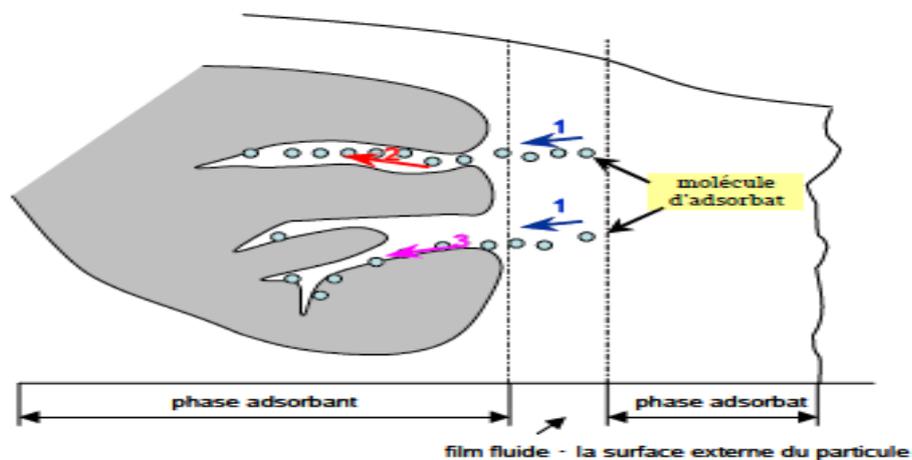


Figure 2: Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant [24].

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

I.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de nombreux facteurs qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de rétention d'un soluté sur un adsorbant [25,26].

➤ Paramètres liés à l'adsorbant

- La Surface spécifique ;
- La densité et la nature des groupements fonctionnels qui se trouvent à sa surface ;
- La distribution de la taille des pores ;
- Le taux de cendres.

➤ Paramètres liés à la nature de l'adsorbat

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

➤ Les conditions opératoires

- La concentration en adsorbant et en adsorbat ;
- La température de la solution;
- La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges) ;
- Le pH du milieu ;
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ;
- La vitesse d'agitation.

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

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [27]. Elle fournit des informations sur, l'affinité, l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption. Elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouches, interactions latérales entre molécules ou non [28].

I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

Dans la littérature, 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 Giles et Coll [29]. Les classifications des isothermes les plus connues sont :

I.7.1.1. Classification de Giles

Selon Giles, les isothermes d'adsorption ont été divisées en quatre classes principales: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité), et **C** (Partition constante), (comportant chacune cinq sous-groupes) [30], basées sur la forme de la partie initiale de la courbe (figure 3) [31].

❖ Isothermes de type S (Sigmoide)

Les courbes de cette classe sont généralement obtenues lorsque les molécules de soluté (adsorbat) ne se fixent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. A cause de l'attraction latérale, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [32,33].

❖ Isothermes de type L (Langmuir)

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale [34]. Ces isothermes, dites «Langmuir», sont les plus fréquentes [35].

❖ Isothermes de type H

Les isothermes de classe H décrivent une interaction forte entre l'adsorbat et l'adsorbant et représentent un cas extrême de la classe L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter le cas où le composé possède une grande affinité pour la phase solide [34]. À très faibles concentrations les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines séparées par des régions amorphes poreuses et encore pour des solutés adsorbés sous forme de micelles [36].

❖ Isothermes de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent 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. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [37].

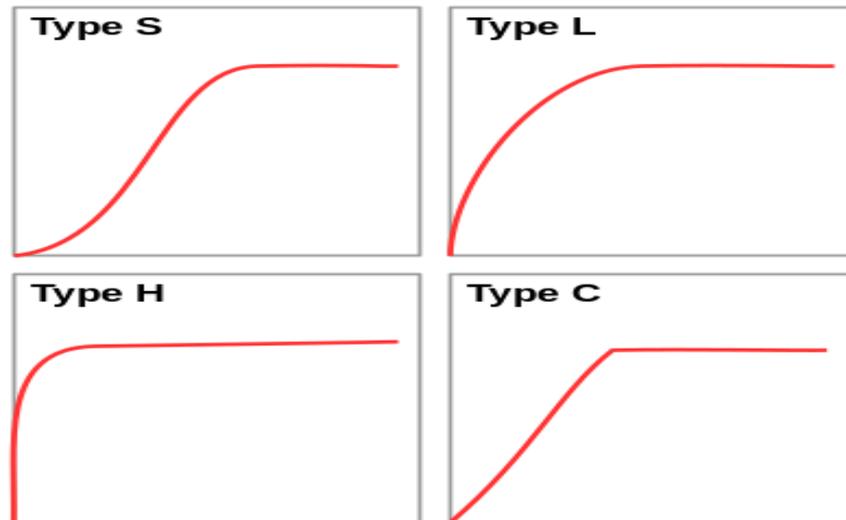


Figure 3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.

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

Selon la classification de l'I.U.P.A.C, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées selon six types (Figure 4).

Type I

Il est généralement obtenu avec des adsorbants dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette isotherme se rencontre aussi bien en physisorption qu'en chimisorption, elle est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25Å. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents.

Type II

L'isotherme de type II, est observée dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important de diamètre supérieur à 500Å. 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 les molécules d'adsorbat comparées aux interactions entre les molécules d'adsorbat et celles de l'adsorbant.

Type III

Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couche polymoléculaire dès le début de l'adsorption et avant la saturation de la monocouche. 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. Il 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 du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées, La seconde couche ne commence à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

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

Il correspond à des isothermes à paliers obtenue sur des surfaces très homogènes. Les couches successives adsorbées se forment les unes après les autres.

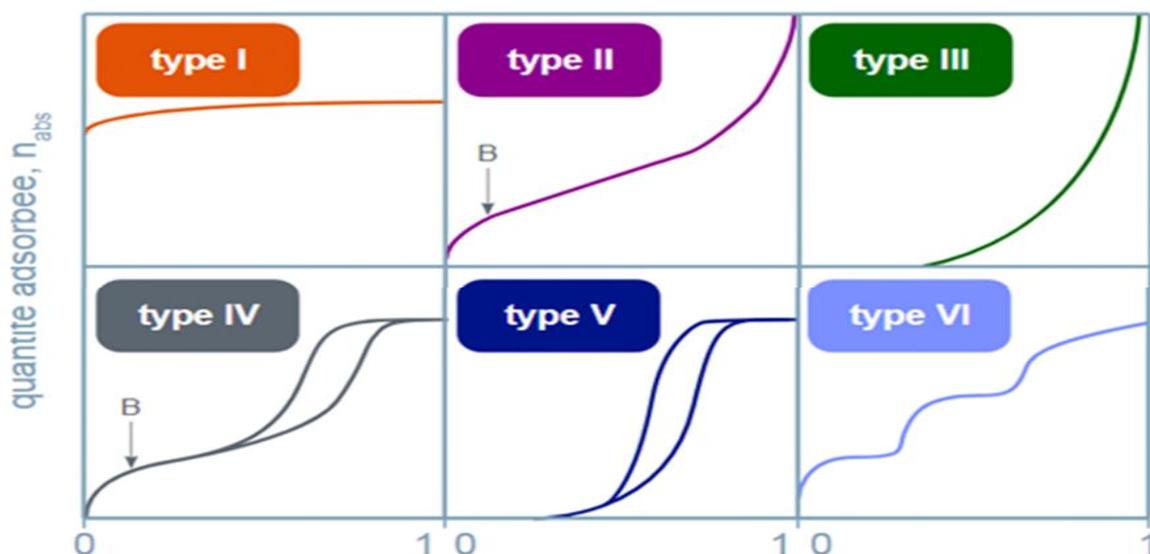


Figure 4 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C.

I.8. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

Dans la littérature un grand nombre de modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes du processus d'adsorption. Les modèles les plus utilisés sont ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin, car leurs expressions mathématiques sont simples et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas [38, 39].

I.8.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir a été proposé en 1918 [40]. Ce initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, il s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés d'adsorption ;
- Seule une couche monomoléculaire 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) :

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

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 mono-moléculaire 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 permettent 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 [41] 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 : ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

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

Ce modèle semi-empirique. Il est basé sur l'hypothèse d'une surface hétérogène de l'adsorbant avec formation de plus d'une couche sur la surface. Il est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée dans l'équation (4) [42].

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

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 de Freundlich peut être représentée sous une forme linéaire comme suit [42] :

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

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 [43] :

- $1/n = 1$: 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 [44] 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

L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement. Cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation (6) :

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

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

L'étude de la cinétique d'adsorption repose sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide en fonction du temps et elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'une substance sur un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dont les trois plus fréquents sont les modèles du pseudo-premier et du second ordre, le modèle cinétique de Weber et Morris basé sur la diffusion etc.

I.9.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo premier ordre, dite équation de Lagergren (1898) [45], décrit l'adsorption dans un système solide-liquide [46]. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e), et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [47]. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ce système peut être décrit par l'équation (8) [45]:

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

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 à l'instant t est obtenue à partir de l'équation (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 du premier ordre K_1 .

I.9.2. Modèle cinétique de pseudo- second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation (11) [48] :

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

Où :

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

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

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

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 représentés 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

Le modèle de diffusion intra-particulaire permet de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans la cinétique d'adsorption. Il est défini par l'équation suivante (15) de Weber et Morris [49] :

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

Où :

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

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

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

Si le graphe $q_t = f(\sqrt{t})$ est une droite qui passe par l'origine, alors le processus d'adsorption est contrôlé uniquement par la diffusion intra-particulaire. Sinon, au moins deux ou plusieurs mécanismes sont impliqués dans le processus d'adsorption.

I.10. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption sont les variations de : l'entropie (ΔS), enthalpie (ΔH) et l'enthalpie libre (ΔG). D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [50]. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

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) [51] :

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

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).

Ce 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

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

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 [52].

Chapitre II

Généralités sur les colorants

II.1. Historique

Les colorants sont beaucoup utilisés dans notre vie. Ils sont connus depuis la préhistoire où ils sont naturels d'origine animale ou végétale et même extraits de minerais, jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base de minerais [53]. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui a été suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Leur production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 (pas de données récentes sur la production actuelle). La consommation des produits chimiques auxiliaires atteint 1622 t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 11418 m³/jour et celui du lavage du jean, 10029 m³/jour [54].

II.2. Définition

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support en s'y fixant. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, Les matières colorantes sont un assemblage de groupements chromophores, auxochromes (tableau 2) et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques anthracène, pérylène...) [55].

Tableau 2: Les groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [56].

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 classifications des colorants synthétiques les plus couramment rencontrées sont basées sur leur structure chimique et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières Plastiques,...etc). Il existe deux types de classifications: chimique et tinctoriale.

La classification chimique repose sur la nature du groupement chromophore et la tinctoriale sur la nature du groupement auxochrome ou bien les méthodes d'application [57,58]. Les deux types de classification sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3: Classification des colorants

Classification chimique	Classification tinctoriale
Azoïques	Acides ou anioniques
Anthraquinoniques	Basiques ou cationiques
Indigoïdes	Développés ou azoïques insolubles
Xanthènes	De cuve
Phtalocyanines	Réactifs
Nitrés et Nitrosés	Directs
	A mordants
	Dispersés

II.4. Domaines d'application

Les colorants ont toujours un rôle très important dans notre vie quotidienne soit dans l'industrie, la chimie, en biologie,...etc. Leurs plus grands domaines d'application sont :

- L'industrie textile ;
- L'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ;
- L'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- L'industrie des cosmétiques ;
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

II.5. Toxicité

Les colorants sont des composés biodégradables par les microorganismes ils sont toxiques et nocifs pour l'homme et les animaux.

II.5.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont montré que les colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatoses eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes [59]. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [60].

II.5.2. Impact environnemental des effluents textiles

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. La charge de pollution (en colorants) produite par les activités de l'industrie textile posent un problème pour l'environnement même à très faible concentration, inférieure à 1 mg/ L car ces polluants sont la plus part du temps toxiques, non biodégradables et résistent au traitement physico-chimique classique [57,61]. Le problème majeur réside dans la quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels qui sont rejetés ensuite sous forme d'effluents aqueux qui est une source de pollution dramatique pour l'environnement [62].

II .5.2.1. Les dangers évidents**Eutrophisation**

L'eutrophisation des milieux aquatiques est provoquée par l'augmentation de la concentration en nitrates et phosphates. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques et altérer la production d'eau potable [63].

Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu aqueux via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [64].

Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs et colorations anormales, qui rendent l'eau impropre à la consommation [65].

II.5.2.2. Les dangers à long terme

La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle [66]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique.

Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation [67].

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 plus élevées en substances toxiques [3].

II.6. Procédés d'élimination des colorants

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...etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide, suivi d'une dépollution par différentes Technologies [68]. Dans le tableau 4, sont rassemblées les différentes technologies de dépollution des effluents textiles.

Tableau 4 : Comparaison des technologies de dépollution [68].

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 boue
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

Chapitre III

Utilisation des déchets agricoles comme adsorbants pour l'élimination des polluants

III.1. Définition d'un déchet

Un déchet est défini comme « toute substance ou tout objet, ou plus généralement tout bien meuble, dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire » [69], Et définit aussi comme- tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation. Et plus généralement toute substance, ou produit et tout bien meuble dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer [70].

III.2. Classification des déchets

Les déchets peuvent être divisés en trois grandes classes [71] :

- Spéciaux y compris les déchets spéciaux dangereux ;
- Ménagers et assimilés;
- Inertes.

III.2.1. En fonction de leur origine

- Les déchets des collectivités locales;
- Les déchets des ménages;
- Les déchets industriels;
- Les déchets hospitaliers, déchets d'activité de soins ou déchets infectieux ;
- Les déchets agricoles [72].

III.2.2. En fonction de leur nature physico-chimique

III.2.2.1. Classification à l'état physique

Il existe trois types de déchets : Solides, liquides et gazeux [73].

- **Déchets solides** : Ce sont les ordures ménagères (OM), les déchets de métaux, les déchets inertes (cendres, scories, laitiers,... etc.), déchets de caoutchouc, plastiques, bois et de paille. Boues de stations d'épuration des eaux urbaines ou industrielles, et les boues d'origine diverses (hydrocarbures, de peintures, de traitement de surfaces...)
- **Déchets liquides ou pâteux**: Goudrons, huiles usagées, solutions résiduaire divers...etc.
- **Déchets gazeux**: Le biogaz des décharges (méthane), les gaz à effet de serre (dioxyde de carbone,... etc.).

III.2.2.2. Classification à l'état chimique

On distingue différents types de déchets : basiques, acides, organiques et minéraux [73].

- Basiques: liqueurs ammoniacales, et chaux résiduaire ;
- Acides : acides divers (HCl, H₂SO₄, HNO₃, acides organiques...etc.) ;

- Organiques: solvants usés, huiles usagées, boues d'hydrocarbures, liqueurs résiduelles phénols,... etc.
- Minéraux: déchets de silicates (schiste, verre, cendres de centrales thermiques...etc.), déchets de calcaire (marbre, carbonate de calcium, résiduelles de sucreries).

III.2.3. En fonction de leur toxicité

III.2.3.1. Déchets Dangereux (DD)

Anciennement appelés déchets spéciaux industriels parce que 90% de ces déchets sont générés par les industriels pour la fabrication de produits chimiques. Ils sont spécifiques de l'activité qui les génère, ils contiennent des substances polluantes potentiellement très toxiques, ce qui impose un mode de stockage en décharges spécialisées.

III.2.3.2. Déchets Inertes (DI)

Ce sont des déchets qui ne subissent aucune modification physique, chimique ou biologique. Ils ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas d'autres matières avec lesquelles ils entrent en contact, d'une manière susceptible d'entraîner une pollution de l'environnement ou de nuire à la santé humaine. Ce sont toujours des matières minérales. Par leur nature, les déchets inertes sont donc pour la plus part assimilables au substrat naturel. Ils proviennent principalement des chantiers du bâtiment et des travaux publics et de certains secteurs industriels [73].

III.2.3.3. Déchets Non Dangereux (DND)

Anciennement appelés déchets industriels banals, ils regroupent les déchets non inertes et non dangereux et qui ne présentent aucune des caractéristiques relatives à la dangerosité (toxique, explosif, corrosif,). Ils sont aussi appelés déchets assimilés aux déchets ménagers qui sont les déchets produits par les ménages, les commerçants, les artisans, et même les entreprises, industries et activités de service quand ils ne présentent pas de caractère dangereux ou polluant.

III.3. Les déchets agricoles

Les déchets agricoles correspondent aux déchets d'élevage, des cultures et de l'industrie agroalimentaire [74], constitués de déchets organiques (résidus de récolte, déjections animales) et de déchets dangereux (produits phytosanitaires non utilisés, emballages vides ayant contenu des produits phytosanitaires [75].

III.3.1. Composition chimique

Les déchets agricoles sont essentiellement composés de matières organiques issues de la photosynthèse. Le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont les quatre éléments

principaux des composés organiques. Dans les matières organiques d'origine végétale, ils sont présents sous forme de polymères naturels comme la cellulose, l'hémicellulose, les lignines, etc. en tant que constituants principaux et peuvent également inclure d'autres groupes fonctionnels polaires de la lignine, qui comprennent des alcools, des aldéhydes, des cétones, des groupes carboxyliques, phénoliques et éther. Ces groupes ont la capacité de se lier aux polluants aquatiques grâce à différents mécanismes de liaison. 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 [76].

III.3.2. Aspect environnemental

Les déchets agricoles sont riches en matières organiques et leurs rejets peuvent favoriser l'eutrophisation des cours d'eaux. Les déchets d'élevage, contiennent des quantités importantes d'azote et de phosphore, qui peuvent contaminer les nappes phréatiques par l'eau de drainage. De plus, ils peuvent aussi dégrader la qualité de l'eau en augmentant sa teneur en COT, DCO et DBO.

Le sol peut aussi être contaminé par la présence de certains métaux lourds dans les déchets agricoles suite à l'emploi de composés organo-métalliques comme les pesticides, les insecticides, etc. Enfin, les odeurs nauséabondes constituent un problème pour les habitants proches de ces sources de déchets [77].

III.4. 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 : écorces de pin, d'agrumes (citron, orange, pamplemousse..), pelures de bananes...etc, ou des déchets d'animaux comme la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures, les champignons, les mousses [78]. La biosorption est le terme général utilisé pour la propriété que possèdent certaines biomasses (bactéries, algues, champignons...) à fixer les ions métalliques (Pb, Cr, Cu, Ni,...) des composés organiques ou inorganiques et des radionucléides (uranium, thorium,...) à la surface [79].

Les biosorbants sont des squelettes organiques constitués de polysaccharides de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans

la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. l'utilisation des biosorbants en tant que matériau, vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé [7].

III.5. Utilisations des déchets agricoles comme adsorbants pour l'élimination des polluants

Les déchets agricoles sont renouvelables, disponibles en grandes quantités et moins chers que d'autres matériaux utilisés comme adsorbants car ils sont généralement utilisés sans ou avec un minimum de traitement (lavage, séchage, broyage) et réduisent ainsi les coûts de production en utilisant une matière première bon marché et en éliminant les coûts énergétiques associés au traitement thermique [80]. Par conséquent, dans la présente étude nous nous intéressons à l'utilisation des déchets agricoles comme adsorbants pour l'élimination de divers polluants (métaux, colorants, composés phénoliques, anions inorganiques, radionucléides, etc.) de l'eau.

Des déchets solides agricoles provenant de ressources bon marché et facilement disponibles telles que les graines de papaye, les déchets d'herbe, les écorces de pomelo (*Citrus grandis*), les feuilles de goyave, le gulmohar (*Delonix regia*) poudre de feuille de plante, écorce de jacquier, déchets de banane, fibres de palmiste, paille de riz, écorces de fèves, coquille de graines de caoutchouc, coque de graines de ricin, coques de graines de citrouille, tiges d'ananas, coques d'arachide déshydratée, coques de noix de coco, coques de café, *Parthenium hysterophorus*, pelures d'ail, feuilles de phénix, coquilles de noisettes moulues, déchets de noix de coco, coques d'arachide, fibres de *Luffa cylindrica*, déchets de la passion, déchet de jute, paillettes de céréales, écorces d'orange, coquilles de blé, paille de blé, poudre de feuilles de nem (*Azadirachta indica*) [81] ont également été utilisées avec succès pour l'élimination des colorants des eaux usées.

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

➤ Peaux de pomelo

Les peaux de pomelo activées au chlorure de zinc ($ZnCl_2$) ont été utilisées comme biosorbant pour l'élimination des ions Pb^{2+} des eaux usées. Les résultats ont montré que le taux d'élimination maximal (90%) a été atteint pour un pH des eaux usées de 5.3 à 6.5, pour des concentrations initiales en peaux de pomelo et Pb^{2+} , respectivement égales à 10g/L et 100mg/L, à une température de 30°C et un temps d'équilibre de 90 minutes [82].

Les peaux de pomelo ont également été utilisées comme adsorbant pour éliminer le bleu de méthylène. Les résultats ont montré que la quantité maximale de colorant adsorbé (133mg/g) a

pH 8 pour des concentration en peau de pomelo et en bleu de méthylène respectivement égales à 4g/L et 140mg/L et à une température de 30°C [83] .

➤ **Moelle de coco**

Namasivayam et col. [84] se sont intéressé, à l'élimination de deux colorants, la rhodamine B et le violet acide, par un déchet agricole (la moelle de coco) séchée, tamisée et carbonisée à 700°C. Il ressort de leurs résultats que : dans le cas de la rhodamine B les temps d'équilibre 5, 7, 10 et 10 minutes sont atteints pour des concentrations en colorant respectivement égales à 10, 20, 30 et 40mg/L.

Pour le violet acide le temps d'équilibre est atteint en 40 minutes pour toutes les concentrations. Bien que la moelle de coco soit disponible, les faibles capacités d'adsorption respectivement de 2.56 et 8.06 mg/g, pour la rhodamine B et le violet acide, en fait un mauvais adsorbant pour ces deux colorants.

➤ **Peaux de durian**

Hameed et Hakimi [85] ont utilisé la peau de durian (DP) comme adsorbant pour l'élimination d'un colorant acide (le vert acide 25). Les expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes : la concentration en colorant varie de 50 à 500mg/L, le pH de 2 à 10 et la température de 30 à 50 °C. Les isothermes d'équilibre ont été analysées par les modèles de Langmuir et Freundlich. Les données d'équilibre ont été mieux représentées par le modèle isotherme de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption monocouche de 63.29 mg /g à 30 ° C. Les analyses cinétiques ont été menées à l'aide de modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et intra particulaire. Il a été constaté que la cinétique d'adsorption d'AG25 sur DP obéissait à une cinétique de sorption de pseudo-second ordre.

➤ **Pelures d'ail**

Les pelures d'ail, un déchet agricole et facilement disponible, pourrait être une alternative aux procédés de traitement des eaux usées.

L'étude d'optimisation de l'adsorption du phénol sur les pelures d'ail a également été menée par Muthamilselvi et al [86]. Les conditions optimales pour l'élimination maximale du phénol d'une solution aqueuse de 50 mg/L sont de: pH 2, concentration de l'adsorbant (2.1g/L), temps de contact 7h et vitesse d'agitation 135 rpm. Les résultats de l'étude ont démontré qu'une élimination du phénol à plus de 80% était possible dans les conditions optimales susmentionnées. La capacité d'adsorption maximale et de 14.49mg/g (déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir).

L'étude d'optimisation de l'adsorption du bleu de méthylène sur les pelures d'ail a également été menée par hameed et al [87]. Sous certaines conditions expérimentales : pH 12, temps d'équilibre expérimental 3.5h, concentration initiale en colorant 200mg/L, et a une température de 50°C, la capacité d'adsorption était de 142.8 mg/g.

➤ **Feuilles de *Psidium guajava* (Goyavier)**

Ponnusami et al. [88], ont utilisé la poudre de feuille de goyave pour l'adsorption du bleu de méthylène. Le taux d'élimination maximal (80.7%) est atteint dans Les conditions les conditions suivantes : taille des particules (100-150) μm , masse de l'adsorbant 2g, temps d'équilibre expérimental 0.33 h, et à pH 8.

➤ **Déchets de blé**

Sulak et al. [89] se sont intéressés aux déchets de blé pour éliminer le jaune Astrazon 7GL d'une solution aqueuse. Ils ont remarqué que la capacité d'adsorption est peu affectée (13.90-15.28 mg/g) par une variation de pH comprise entre 4 et 10, alors que pour des concentrations initiales allant de 50 à 100 mg/l, la capacité de fixation augmente de 4.12 à 18.04 mg/g.

➤ **Peaux de fruits la passion jaune**

Dans l'étude de Flavio et al [90], une poudre d'un déchet solide qui est la peau des fruits de passion jaune a été utilisée pour élimination du bleu de méthylène. Sous certaines conditions expérimentales : pH 7 et 10, temps de contact de 50 h, l'adsorption maximale était 0.0068 mmol/g à pH 9 et à 25°C.

Partie expérimentale

Chapitre I

Matériel et méthodes utilisés

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons d'expliquer les méthodologies employées pour la préparation de l'adsorbant utilisé : Les Ecorces de Fruits (BMCFP). Nous décrirons ensuite le mode de préparation des solutions étalons de Rouge Azucryl, les techniques de mesure et d'analyse.

I.2. Matériel et produits chimiques utilisés

I.2.1. Matériel

Pour nos expériences, nous avons utilisé le matériel et les produits chimiques suivants :

- **Hachoir** : De marque Cobra electronic pour broyer les écorces de fruits.
- **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 Rouge Azucryl (RA), 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 pH 4, 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 des solutions, ont été réalisées sur une plaque chauffante de marque SI Analytics GmbH.
- **Chauffe ballon** : L'activation chimique de notre adsorbant a été réalisée dans une chauffe ballon de marque HEATING MANTLE.
- **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.

I.2.2. Produits chimiques

Nous donnons dans le tableau 5, quelques caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Tableau 5 : 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
Hydroxyde de potassium	KOH	56.11	85-100.5	SIGMA-ALDRICH

I.3. Préparation de l'adsorbant

I.3.1. Préparation

La matière première est lavée avec de l'eau de robinet puis avec l'eau distillée plusieurs fois, jusqu'à que la couleur disparaisse complètement, puis séchée à l'étuve pendant 24 heures à 80°C. Nous avons ensuite procédé au broyage et après au tamisage en utilisant des tamis de différentes dimensions. Une masse de 5g de la fraction (<1.4 mm) est traitée avec 125mL d'une solution de KOH (0,1M) pendant 1 heure à reflux à une température de 80°C, puis lavée à l'eau distillée plusieurs fois. L'adsorbant est ensuite stocké dans des flocons hermétiquement fermés.

I.4. Caractéristiques de l'adsorbat Rouge Azucryl (RA)

L'adsorbat utilisé est un colorant textile basique le Rouge Azucryl (RA). Il nous a été fourni par l'entreprise textile ALCOVEL d'Akbou (Algérie), dont la formule développée est représentée sur la figure 5 et les principales propriétés sont résumées dans le tableau 6.

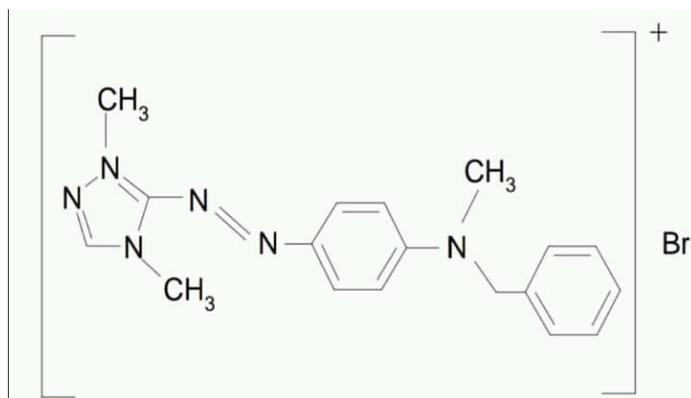


Figure 5 : Formule développée du Rouge Azucryl.

Tableau 6 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Azucryl.

Nom Usuel	Formule brute	Type	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau	λ_{\max} (nm)	Firme
Rouge Azucryl (RA)	$C_{18}H_{21}BrN_6$	Basique	401.3	Elevée	532	Azucryl

I.4.1. Méthode d'analyse des solutions de colorant (RA)

I.4.1.1. Spectrophotométrie UV-Visible

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

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

Où:

A : l'absorbance (sans unité) ;

I_0 : Intensité du rayon incident;

I : Intensité du rayon transmis ;

I_0/I : transmittance de la solution ;

ϵ : Est le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en solution (L/mol.cm);

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/L) ;

T : Transmittance.

I.5. Préparation des solutions étalons

Les solutions étalons de concentration en RA variant de 1 à 10 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 analysée à la longueur d'onde λ égale à 532 nm correspondant au maximum d'absorption du Rouge Azucryl. La figure 6 représente les courbes d'étalonnage à différents pH.

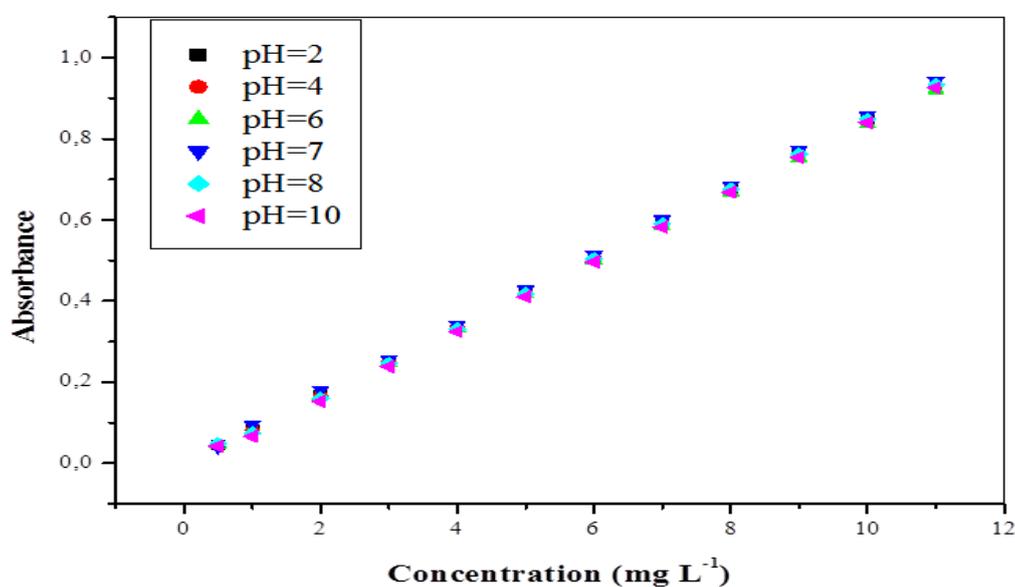


Figure 6 : Courbes d'étalonnage de RA à différents PH.

Conclusion

Conclusion

Les colorants présents dans les rejets de l'industrie textile présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur faible biodégradabilité et de leur toxicité. Nous avons réalisé une étude bibliographique sur l'élimination des polluants organiques et inorganiques par des déchets agricoles. Cette étude à un double objectif :

- ✓ Valoriser les déchets agricoles en les utilisant comme adsorbants vu qu'ils sont disponibles, biodégradables et peu coûteux ;
- ✓ L'élimination des colorants de l'eau car ils ont une structure moléculaire complexe, ce qui les rend stables, certains d'entre eux peuvent se dégrader pour donner des produits cancérigènes et toxiques.

Notre recherche nous a permis de faire la conclusion suivante :

Les déchets agricoles sont de bons adsorbants pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques.

**Références
bibliographiques**

- [1] V.K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [2] Batzias, F. A. et D. K. Sidoras, Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *Bioresource Technology* 98 (2007) 1208-1217.
- [3] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [4] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats, U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 35 (2005) 219–238.
- [5] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju, Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents, *J. Env. Chem. Eng.*, 1 (2013) 629- 641.
- [6] E.Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles, Etude de l'adsorption de colorants anioniques, 10 (2011) 27.
- [7] A.Khalfaoui, étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : Application aux peaux d'orange et de banane, thèse de Doctorat Université Mentouri Constantine (2012).
- [8] S. AZIRI, Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse. Thèse de Doctorat Université M. Mammeri Tizi-Ouzou (2018).
- [9] S. E. Chitour, physico Chimie des Surfaces, 1^{ère} Ed. Opu (1992).
- [10] M. A. Ronaldo, R. Malherb, Adsorption and diffusion in nanoporous materials, Taylor and Francis Group. CRC Press (2007).
- [11] I. Gaballah, G. Kilbertus, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *J. Geochemisry Exploration.* 62 (1998) 241-286.
- [12] Y. J. M.Montgomery, Consulting Engineers, Inc. *Water Treatment Principles and Design*, (1985) 0-2.
- [13] J.R.WEBER, J. Walter, MC.Ginley, M. Paul, et L.E. KATZ, Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water research*, 25 (1991) 499-528.
- [14] P. W. Atkins, Physical chemistry, 5th Ed, Oxford University Press, Oxford, 6 (1994)223.

- [15] 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 de l'Université de Toulouse (2007).
- [16] C. Feller, M. Brossard, Y. Chen, E. R. Landa, J. Trichet, Selected pioneering works on humus in soils and sediments during the 20th century: a retrospective look from the International Humic Substances Society view. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 35 (2010) 903-912.
- [17] S. Colombani-Bosinco, Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption-réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour (1997).
- [18] M. Chenine, Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2012).
- [19] R. Calvet, M.T., J.C. Arvieu, Ann., Agron 31 (1980) 385-427.
- [20] M. Mekaoui, Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation du (TBM) dans le sol et l'eau (2001).
- [21] P. Srivastava, R. Chaturvedi, In vitro androgenesis in tree species: an update and prospect for further research. *Biotechnology Advances*, 26 (2008) 482-491.
- [22] I. I. Salam, T. J. Bandoz, Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon, *J. Colloid. Interface. Sci*, 264 (2005) 37-312.
- [23] F. Choumane, Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse de Doctorat Université A.B.Belkaid Tlemcen (2000).
- [24] C. Manole Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique, Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).
- [25] A. Talidi, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée, Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat (2006).
- [26] M.Bagane, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Ann. Chim. Paris*, 25 (2000) 615-625.
- [27] Peng Luo, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong, Junfang Liu, Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes, *Water Research*, 44 (2010) 1489-1497.

- [28] M.Quin Jiang, Q. P. Wang, X.Yingjin, Z.L.Chen, Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Hazardous Materials*, 170 (2009) 332-339.
- [29] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review, *Chemosphere*, 58 (2005) 1049-1070.
- [30] C.H. Giles, Smith, D, Huitson, A, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J. Colloid. Int. Sci*, 47 (1974) 755-765.
- [31] C.H. Giles, T.H. Macewan, D. Smith, A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of Chemical Society, Part XI* (1960) 3973-3993.
- [32] C. Cavalier, M. Gibert, L. Vivien P. Lamblin, Détermination des phénols dans les effluents aqueux, *Revue des Sciences de l'Eau*, 3 (1984) 19-28.
- [33] G. Limousin, J.P. Gudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa, Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, *Appl. Geochem*, 22 (2007) 249-275.
- [34] M.E.Ossman, M.Abdel fatah, N.Taha, Fe(III) removal by activated carbon produced from Egyptian rice straw by chemical activation, *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 3159-3168.
- [35] H.A. Al.Aoh, R. Yahya, J.Maah, M. Radzi Bin Abas, Adsorption of methylene blue on activated carbon fiber prepared from coconut husk: isotherm, kinetics and thermodynamics studies , *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 6720-6732.
- [36] P. Ribereau-Gavon, *Les composés phénoliques des végétaux*, Edition Dunod, Paris 9 (1968) 254.
- [37] Z. Belala, M. Jeguirim, M. Belhachemi, F. Addoun , G. Trouvé, Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination*, 271 (2011) 80–87.
- [38] B. Serpaud, M. Al-Shukry ,M Casteigneau , G.Matejka, Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment, *Revue des sciences de l'eau*, 7 (1994) 343-365
- [39] M. D. LeVan, Adsorption calculations and modeling by Chi Tien. *Chemical Engineering Education*, 30 2(1996) 71-271.
- [40] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J.Americ.Chem. Soc*, 40 (1918) 1361–1403.

- [41] B.H. Hameed, A. Rahman, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass materials, *J. Hazard. Mater.*, 160 (2008) 576-581.
- [42] M.O.S.O. Kandou, Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie- étude en laboratoire du comportement de deux pesticides, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2004).
- [43] R.E. Treybal, Mass transfert operation, McGraw-Hill Book Company, Third Edition (1981).
- [44] C.E. Chitour, Physico-Chimie des surfaces, 2ème Edition OPU (2004) 490.
- [45] V. Fierro, T. Fernandez, A. Celzard, Methodical study of the chemical activation of kraft lignin with KOH and NaOH, *Micropor. Mesopor. Mat.* 101 (2007) 419-431.
- [46] M.R. Lasheen, I.Y. El-Sherif, D.Y. Sabry, S.T. El-Wakeel et M.F. El-Shahat, Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes: equilibrium, isotherms, and kinetics, *Desalination and Water Treatment*, 53 (2015) 3521-3530.
- [47] N. Nait Merzoug, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, Mémoire de magister Université de Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras 2014.
- [48] A. Safa Özcan, Özer Gök, Adnan Özcan, Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxyquinoline-immobilized bentonite, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 499-509.
- [49] F. Edline, L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, Cebedoc SPRL, Liège (1992).
- [50] A. Ramesh, D.J Lee, J.W. Wong, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291 (2015) 588-592.
- [51] Y. Önal, C. Akmil. Baçar, ç. Sarici. Ozdemir, Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 194-203.
- [52] P. Delvaveau, *Les Actualités Pharmaceutiques*, Décembre 1994, n° 326.
- [53] M.R.Christie, *Color Chemistry, A Brief Historical Perspective*, RSC 2007
- [54] S. Hammami Et Al, Étude de la dégradation des colorants textiles par les procédés d'oxydation avancée, Application à la dépollution des rejets industriels, Thésés Doctorat, Université de Marre la vallée (2008).
- [55] E.A. Clarke, R. Anliker, *Organic Dyes and pigments*, in: *Anthropogenic Compounds*, Springer Berlin Heidelberg, (1980) 181-215.
- [56] L. Yao-Tung, C. Weng, F.Chen, Effectiveremoval of AB24 dyes by nano/micro-size zero-valent iron. *Separation and Purification Technology*, 64 (2008) 26-30.

- [57] Z. Elodie, Traitement des polluants organiques au milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France (2004).
- [58] N. Barka, Elimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr, Maroc (2008).
- [59] F.Ouadjenia, et al. Cinétique et modélisation de la capture de dioxyde de carbone et adsorption des métaux lourds et colorant par la vase de Chorfa, Thèse de doctorat, Université Djilalali Liabes Sidi Bel Abbes(2015).
- [60] H.S. Rosenkranz, G.Klopman, Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2 naphthol-based azo dyes, *Mutagenesis* 5 (1990) 137-140.
- [61] M.N. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants, Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle hôpital cochin (2004).
- [62] H. Zollinger, *Color Chemistry Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd Ed, VCH(1991).
- [63] E. M .Siedlecka, A. Więckowska, P .Stepnowski, Influence of inorganic ions on MTBE degradation by fenton's reagent, *J.Hazardous Materials* 147 (2007) 497-502.
- [64] S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, 6ème Ed, U.S.A. : Lewis publisher (1994).
- [65] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique (1999).
- [66] K. Kwasniewska, Biodegradation of crystal violet by oxidative red yeasts, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 34 (1985) 323-330.
- [67] IARC (International Agency for research on cancer), *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human*, Lyon, France (1982).
- [68] C. Bliefert, R. Perraud, *Chimie de l'environnement*, De Boeck, France, (2001).
- [69] T.A. Beaumais, E.Jacqz-Aigrain, Pharmacogenetic determinants of mercaptopurine disposition in children with acute lymphoblastic leukemia." *European journal of clinical pharmacology* 68 (2012) 1233-1242.
- [70] B.Demaci, *La gestion des déchets municipaux en Algérie: Analyse prospective et éléments d'efficacité*, Thèse de Doctorat(2012).
- [71] H. Trouzine, A. Asron, Problématique des pneumatiques usagés en Algérie, *Nature & Technology* 5 (2011) 28.
- [72] R. Moletta, *Le traitement des déchets*, Editions TEC&DOC (2009).

- [73] M. Murat, Valorisation des déchets et de sous-produits industriels. Ed, Masson Paris (1981).
- [74] Koller, Traitement des pollutions : Eau, Air, Déchets, Sols, Boues, Ed. Dunod, Paris, (2004).
- [75] S. Chow, S.E. Corder, R.W. Kennedy, L.J. Proter, H.E. Wahlgren, Properties and uses of bark, Proceeding of XVI IUFRO World Congress, Division V (1976) 125-135.
- [76] 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).
- [77] A. Abouzaid, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Diss. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc (2001).
- [78] O. Aoumia, Étude de la biosorption de certains colorants basiques, Thèse de Doctorat Université Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis (2013).
- [79] R. Desjardins, Traitement des eaux 2^{ème} Ed revue, Edition de l'école polytechnique de Montréal (1990).
- [80] A.S. Franca, M. Oliveira, M.E. Ferreira, Études de cinétique et d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène par le marc de café épuisé Dessalement, 249 (2009) 267-272.
- [81] K.A. Adegoke, O.S. Bello, Séquestration de colorant en utilisant des déchets agricoles comme adsorbants. Ressources en eau et industrie, 12 (2015) 8-24.
- [82] J.Y. Liu, G.H. Huang, J.Q. Deng, K. Liu, Y.B. Xie, Adsorbent prepared from waste pomelo peel and its adsorption of Pb²⁺ in wastewater, J. Ecol, Rural environ, 28 (2012) 187- 191.
- [83] S.X. Hou, Adsorption properties of pomelo peels against methylene blue in dye wastewater, Adv. Mater. Res, 634 (2013) 178-181.
- [84] C. Namasivayam, R. Radhika, S. Suba, Adsorption des colorants par un déchet solide agricole disponible localement : la moelle de coco waste manag, 21 (2001) 381-387.
- [85] B.H. Hameed, H. Hkimi, utilisation de la peau de durian (*Durio zibethinus* Murray) comme sorbant à faible coût pour l'élimination d'un colorant acide des solutions aqueuses, J. Biochem. Eng, 39 (2008) 338-343.
- [86] P. Muthamilselvi, R. Karthikeyan, B.S.M. Kumar, Adsorption of phenol onto garlic peel: optimization, kinetics, isotherm, and thermodynamic studies, Desalin. Water Treatment, 57 (2016) 2089-2103.

- [87] B.H. Hameed, J. M. Salman, A. L. Ahmad, adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 2089-2103.
- [88] V.Ponnusami, S.Vikram, S.N.Srivastava, Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 276-286.
- [89] M.T. Sulak, E. Dermirbas, M. Kobya, Removal of Astrazon yellow 7 GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran, *Biores Technology*, 98 (2006) 2590-2598.
- [90] A.P.Flavio, A.C.Mazocatto, G.Yoshikata, Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology*, 99 (2008) 3162–3165.

Résumé

Notre étude a un double objectif :

- La valorisation des déchets agricoles en se basant sur leurs propriétés d'adsorption ;
- L'élimination des colorants, des effluents des eaux de l'industrie textile car ils présentent un véritable danger pour l'homme et l'environnement en raison de leur non biodégradabilité et de leur toxicité.

Il ressort des résultats de notre étude bibliographique que les déchets agricoles sont de bons adsorbants pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques.

Mots-clés : Déchets agricoles, colorants, adsorption.

Abstract

Our study has a double objective:

- The valorization of agricultural wastes based on their adsorption properties;
- The elimination of dyes and effluents from the textile industry water because they present a real danger to man and the environment because of their non-biodegradability and toxicity.

The results of our literature review show that agricultural wastes are good adsorbents for the removal of organic and inorganic pollutants.

Keywords: Agricultural waste, dyes, adsorption.