



Mémoire de Master

Présenté par :

MERABET Sara

IZEBATENE Chahira

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

Spécialité : chimie des matériaux

Thème :

Elimination d'un colorant (Rouge Azucryl) par
un déchet agricole (Cactus)

Soutenu le : 18/09/2021

Devant le jury composé de :

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

2020-2021

✧ *Remerciements* ✧

Nous remercions Dieu tout puissant qui nous a donné le pouvoir, le courage et la patience pour l'élaboration de ce modeste travail.

Nous tenons à remercier notre promotrice, Mme **BENKHODJA-GRABA Zahra** pour l'aide qu'elle nous a offert ainsi que les conseils et les orientations.

Valeureux, pour le temps précieux qu'elle nous a consacré, pour son encouragement durant la réalisation de notre travail.

Nous tenons également à remercier vivement les membres de jury qui ont accepté d'évaluer notre travail.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

✧ *Dédicaces* ✧

Je dédie ce travail

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, celui qui s'est toujours sacrifié
pour me voir réussir, que dieu te garde pour nous **papa**.

A la lumière de mes jours, la prunelle de mes yeux, la source de mes efforts, ma
vie et mon bonheur ; **maman** que j'adore.

A mon très cher **frère Karim**. Je trouve de toi le conseil d'un frère et le soutien
d'un ami.

A mon cher fiancé **Abdelmoumen** Je ne saurais exprimer ma profonde
reconnaissance pour le soutien continu dont tu as toujours fait preuve, Tu m'as
toujours encouragé, incité à faire de mon mieux.

A mes beaux-parents et mes chers grands parents que j'aime énormément ;

A mes oncles et tantes ;

A mes chères amies ;

A mon binôme qui a partagé avec moi les moments les plus difficiles de ce
travail.

SARA.

✧ **Dédicaces** ✧

Je dédie ce travail

A mes chers parents qui m'ont poussée et motivée dans mes études, aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de combler.

A mes chers frères Amer, Fayçal, Rami, Aissa vous êtes ma force.

A toi ma chère sœur adorée ;

A mes chers grands parents que dieu les accueille dans son vaste paradis ;

A mes oncles et tantes ;

A mes chères cousines et cousins ;

A mes chères amies ;

A mon binôme qui a partagé avec moi les moments les plus difficiles de ce travail.

Chahira.

Liste des abréviations

A : Facteur d'Arrhenius.

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

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption (constante de Temkin).

RA : Rouge Azucryl

PCAC : Poudre de cactus.

DBO : Demande biochimique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

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

C : Concentration du soluté (mg.L^{-1}).

C_i : Concentration molaire du composé i (mol.L^{-1}) ;

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

C₀ : Concentration initiale du soluté en phase liquide (mg.L^{-1}).

C_e : Concentration en soluté adsorbé à l'équilibre (mg.L^{-1}).

E : Energie libre moyenne (J.mol^{-1}).

K₁ : Constante de vitesse de premier ordre

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

second ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

K_d : Constante d'équilibre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{t}^{1/2}$).

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

K_D : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$).

K_L : Constante de Langmuir (L.mg^{-1}).

K_T : Constante de Tempkin (L.mg^{-1}).

K_f : Coefficient de diffusion externe (cm.s^{-1}).

l : Epaisseur de la cuve (cm).

m : Masse du solide adsorbant (g).

n : Coefficient de

Freundlich. **pH** :

Potentiel

Hydrogéné. **pH_i**

:pH initial.

pH_f:pH final.

pH_{pzc} : pH au point zéro charge.

q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

q_{e (exp)} : Quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

q_{e (th)} : Quantité théorique adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption théorique (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).

R : Constante des gaz parfait (J.mol⁻¹.K⁻¹).

R² : Coefficient de corrélation.

R_L : Facteur de séparation.

T : Température absolue (K).

t : Temps (min).

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

V : Volume de la solution (L).

x : Quantité de soluté adsorbée (mg).

I/I₀ : Transmittance de la solution.

I₀ : Intensité du rayon incident.

I : Intensité du rayon transmis.

ε : Coefficient d'abondance (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

ΔH° : Variation de l'enthalpie standard (J.mol⁻¹).

ΔG° : Variation de l'énergie libre standard (J.mol⁻¹).

ΔS° : Variation de l'entropie standard (J.mol⁻¹. K⁻¹).

T : Transmittance.

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

ω : Vitesse d'agitation (trs/min).

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Différences entre adsorption chimique et adsorption physique 4

Tableau 2 : **Principaux** groupements chromophores et auxochromes 17

Tableau 3 : Comparaison des technologies de dépollution 21

Tableau 4 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés 29

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Azucryl 32

Tableau 6 : Caractéristiques physico-chimiques de la PCAC 36

Tableau 7 : Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de la température étudié 43

Tableau 8 : Valeurs des constantes de Freundlich 47

Tableau 9 : Constantes de vitesse K_2 et quantités adsorbées à l'équilibre 49

Liste des figures

Figure 1 : Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide 5

Figure 2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al..... 7

Figure 3 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A..... 8

Figure 4 : Photos des raquettes de cactus fraîches et après broyage 30

Figure 5 : Spectre d'absorption du rouge azucryl 33

Figure 6 : Courbe d'étalonnage du RA à différents pH 34

Figure 7 : Schéma du dispositif expérimental 35

Figure 8 : Spectre Infra-Rouge de la poudre de cactus 37

Figure 9 : Influence du temps de contact sur le taux d'élimination du RA..... 38

Figure 10 : Evolution de la quantité de colorant RA adsorbée et du taux d'élimination en fonction du pH..... 39

Figure 11 : Effet de la concentration de la suspension de PCAC 40

Figure 12 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du RA..... 41

Figure 13 : Évolution de la quantité adsorbée en colorant en fonction de la température 42

Figure 14 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ 42

Figure 15 : Effet de la concentration initiale de RA sur la quantité adsorbée..... 44

Figure 16 : Isotherme d'adsorption du colorant RA sur le PCAC 45

Figure 17 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir 46

Figure 18 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich 46

Figure 19 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin..... 47

Figure 20 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différentes concentrations en RA 48

Figure 21 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations en RA 49

Sommaire

Liste des abréviations**Liste des tableaux****Liste des figures****Introduction 1****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 (physisorption)..... 3

I.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)..... 4

I.4. Mécanisme d'adsorption 4

I.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption 5

I.5.1. Paramètres liés à l'adsorbant..... 5

I.5.2. Paramètres liés à l'adsorbat..... 5

I.5.3. Les Conditions opératoires 5

I.6. Isothermes d'adsorption..... 6

I.6.1. Classification..... 6

I.6.1.1. Classification de Gilles et al..... 6

I.6.1.2. Classification de l'I.U.P.A.C 7

I.7. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption..... 9

I.7.1. Modèle de Langmuir 9

I.7.2. Modèle de Freundlich 10

I.7.3. Modèle de Temkin 12

I.8.Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	12
I.8.1. Cinétique de premier ordre	12
I.8.2.Cinétique de second ordre.....	13
I.9.Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	14

Chapitre II: Généralités sur les colorants

II.1.Historique	16
II.2.Définition.....	16
II.3.Classification	17
II.3.1.Classification chimique	17
II.3.2.Classification tinctoriale	17
II.4.Utilisations.....	18
II.5.Impact des colorants sur les êtres vivants et l'environnement	19
II.6.Procédés d'élimination des colorants	19
II.6.1.Méthodes physiques	19
II.6.1.1. Filtration sur membrane :	19
II.6.1.2. La coagulation –floculation	20
II.6.1.3 Adsorption	20
II.6.2 Méthodes chimiques	20
II.6.3 Méthodes biologiques.....	20

Chapitre III : Utilisation des déchets agricoles

III.1.Généralités.....	22
III.2.Les grandes catégories de déchets.....	22
III.2.1.Classification selon leurs origines.....	22
III.2.2. Classification selon leur nature	22
III.3.Les déchets agricoles.....	22
III.3.1. Composition chimique	23

III.4. Les biosorbants	23
III.5. Utilisations des déchets agricoles comme adsorbants pour l'élimination des polluants ...	23
III.6. Généralités sur le cactus	25
III.6.1. Définition	25
III.6.2. Utilisations	26
III.6.2.1. Culinaire	26
III.6.2.2. Source de mucilage	26
III.6.2.3. Médicinal	26
III.6.2.4. Cosmétique	26
III.6.2.5. Dans l'élimination des polluants	27

Partie expérimentale

Chapitre I: Matériel et méthode utilisés

I.1. Introduction	28
I.2. Matériel et produits chimiques utilisés	28
I.2.1. Matériel	28
I.2.2. Produits chimiques utilisés	29
I.3. Préparation et caractérisation de l'adsorbant (PCAC)	29
I.3.1. Préparation	29
I.3.2. Caractérisation	30
I.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)	30
I.3.2.2. Détermination des paramètres physico-chimiques	30
b) Taux d'humidité	31
a) Taux de cendres	31
I.4. Caractérisation de l'adsorbat (RA)	31
I.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible	32
I.4.2. Méthodes de dosage	33
I.4.3. Préparation des solutions	33

I.5. Essais d'adsorption du Rouge Azucryl sur la PCAC	34
I.5.2. Détermination des quantités adsorbées et le taux d'élimination.....	35

Chapitre II: Résultats et discussions

II.1.Caractérisation de l'adsorbant	36
II.1.1.Caractéristiques physico-chimiques	36
II.1.2.Analyse par spectrométrie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF).....	36
II.2.Influence des paramètres d'adsorption	37
II.2.1.Influence du temps de contact	38
II.2.2.Influence du pH	39
II.2.3.Influence de la concentration de la suspension de PCAC	40
II.2.4.Influence de la vitesse d'agitation	40
II.2.5.Influence de la température	41
II.2.6.Influence de la concentration initiale en RA	43
II.3.Etude des isothermes d'adsorption	44
II.4.Modélisation des isothermes d'adsorption	45
II.4.1.Modèle de Langmuir.....	45
II.4.2.Modèle de Freundlich.....	46
II.4.3.Modèle de Temkin.....	47
II.5.Modèles Cinétique	48
II.5.1.Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren).....	48
II.5.2.Modèle cinétique du second ordre.....	49
Conclusion	50

Introduction

Introduction

De nos jours, les principales causes de la pollution de l'environnement proviennent en premier lieu de la production et de l'utilisation des diverses sources d'énergie ainsi que des activités industrielles et agricoles.

Aujourd'hui la pollution de l'eau par les rejets industriels est le problème le plus important que l'Algérie rencontre. Elle se trouve actuellement confrontée aux mêmes types de problèmes environnementaux vécus par les pays industrialisés mais ne dispose pas des mêmes capacités technologiques que ces pays pour la lutte contre la pollution. Néanmoins les scientifiques tentent de mettre sur pieds des procédés permettant la réduction des degrés de la pollution, ce thème étant devenu prioritaire dans la stratégie nationale de la protection de l'environnement [1].

Parmi les polluants figurent les colorants. Ces derniers sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires et cosmétiques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique, la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. Etant difficilement biodégradables, ils s'accumulent dans l'environnement où ils constituent une toxicité non négligeable et provoquent beaucoup de problèmes sur l'environnement et sur la santé humaine (cancérigènes, mutagènes, tératogènes...), d'où l'intérêt de traitement des eaux usées issues de ces industries. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 tonnes/an et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 % [2].

Compte tenu de la composition très hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physique-chimique, et biologique assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives [2].

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des techniques physiques, chimiques et biologiques. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux [3]. L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre. L'élimination de colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux [4,5].

Plusieurs travaux sont menés par de nombreux scientifiques du monde entier en utilisant des matériaux précurseurs peu coûteux, disponibles localement à partir des sources naturelles renouvelables comme les déchets agricoles [6].

Nous nous sommes donc proposés de tester un adsorbant la poudre de cactus (PCAC) dans l'élimination d'un colorant textile basique : le Rouge Azucryl (RA).

Ce travail est constitué de deux parties principales, une partie théorique et une partie expérimentale.

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

- Le premier sera consacré à une description détaillée de la théorie de l'adsorption ;
- Dans le deuxième chapitre nous donnerons des généralités sur les colorants ;
- Le chapitre trois traitera de l'utilisation des déchets agricoles comme adsorbants dans l'élimination des polluants organiques et inorganiques.

Partie expérimentale : Elle comporte deux chapitres :

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

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

Partie théorique

Chapitre I : Théorie de l'absorption

I .1. Historique

L'adsorption est un phénomène qui a été découvert par Fontana et Scheele en 1771 [7]. Le terme adsorption a été proposé par Kayser au début du XX^{ème} siècle pour désigner une adsorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. Le phénomène d'adsorption est parfois répertorié sous le terme de sorption [8], et enfin le terme « sorption » a été proposé par Bath en 1909, qui représente à la fois le phénomène d'adsorption et de désorption [9].

I .2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique inter-facial et réversible [10] où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [11]. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [12]. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [13].

I .3. Types d'adsorption

Selon les énergies de liaisons mises en jeu, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou l'adsorption chimique [14].

I.3.1. Adsorption physique (physisorption)

C'est un processus caractérisé par des liaisons faibles de type Van der Waals, il se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [15,16].

La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale [17].

I.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est due à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique entre les atomes de la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption sont supérieures à 40 kJ/mol. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes [18].

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface de l'adsorbant ont établi des liaisons avec les molécules de l'adsorbat [18].

Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique sont récapitulées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Différences entre adsorption chimique et adsorption physique [19].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules Est conservée	Destruction de l'individualité Des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 40 kJ/mol	Supérieure à 40 kJ/mol
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

I.4. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale du processus (figure 1).

- 1- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté (adsorbat) vers la surface des grains (adsorbant)) ;
- 2- Diffusion intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- 3- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [20].

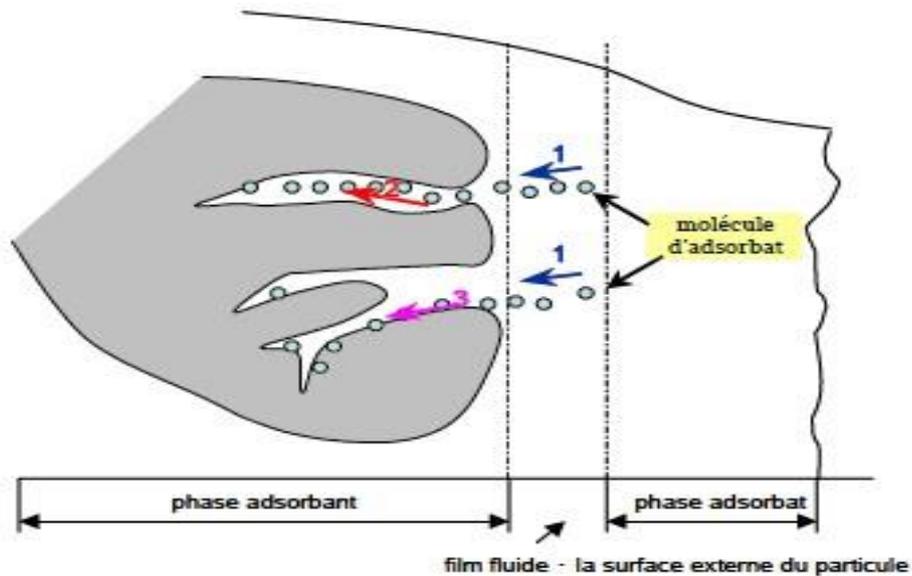


Figure 1 : Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain de solide
1-diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface [11].

I.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les paramètres suivants [21] :

I.5.1. Paramètres liés à l'adsorbant

- Texture (Surface spécifique et distribution de la taille des pores) ;
- fonctions de surface ;
- Taux de cendres.

I.5.2. Paramètres liés à l'adsorbant

- Solubilité ;
- Polarité ;
- Taille des molécules ;
- Les fonctions chimiques présentes.

I.5.3. Les Conditions opératoires

- La concentration en adsorbant et en adsorbant ;
- 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.6. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption des gaz par les solides a pour but de fournir des informations sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide. L'expression la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption, qui donne la quantité de gaz adsorbé par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz à température constante. C'est une source importante d'informations thermodynamiques sur l'interface gaz-solide [22].

I.6.1. Classification

Plusieurs classifications des isothermes d'adsorption sont proposées dans la littérature. Nous distinguons celle de l'I.U.P.A.C, Brunauer et Coll, Giles et Coll [23]. Les plus connues des classifications sont [24] :

I.6.1.1. Classification de Gilles et al

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).

Type S : Elles s'obtiennent lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

Type L : Les courbes de type L, dites de « Langmuir » sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. Ce type de courbes suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible.

Type H : (Haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Type C : Elles sont sous forme de ligne droite. Ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

La classification des isothermes d'adsorption selon Gilles est représentée sur la figure 2.

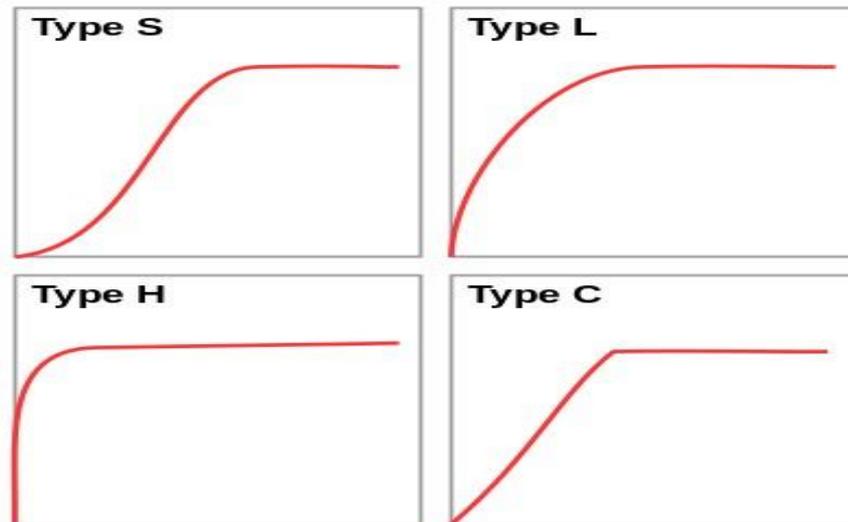


Figure 2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al [25].

I.6.1.2. 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 [26].

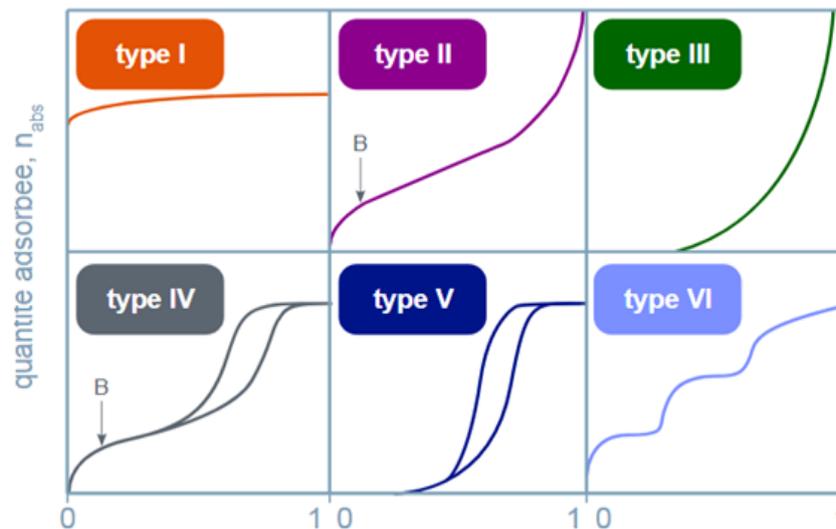


Figure 3 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C.

Type I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire 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 a une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la poly-couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas 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.

I.7. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus répandus car leur expression mathématique est simple. Ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas [27].

I.7.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [28] :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par 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 adsorbée 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) :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m \cdot K_L} \quad (2)$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation (R_L) et qui est définie par l'équation (3) [29] :

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

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.7.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations 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) [30].

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

Avec :

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

K_F : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

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

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

La linéarisation de l'isotherme de Freundlich est obtenue par représentation des données en coordonnées logarithmiques selon l'équation (5) :

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

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 [31] :

- $1/n = 1$: 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 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.7.3. Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat 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 [32].

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

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

Sa linéarisation donne l'équation (7) :

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

Avec :

$$B_T = RT$$

$$\text{et } A = K_T \quad (8)$$

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

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 q_e en fonction de $\ln C_e$.

I.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide en fonction du temps permet de comprendre le mécanisme du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de premier et de second ordre ainsi que le modèle de diffusion intra-particulaire.

I.8.1. Cinétique de premier ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898. Il considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et sites actifs [33]. Son équation différentielle s'écrit :

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

Avec :

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

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

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

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

Avec :

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

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

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

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

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

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

I.8.2. Cinétique de second ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible [34]. Il est exprimé selon l'équation (12) :

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

Avec :

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

Après intégration, l'équation (12) devient :

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

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 , peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe t/q_t en fonction de t .

I.9. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques tels que les variations standard de : l'enthalpie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°), ont été déterminés en utilisant les équations suivantes [35] :

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

Avec :

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

Elle est définie par la relation (15) :

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

Où :

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

V : Volume de la solution (L).

Ce qui donne :

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

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

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (17)$$

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

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

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

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

D'autre part :

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

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

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

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer valeurs de ΔS° , ΔH° et ΔG° du processus d'adsorption [36].

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II.1. Historique

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été utilisés dans toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau ainsi que la teinture des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile [37].

En 1856, le chimiste anglais Sir William Perkins, révolutionne l'industrie des colorants en synthétisant une substance violacée soluble dans l'eau et l'alcool, la mauvéine. Les recherches menées ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules [38].

II.2. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. C'est une substance qui possède deux propriétés spécifiques indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixé sur un support tel qu'un textile [39]. De manière générale les matières colorantes sont un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.) [40]. Elles se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 800 nm) [41].

Tableau 2 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [42].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
<p>Azo (-N=N-)</p> <p>Nitrozo (-NO ou -N-OH)</p> <p>Carbonyl (=C=O)</p> <p>Vinyl (-C=C-)</p> <p>Nitro (-NO₂ ou =NO-OH)</p> <p>Sulphure (>C=S)</p>	<p>Amino (-NH₂)</p> <p>Méthylamino (-NHCH₃)</p> <p>Diméthylamino (-N(CH₃)₂)</p> <p>Hydroxyl (-HO)</p> <p>Alkoxy (-OR)</p> <p>Groupements donneurs d'électrons (les métaux et les groupes alkyles)</p>

II.3. Classification

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur structure chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [43].

II.3.1. Classification chimique

Cette classification repose sur la nature du groupement chromophore [44].

Les familles des colorants les plus utilisés selon cette classification sont [2] :

- Les azoïques ;
- Les anthraquinoniques ;
- Les indigoïdes ;
- Les xanthines ;
- Les phtalocyanines ;
- Les nitrés et nitrosés ;

II.3.2. 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. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [45].

- **Les colorants à mordant** : Ces colorants, contiennent généralement un ligand fonctionnel susceptible de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel, ou de fer, pour former différents complexes colorés avec le textile [46].
- **Les colorants acides ou anioniques** : Solubles dans l'eau, ces colorants permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) au bain légèrement acide [47].
- **Les colorants basiques ou cationiques** : les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont principalement utilisés pour colorer la laine, la soie ainsi que quelques nylons et polyesters. Les colorants basiques sont des dérivées mono-ou diazoïques ainsi que les dérivés azino [48].
- **Les pigments** : Ce sont des molécules insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite d'ajouter des liants pour assurer la cohésion avec le support [48].
- **Les colorants de cuve** : Ils sont des insolubles dans l'eau, ils sont largement utilisés sur le coton, le lin et autres fibres cellulosiques [49].
- **Les colorants dispersés** : Appelés aussi plastosolubles sont très peu soluble dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture [49].

II.4.Utilisations

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- ❖ Les pigments (industrie des matières plastiques) ;
- ❖ L'encre, le papier (imprimerie) ;
- ❖ Les colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- ❖ Les pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment);
- ❖ Les colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- ❖ Les colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- ❖ Les carburants et huiles (industrie automobile etc.,...);
- ❖ Les colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc [50].

II.5. Impact des colorants sur les êtres vivants et l'environnement

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes. Ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux ainsi que pour l'environnement. Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes ...) [2]. Les colorants peuvent avoir plusieurs effets sur la santé humaine, en effet, ils sont cancérigènes, mutagènes, tératogènes et sont susceptibles d'entraîner plusieurs affections comme les nausées, les hémorroïdes, les ulcères de la peau et de la muqueuse, de sévères irritations du système respiratoire [51,52].

II.6. Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi elles les méthodes physiques, chimiques et biologiques.

II.6.1. Méthodes physiques

II.6.1.1. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [53, 54].

II.6.1.2. La coagulation –floculation

La coagulation–floculation, sont les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Ces derniers formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués [55]. Cette technique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie textile pour éliminer d'avantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur [56].

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), le sulfate ferreux ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), le sulfate ferrique ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$) [37].

II.6.1.3. L'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [57].

II.6.2. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ce procédé emploie des oxydants fort tels que l'ozone O_3 , le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , l'oxygène O_2 , chlore Cl_2 [37].

II.6.3 Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existé, leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature utilise pour l'épuration des milieux naturels [39]. Ces procédés se produisent selon deux modes : traitements en aérobie (ils sont effectués en présence de l'oxygène) et traitement en anaérobie (ils sont effectués en absence d'oxygène) [58].

Sur le tableau 3 sont rassemblées les différentes technologies de dépollution :

Tableau 3 : Comparaison des technologies de dépollution [59].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun, Chaux, FeCl ₃ , Polyélectrolytes.	Équipement simple ; Décoloration ; relativement rapide ; Réduction significative de la DCO.	Formation de boues ; Adjonction de produits chimiques nécessaires ; Fonctionnement onéreux ; Coagulants non réutilisables ; Réduction spécifique de la couleur ; Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur Membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	Utilisation simple et rapide ; Pas d'addition de produits chimiques ; Faible consommation énergétique ; Réduction de la couleur ; Grands volumes traités ;	Investissement important •Sélectif •Encrassement rapide des membranes. •Pré et post traitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice,	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible coût d'utilisation pour certains Adsorbants	Investissement et coûts de fonctionnement élevés Lent et limité en volume Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible Sélectif Formation de boues
Oxydation Chimique	Ozone Réactif de Fenton Chloration	Traitement de gros volumes Diminution nette de la coloration Décoloration rapide et efficace Opération simple Oxydant puissant	Investissements et coûts de fonctionnement très élevés •Efficacité limitée pour certains colorants •Produits d'oxydation inconnus •Coûts élevé •Formation de sous-produits de chloration (trihalométhanes) Cancérigènes

Chapitre III : Utilisation des déchets agricoles

III.1. Généralités

Un déchet est tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout un bien, meuble, abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon [60]. 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 [61].

III.2. Les grandes catégories de déchets

Les déchets peuvent être classés selon leurs origines ou selon leurs natures [62] :

III.2.1. Classification selon leurs origines

- Déchets ménagers et assimilés ;
- Déchets industriels ;
- Déchets agricoles ;
- Déchets d'activités de soins ;
- Déchets radioactifs.

III.2.2. Classification selon leurs natures

- Inertes ;
- Organiques ;
- Banals ;
- Toxiques ou dangereux ;
- Ultimes.

III.3. Les déchets agricoles

Ils proviennent de l'agriculture, de la sylviculture et de l'élevage. Ils sont constitués de déchets organiques (résidus de récoltes, déjections animales) et de déchets dangereux (produits phytosanitaires non utilisés, ...) [63].

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. 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 [61].

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 : les écorces de fruits (grenades, citrons, oranges, pamplemousses), la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco, de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosques de riz ou des déchets d'animaux, comme la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures, les champignons, les mousses [64]. Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides de formule brute générale $C_x(H_2O)_y$. Les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc... Ils sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche [65].

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

Des techniques alternatives sont aujourd'hui étudiées, afin de réduire les coûts de traitement d'une part et d'utiliser au maximum des ressources renouvelables et valoriser les sous-produits de l'agriculture ou les déchets issus d'activités industrielles ou agricoles, d'autre part. Ainsi, les produits naturels, disponibles en large quantité ou certains déchets

industriels ou agricoles peuvent présenter un potentiel adsorbant intéressant pour le traitement des eaux contaminées [66]. En général, un matériau adsorbant est économique s'il est utilisable dans un procédé simple, s'il est abondant naturellement (au moins localement) ou s'il constitue un sous-produit ou un déchet d'une activité industrielle ou agricole. Ainsi de nombreuses recherches ont été menées sur une grande variété de matériaux tels que les écorces, les lignines, les chitines, les algues, la biomasse microbienne morte, la canne à sucre, les fibres de betteraves, le coton, la laine, certaines cendres, etc [67].

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 [68]. Les peaux de pomelo ont également été utilisées comme adsorbant pour éliminer le bleu de méthylène. Les résultats ont montré que la quantité maximale de colorant adsorbé (133mg/g) est obtenue à pH 8, pour des concentrations en peaux de pomelo et en bleu de méthylène respectivement égales à 4 g/L et 140 mg/L et à une température de 30°C [69].

➤ **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 [70]. Les conditions optimales pour l'élimination maximale du phénol d'une solution aqueuse de 50 mg/L sont : pH 2, concentration de l'adsorbant (2,1g/L), temps de contact 7h et vitesse d'agitation 135 trs/min. Les résultats de l'étude ont montré qu'une élimination de phénol à plus de 80% était possible dans les conditions optimales susmentionnées. La capacité d'adsorption maximale est de 14.49mg/g (déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir).

L'étude d'optimisation de l'adsorption du bleu de méthylène sur les pelures d'ail a été menée aussi par hameed et al [71]. 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.

➤ **Moelle de coco**

Namasivayam et col [72] ont utilisé la moelle de coco comme adsorbant pour l'élimination de deux colorants, la rhodamine B et le violet acide, par un déchet agricole (la moelle de coco) séchée, tamisée et carbonisée à 700°C. Il ressort de leurs résultats que : dans le cas de la rhodamine B les temps d'équilibre 5, 7, 10 et 20 minutes sont atteints pour des concentrations en colorant respectivement égales à 10, 20, 30 et 40mg/L.

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

➤ **Déchets de blé**

Sulak et al. [73] se sont intéressés aux déchets de blé pour éliminer lejaune Astrazon7GL 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 d'élimination du colorant augmente de 4.12 à 18.04 mg/g.

➤ **Coquilles de pistaches**

M. El-Azazy et al [74] ont utilisé les coquilles de pistaches comme adsorbant naturel pour l'élimination de la fuchsine basique des échantillons d'eaux usées. Les résultats de cette étude études ont montré qu'il s'agit d'une physisorption avec une énergie d'adsorption de 7,4 kJ, et une capacité maximum d'adsorption de 58,8mg/g. L'étude cinétique a montré que l'adsorption est de pseudo second ordre.

III.6. Généralités sur le cactus

III.6.1. Définition

Le cactus est un arbre originaire des régions arides et semi-arides du Mexique. Il appartient au genre *Opuntia*, c'est une plante xérophytique succulente capable d'emmagasiner

une grande quantité d'eau et ne présente aucun danger vis-à-vis de la santé humaine [75]. Il présente des adaptations morphologiques et physiologiques lui permettant de résister à la sécheresse, aux chaleurs torrides, aux vents violents et aux tempêtes de sable [76].

III.6.2. Utilisations

Le cactus est utilisé dans plusieurs domaines.

III.6.2.1. Culinaire

Les raquettes sont peu utilisées en consommation humaine, excepté les jeunes raquettes tendres qui sont consommées comme légumes depuis des siècles au Mexique. Elles sont préparées sous différentes formes : comme composantes de salades, cuites avec de la viande et des œufs. La valeur nutritive des nopals est similaire à celle de nombreux légumes à feuilles tels que la laitue et les épinards. Elles sont considérées comme une source importante de vitamines et de minéraux principalement le calcium et le fer [77].

III.6.2.2. Source de mucilage

La famille des cactacées à laquelle appartient le cactus, est caractérisé par sa production de mucilage. Ce dernier est un hydrate de carbone complexe, faisant partie de la fibre diététique. C'est un composant avec d'excellentes perspectives comme additif, non seulement pour l'industrie alimentaire, mais également pour d'autres usages industriels [78]. Le mucilage pur, obtenu à partir des raquettes est un produit intéressant pour les usages, alimentaire, médical et cosmétique. Le mucilage est un polysaccharide qui contient une structure moléculaire pouvant aller jusqu'à 30000 structures différentes [79].

III.6.2.3. Médicinal

Les raquettes de cactus sont utilisées dans plusieurs pays pour le traitement de plusieurs maladies. En Australie et en Afrique du Sud, elles sont utilisées pour le traitement du diabète. Le mucilage isolé des raquettes permet de réduire le taux de cholestérol dans le sang [75].

III.6.2.4. Cosmétique

En cosmétique le cactus est utilisé sous plusieurs formes : Poudre, gel et d'huile. Il est idéal pour hydrater la peau et pour les cheveux. En raison de sa forte concentration en

vitamine E, le cactus est considéré comme un anti ride et ses antioxydants protègent la peau des radicaux libres.

III.6.2.5. Dans l'élimination des polluants

Sakr et al [80], ont utilisé le cactus comme adsorbant pour l'élimination du Bleu de Méthylène (BM). Il ressort de leurs résultats que le taux d'élimination du Bleu de Méthylène (61 %,.) est atteint en 10 min, à pH initial égal à 5,4 et à 25°C. L'étude de l'isotherme montre que le modèle de Freundlich décrit bien le processus de l'adsorption de BM par le cactus.

De même, Degbe et al [81], ont utilisé le cactus de la ville de Lomé (CL) et celui de Marrakech (CM) afin de tester leurs efficacités pour l'élimination du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption. Les résultats de cette étude ont montré que le temps d'équilibre est atteint en 20 min pour les deux adsorbants. Plusieurs paramètres comme le pH, la masse de l'adsorbant et la concentration de l'adsorbat ont été également étudiés. A titre d'exemple, nous constatons qu'à pH = 12,5 on obtient une élimination allant jusqu'à 72,38% pour le CM et 71,22% pour le CL.

Partie expérimentale

Chapitre I : Matériel et méthodes utilisés

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons le mode de préparation des solutions de RA, les diverses techniques d'analyse utilisées pour caractériser le matériau adsorbant (poudre de cactus (PCAC)) ainsi que le mode opératoire suivi pour les tests d'adsorption de RA/PCAC.

I.2. Matériel et produits chimiques utilisés

I.2.1. Matériel

Hachoir : de marque robuste pour broyer le cactus séché.

Tamiseuse : L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque RETSCH AS400 équipée d'une série de tamis de marque RETSCH de différentes dimensions. La durée du tamisage est de 5 min.

pH mètre : La mesure de pH des solutions aqueuses de colorant a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA pH211 muni d'une électrode combinée en verre pour la mesure du pH et d'une sonde en acier pour la lecture de la température. Le pH des solutions aqueuses de colorant ont été ajustées par ajout de la solution de chlorure d'hydrogène (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentrations égales 0,1N.

Centrifugeuse : La séparation du mélange RA /PCAC, a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH ZENTRIFUGEN EBA20 dont la vitesse de centrifugation a été fixée à 6000 trs /min pendant 4 minutes.

Balance : Toutes les pesées ont été faites sur une balance analytique de marque SCALTECSBC32, de précision égale à $\pm 0,0001$ g.

Plaque chauffante : La vitesse d'agitation des solutions et la température ont été contrôlées sur une plaque chauffante de marque SI Analytics GmbH.

Spectrophotomètre : Les absorbances des solutions de 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 utilisés

Les produits chimiques utilisés et leurs caractéristiques sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

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

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

I.3.1. Préparation

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

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

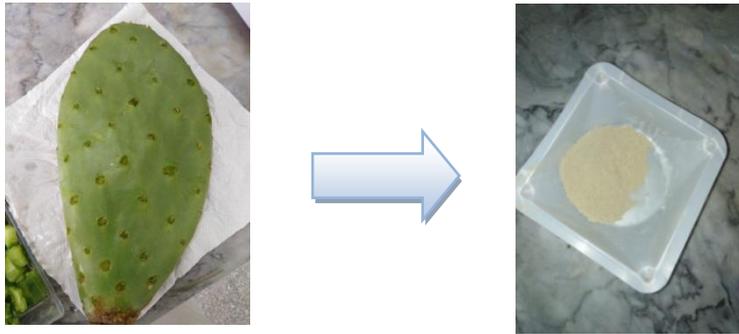


Figure 4 : Photos des raquettes de cactus fraîches et après broyage.

I.3.2. Caractérisation

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

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet *via* la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [82]. Les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} .

I.3.2.2. Détermination des paramètres physico-chimiques

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

Le point de charge nulle est une caractéristique très importante à déterminer dans les phénomènes d'adsorption, il correspond au pH pour lequel la surface du solide est nulle. Ce paramètre nous permet de prévoir la possibilité de l'adsorption de ces molécules dans un domaine de pH donné en effet pour des $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface de l'adsorbant est chargée positivement et pour des $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, elle est chargée négativement. Sa détermination est effectuée selon le protocole suivant :

Nous avons préparé des solutions d'eau distillée à différents pH (2, 4, 6, 8, 10, et 12) ensuite nous avons préparé 6 solutions de NaCl (0,01M) à chaque pH_i , puis nous avons prélevé 50 mL de chaque solution à laquelle nous avons ajouté 0,15 g de poudre de cactus. Après 24h d'agitation le pH_f est mesuré. Le pH_{pzc} est le point d'intersection ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) en fonction du pH_i [83].

b) Taux d'humidité

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

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

D'où :

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

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

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

a) Taux de cendres

C'est la fonction globale exprimée en pourcentage, des cendres restant après combustion de l'échantillon. Nous avons introduit 5g de poudre de cactus dans un creuset en céramique. L'ensemble est placé dans un four réglé à 550°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et maintenu pendant 2heures à la température finale de chauffe. Après refroidissement, l'échantillon est placé dans un dessiccateur puis pesé et le creuset vide est repesé. Le taux de cendres (%) est calculé selon l'équation (23).

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

D'où :

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

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

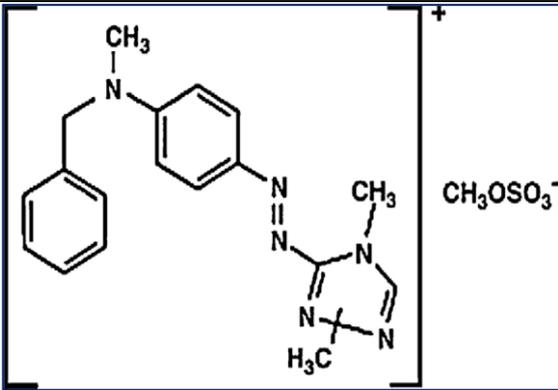
m_3 : Masse du creuset et des cendres après refroidissement (g).

I.4. Caractérisation de l'adsorbat (RA)

Nous nous sommes intéressés dans cette étude à un colorant textile basique qui est le Rouge Azucryl (RA), fourni par l'entreprise textile ALCOVEL d'Akbou (Algérie). Ses

caractéristiques physico-chimiques ainsi que sa formule développée sont récapitulées dans le tableau 2.

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Azucryl.

Nom	Rouge Azucryl (RA)
Formule chimique	C ₁₈ H ₂₁ N ₆ O ₄ S
Type	Cationique
Masse moléculaire (g/mol)	401,3
Solubilité dans l'eau	Elevée
λ_{\max} (nm)	531
pka	3,8
Formule développée	

I.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La technique est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. L'absorption d'une espèce chimique est donnée par la loi de Beer-Lambert :

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

Où:

A : Absorbance (sans unité) ;

I_0 : Intensité du rayon incident;

I : Intensité du rayon transmis ;

I_0/I : Transmittance de la solution ;

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

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

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

T : Transmittance.

I.4.2. Méthodes de dosage

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

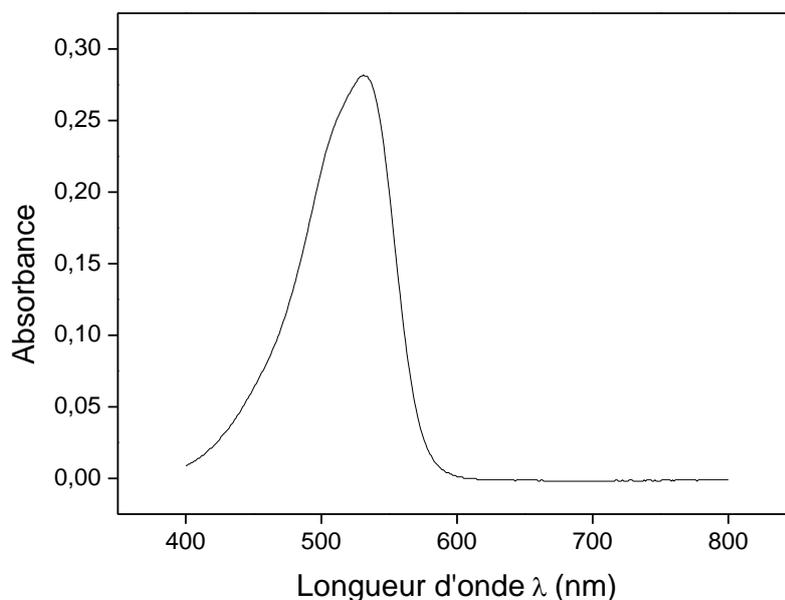


Figure5 : Spectre d'absorption du Rouge Azucryl.

I.4.3. Préparation des solutions

Nous avons préparé des solutions de RA de différentes concentrations (20, 40, 60, 80, 120 et 200 mg/L). Le pH des solutions est ajusté à l'aide de solutions de NaOH et HCl, de concentrations égales à 0,1N.

Les solutions étalons de concentration en RA variant de 0,5 à 11 mg/L ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration 100 mg/L à pH 2, 4, 6, 7, 8 et 10, puis analysées à la longueur d'onde λ égale à 531 nm correspondant au maximum d'absorption du Rouge Azucryl. Les courbes d'étalonnage à différents pH sont représentées sur la figure 6.

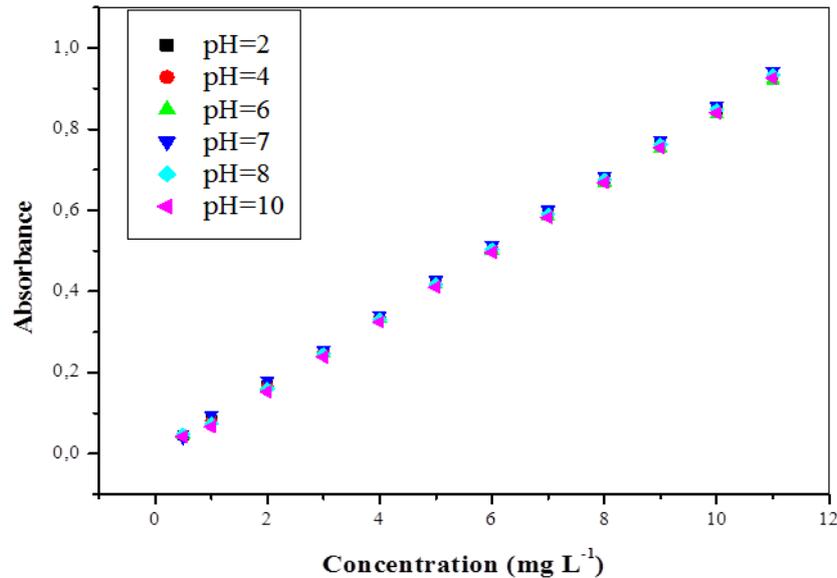


Figure 6 : Courbe d'étalonnage du RA à différents pH.

I.5. Essais d'adsorption du Rouge Azucryl sur la PCAC

Nous essais d'adsorption du RA ont été réalisées dans des erlenmeyers couverts par du papier aluminium afin d'éviter la contamination de nos solutions par d'autres éléments et la modification du pH. Le mélange hétérogène est soumis à une agitation magnétique permanente à l'aide d'un barreau magnétique, sur une plaque chauffante, afin d'assurer le contact entre l'absorbât et l'adsorbant. Après un temps d'agitation donné, un volume de 4 mL de solution de colorant est prélevé et centrifugé à 6000 trs/min pendant 4 minutes. La concentration résiduelle en adsorbat est suivie par spectrophotométrie UV-Visible après établissement d'une courbe d'étalonnage.

Le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption est donné sur la figure 7.

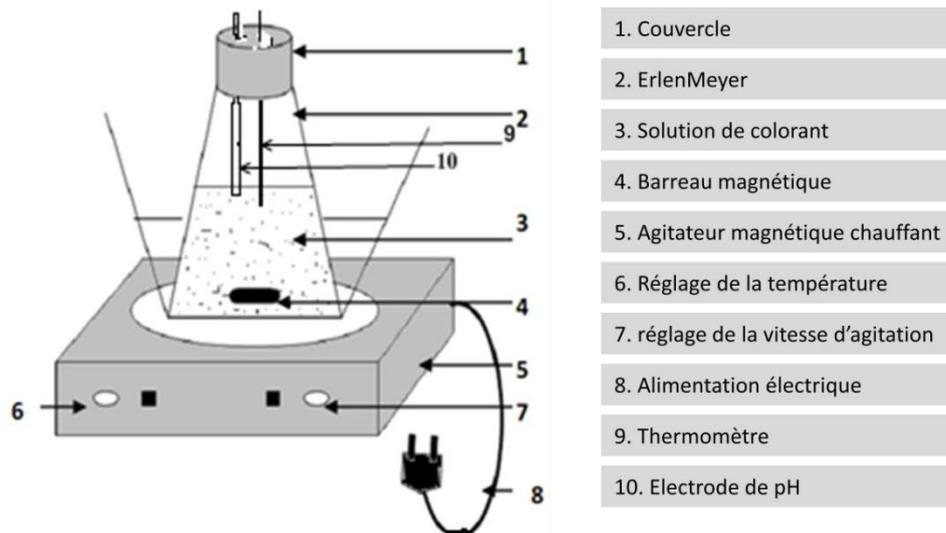


Figure 7 : Schéma du dispositif expérimental.

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

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

A l'instant t :

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

A l'équilibre (t_e) :

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

Avec :

C_0 : Concentration initiale du colorant (RA) (mg.L^{-1}) ;

C_t : Concentration résiduelle du colorant (RA) à l'instant t (mg.L^{-1}) ;

C_e : Concentration résiduelle du colorant (RA) à l'équilibre t_e (mg.L^{-1}).

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous allons donner les résultats des expériences menées sur l'élimination d'un colorant le Rouge Azucryl (RA) par la poudre de cactus (PCAC). Dans la première étape de notre travail nous donnerons les caractéristiques physico-chimiques de notre adsorbant (poudre de cactus (PCAC)). La deuxième étape est consacrée aux tests d'adsorption portés sur l'effet des paramètres influant sur l'adsorption tels que : le temps de contact RA/PCAC, la masse PCAC, le pH du milieu réactionnel, la vitesse d'agitation, la température et la concentration initiale en RA.

II.1.Caractérisation de l'adsorbant

II.1.1.Caractéristiques physico-chimiques

Dans le tableau 4, sont rassemblées quelques caractéristiques physico-chimiques de la PCAC.

Tableau 6 : Caractéristiques physico-chimiques de la PCAC.

Caractéristique	Valeur
pH_{pzc}	6,77
Taux d'humidité (%)	7,67
Taux de cendres (%)	18,8

Les résultats obtenus dans le tableau 1 montrent que notre adsorbant à des taux d'humidité et de cendres modérés et son pH_{pzc} est presque neutre.

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

Cette analyse nous permet d'identifier les groupements fonctionnels à la surface de notre adsorbant. Les spectres Infra-Rouges ($400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$) de la PCAC sont représentés sur la figure 8.

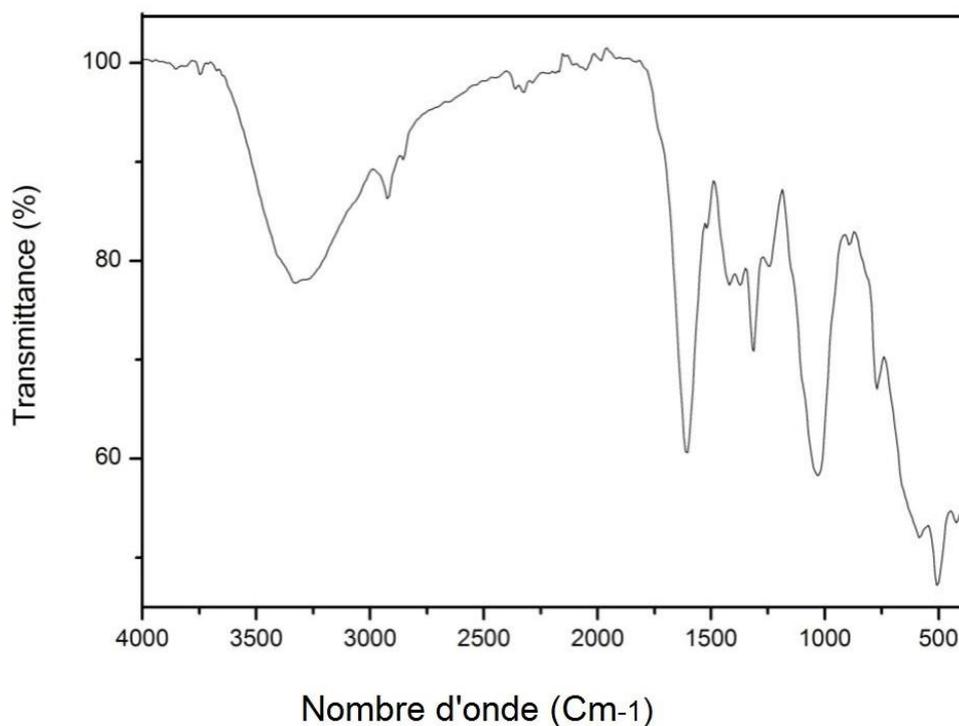


Figure 8 : Spectre Infra-Rouge de la poudre de cactus.

Le spectre de la figure présente des bandes larges et superposées dans la région 3600-3200 cm^{-1} , qui sont dues à l'élongation des liaisons O-H. La bande à 2923,8 cm^{-1} et la bande à 2846,7 cm^{-1} sont dues respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique de CH_2 et l'élongation symétrique de $-\text{CH}_3$ des acides aliphatiques. La bande à 1596,9 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation des groupements carboxyliques. La bande à 1319,2 cm^{-1} provient de la vibration d'élongation des groupements -OH des composés phénoliques. Les pics observés à 1370,45 cm^{-1} sont dues des vibrations de valence symétrique ou asymétrique des groupements carboxyliques des pectines. La bande à 1026 cm^{-1} pourrait être due à la vibration des groupements C-O-C ou -OH et des polysaccharides. Les pics d'absorption dans la région de nombres d'ondes inférieures à 800 cm^{-1} peuvent être attribués aux bioligands azotés [80].

II.2. Influence des paramètres d'adsorption

Dans cette partie nous nous intéressons aux paramètres qui peuvent influencer sur l'élimination du colorant RA : le temps de contact RA/PCAC, le pH initial de la solution de

RA, la vitesse d'agitation, la masse de PCAC, la température du milieu réactionnel et la concentration en RA.

II.2.1. Influence du temps de contact

Afin de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption, nous avons choisi d'étudier l'influence du temps de contact comme premier paramètre.

Nous avons réalisé nos expériences dans les conditions suivantes : Pour chaque temps t , nous avons utilisé 100 mL de solution de RA de concentration égale à 200mg/L, à pH 7, une masse de PCAC de 0,2 g, à 25°C et à une vitesse d'agitation de 500 trs/min.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 9.

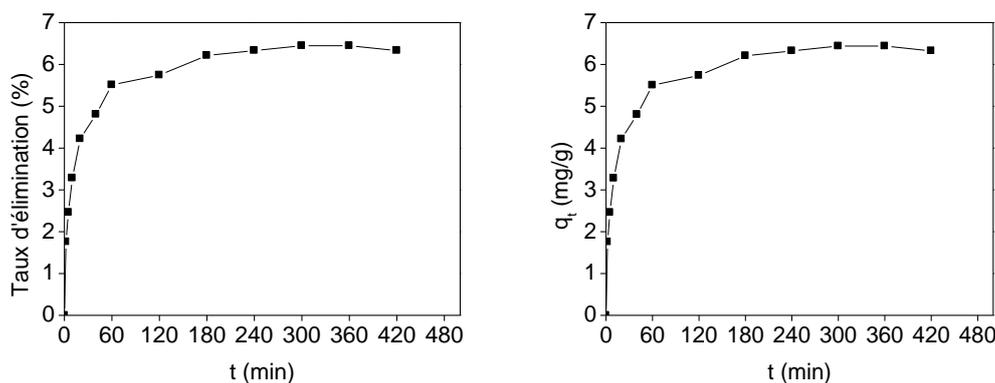


Figure 9 : Influence du temps de contact sur le taux d'élimination du RA.

Il ressort de la figure 9 que les valeurs maximales de la quantité adsorbée (6,20 mg/g) et du taux d'élimination (6,21 %) de RA par PCAC sont atteintes à 180 min. Au-delà, la quantité adsorbée reste pratiquement constante jusqu'à 420 min. La cinétique rapide du processus d'adsorption au début de la réaction peut être expliquée par le nombre important de sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant [84]. Au fur et à mesure que le taux de recouvrement de la surface augmente, l'accessibilité aux sites vacants restants devient difficile, par conséquent, la vitesse d'adsorption devient lente [85]. Dans la suite de notre étude, nous avons utilisé un temps de contact de 420 min afin de nous assurer que l'équilibre est atteint.

II.2.2. Influence du pH

Nous nous sommes intéressées à l'influence du pH sur la quantité de RA adsorbée et le taux d'élimination, par la PCAC. L'étude a été réalisée en utilisant 100 mL de solution de RA de concentration égale à 200mg/L, avec 0,2 g de PCAC, à 25°C, à une vitesse d'agitation de 500trs/min, des pH de 2, 4, 6, 8 et 10 et pour un temps d'équilibre de 4h.

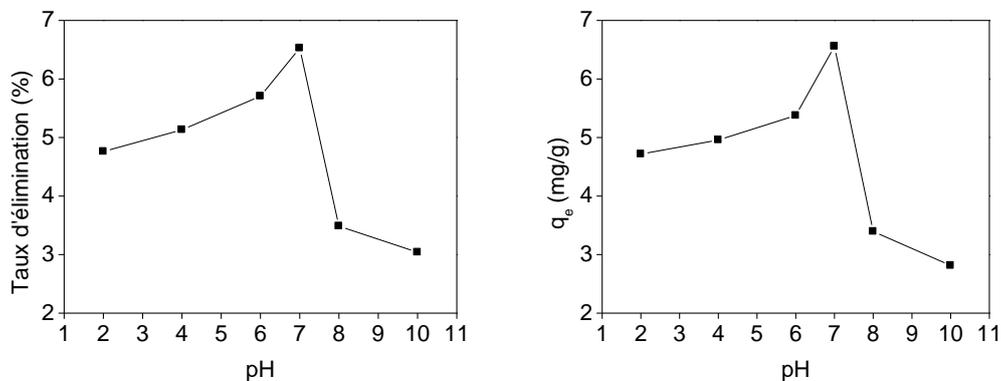


Figure 10 : Evolution de la quantité de colorant RA adsorbée et du taux d'élimination en fonction du pH.

L'augmentation de la quantité de RA adsorbée et du taux d'élimination pour des pH de 2 à 7 peut s'expliquer de cette façon :

- Pour des $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ (6,77), la surface de PCAC est chargée positivement.
- D'autre part :
 - pour des $\text{pH} < \text{pKa}$ (3,8) de RA, le colorant RA est sous forme moléculaire et acide, donc ce cas il y'aura des interactions de type Van der Waals entre RA et PCAC.
 - A $\text{pH} > \text{pKa}$ (3,8) de RA, le colorant est sous forme anionique, il y'aura donc attraction entre PCAC, chargé positivement et RA chargé négativement.

La diminution de la quantité adsorbée et du taux d'élimination à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ peut s'expliquer :

- Pour des $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ (6,77), la surface de PCAC est chargée négativement et RA est sous forme anionique, donc il y'aura une répulsion entre PCAC et RA.

II.2.3. Influence de la concentration de la suspension de PCAC

L'étude de l'influence de la concentration de la suspension de la PCAC sur l'adsorption de RA a été réalisée avec un volume de la solution de RA de 100 mL, une concentration de 200 mg/L, à pH 7, une vitesse d'agitation de 500 trs/min, à 25°C et un temps d'équilibre t_e de 4h. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 11.

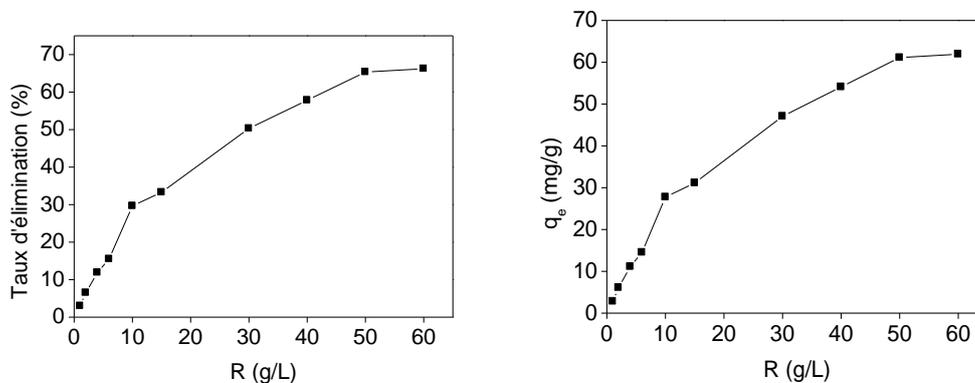


Figure 11 : Effet de la concentration de la suspension de PCAC.

Les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée et le taux d'élimination du RA augmentent avec l'accroissement de la concentration de la suspension de PCAC (R(g/L)) pour se stabiliser à 60 g/L. L'augmentation de la concentration de la suspension de la PCAC, engendre l'accroissement du nombre de sites actifs, ce qui entraîne l'accroissement du taux d'élimination du colorant [86]. Quand la concentration de la suspension de PCAC dépasse une certaine valeur, la quantité adsorbée et le taux d'élimination du RA deviennent constants car l'ajout de PCAC n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle libre des grains suite à la formation d'agglomérats.

II.2.4. Influence de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de RA par PCAC, nous avons mis en contact des solutions de RA de concentration égale à 200 mg/L avec une masse d'adsorbant de 6 g, à 25°C, à pH 7 et un temps d'équilibre de 4h. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 12.

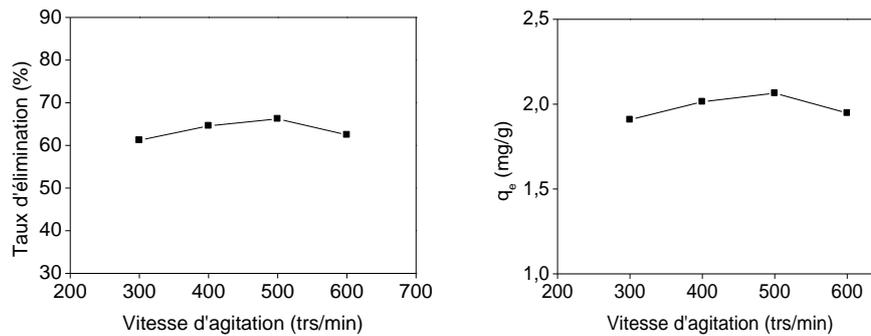


Figure 12 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du RA

Il ressort des résultats de la figure 12 que la quantité de RA adsorbée et le taux d'élimination passent respectivement de (1,91 mg/g et 61,21 %) à la vitesse de 300 trs/min à (2,06 mg/g et 66,22 %) à la vitesse d'agitation de 500 trs/min, ensuite ils décroissent. La faible quantité de colorant adsorbée à une vitesse d'agitation de 300 trs/min est due à une mauvaise dispersion de PCAC, ce qui a pour effet de diminuer la surface d'échange entre PCAC et RA. En revanche quand la vitesse d'agitation est trop grande supérieure à 500 trs/min, il y'a formation de grands tourbillons au sein de la solution ce qui diminue la surface de contact RA/PCAC.

II.2.5. Influence de la température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [87]. Nous avons travaillé à des températures de : 25, 30, 40 et 50°C. Les autres paramètres sont fixés : concentration de la solution de RA 200mg/L, vitesse d'agitation 500 trs/min, masse de PCAC 6 g, pH 7 et un temps d'équilibre de 4h. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 13.

Ils montrent une diminution de la quantité adsorbée de RA et de taux d'élimination avec l'augmentation de la température. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [88]. Cela peut être dû à l'endommagement des sites actifs de l'adsorbant et à l'affaiblissement des forces d'interaction entre les sites actifs de l'adsorbant et de l'adsorbat [89].

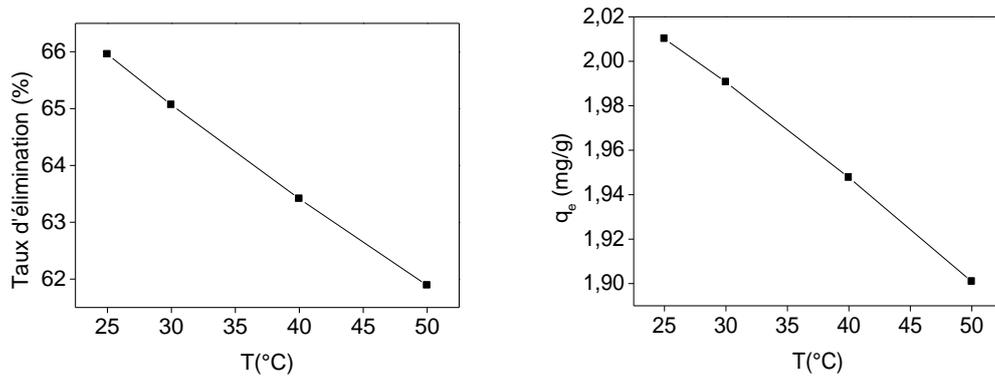


Figure 13 : Évolution de la quantité adsorbée en colorant en fonction de la température.

La représentation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, (figure 14), est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer respectivement les variations standard de : l'enthalpie (ΔH°), de l'entropie (ΔS°) et de l'enthalpie libre (ΔG°). Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de la courbe, sont consignés dans le tableau 8.

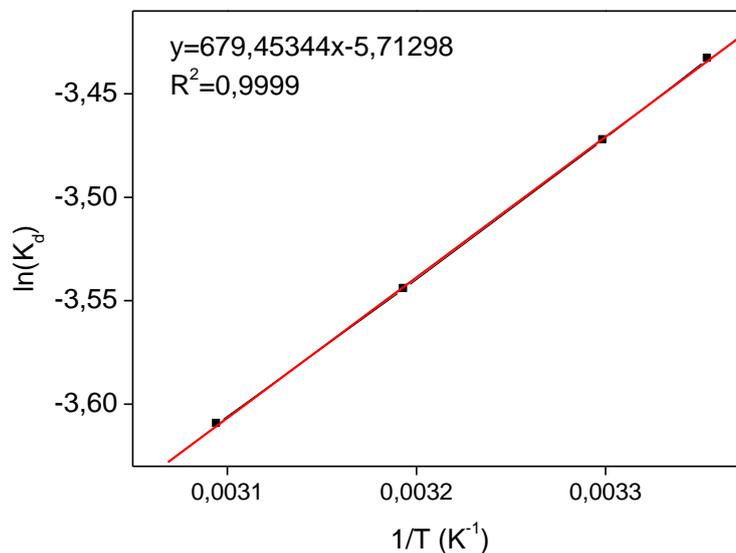


Figure 14 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

Tableau 7 : Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de la température étudié.

T (K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
298,15	-5,6490	-0,0479	8,2123
303,15			8,7498
313,15			9,2247
323,15			9,6997

Les résultats obtenus montrent que :

- La nature exothermique du processus d'adsorption de RA sur le PCAC est confirmée par le signe négatif de ΔH° , et sa valeur inférieure à 40 kJ/mol, ce qui implique que l'adsorption est de nature physique ;
- La valeur négative de ΔS° , montre qu'il y'a une diminution du désordre moléculaire à l'interface RA /PCAC ;
- Les valeurs positives de ΔG° indiquent que l'adsorption du RA sur le PCAC n'est pas spontanée ;

Des résultats similaires ont été trouvés dans des travaux relatifs à l'adsorption de colorants sur des matériaux naturels [90,91].

II.2.6. Influence de la concentration initiale en RA

Dans cette étape, nous nous sommes intéressées à l'influence de la concentration initiale en RA sur la quantité adsorbée. Nous avons introduit 30g de PCAC dans 500 mL de solution de RA pour les différentes concentrations initiales, à pH 7, à une vitesse d'agitation de 500 trs/min pendant 3 heures à une température de 25°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 15.

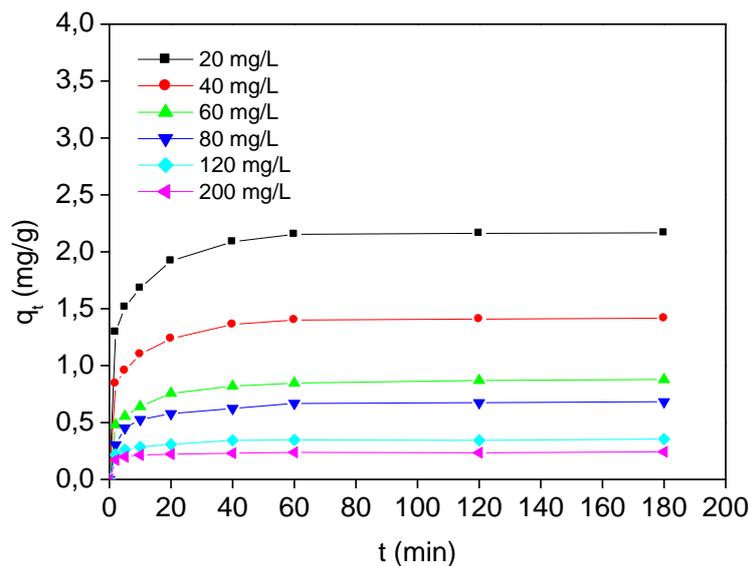


Figure 15 : Effet de la concentration initiale de RA sur la quantité adsorbée.

Les résultats montrent que la quantité de RA adsorbée augmente avec l'accroissement de la concentration initiale de la solution. Ceci peut s'expliquer par la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant [92].

II.3. Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption [93].

Afin de déterminer le type d'isotherme d'adsorption du RA sur le PCAC, nous avons représenté la quantité du RA adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. Les essais d'adsorption ont été réalisés sous ces conditions : vitesse d'agitation 500 trs/min, masse de PCAC 6g, volume de la solution de rouge azucryl 100ml, température ambiante 25°C et pH 7. L'isotherme d'adsorption est représentée sur la figure 16.

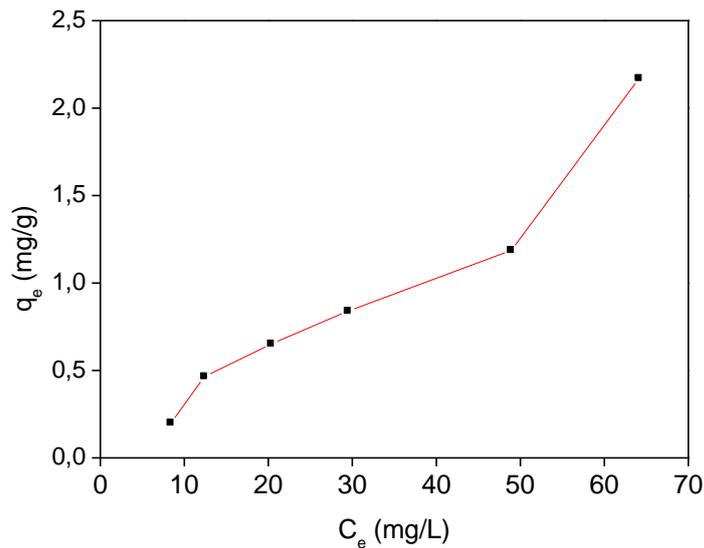


Figure 16 : Isotherme d'adsorption du colorant RA sur le PCAC.

En comparant l'allure obtenue dans la figure avec celles établies par Gilles et al, on constate que l'isotherme est 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). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [94].

II.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

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

II.4.1. Modèle de Langmuir

L'application du modèle de Langmuir sous sa forme linéaire, en traçant C_e/q_e en fonction de C_e est représenté sur la figure 17.

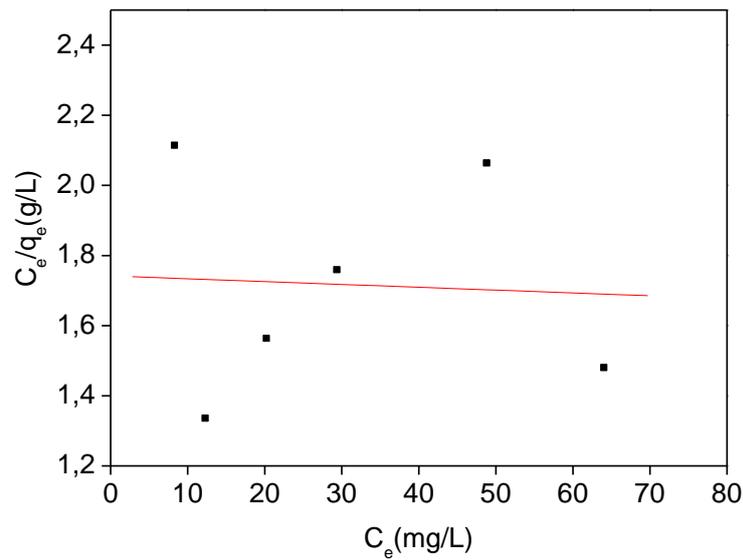


Figure 17 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

La courbe C_e/q_e en fonction de C_e n'est pas linéaire ce qui explique que l'adsorption du colorant RA par la PCAC n'obéit pas au modèle de Langmuir.

II.4.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich sous sa forme logarithmique, appliqué aux résultats expérimentaux d'adsorption du RA par la PCAC est représenté sur la figure 18.

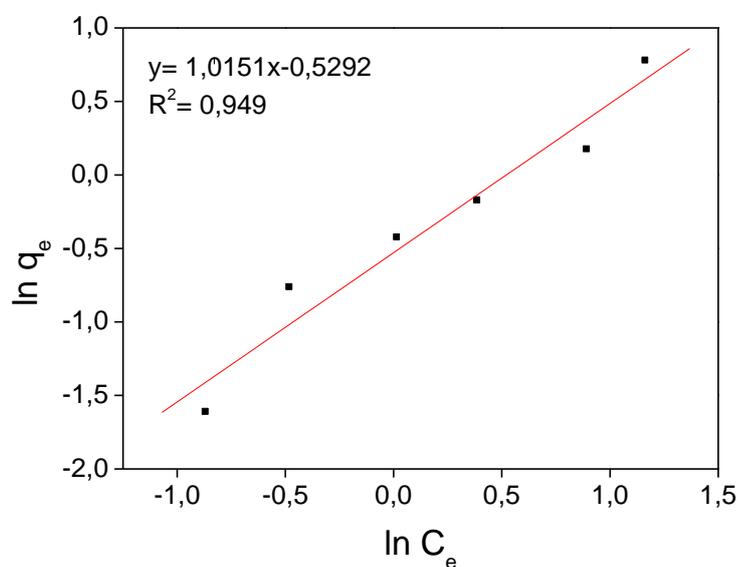


Figure 18 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

La courbe $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ montre une bonne linéarité dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'avoir accès aux paramètres $1/n$ et K_F . Les obtenus après calculs, sont représentés dans le tableau 9.

Tableau 8 : Valeurs des constantes de Freundlich.

T(°C)	$K_F(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	n	1/n	R^2
25	0,295	0,985	1,015	0,949

Il ressort de tableau 8 que :

- La valeur de coefficient de corrélation de Freundlich R^2 (0,949) montre que l'adsorption de RA par PCAC obéit au modèle d'adsorption de Freundlich.
- La valeur de $1/n$ est supérieure à 1 donc l'isotherme d'adsorption de RA par PCAC est de type S.
- La valeur de n est 1, ce qui signifie que l'adsorption de RA par PCAC est faible, dans ce cas une masse importante de PCAC doit être utilisée pour récupérer une fraction importante de RA.

II.4.3. Modèle de Temkin

L'application du modèle de Temkin sous sa forme linéaire, en portant q_e en fonction de $\ln C_e$ est représentée sur la figure 19.

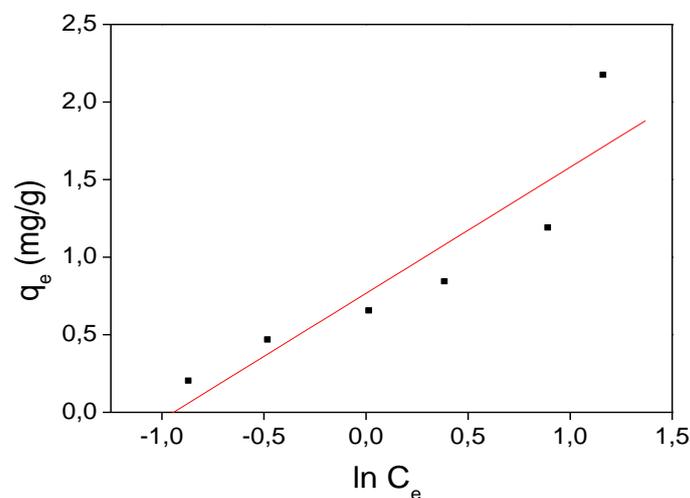


Figure 19 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

Le tracé de la transformée de Temkin montre que la courbe n'est pas linéaire. Cela confirme que l'adsorption de RA par la PCAC n'obéit pas au modèle de Temkin.

II.5. Modèles Cinétiques

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Les modèles les plus cités dans la littérature sont : le modèle cinétique du premier ordre, du second ordre et de diffusion intra-particulaire.

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

Ce modèle repose sur le tracé de la droite $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t). Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés sur la figure 20.

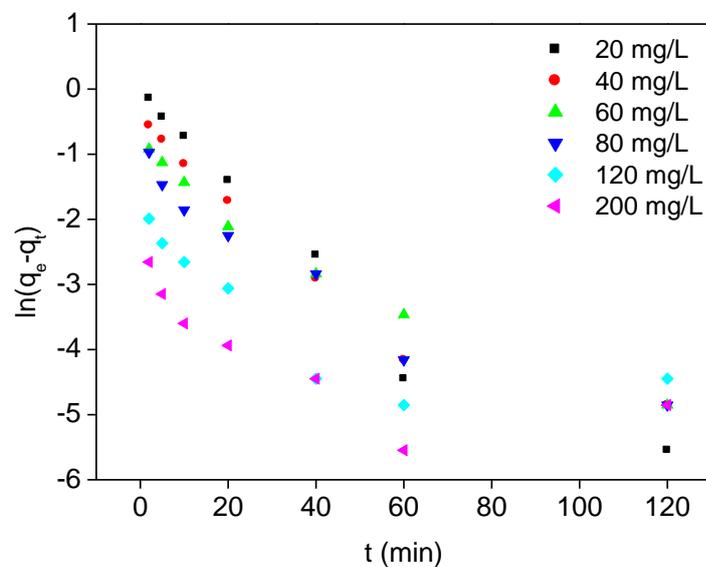


Figure 20 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différentes concentrations en RA.

Nous remarquons que les points de les courbes ne sont pas linéaires, par conséquent, la cinétique d'adsorption du colorant RA par la PCAC, ne suit pas le modèle de premier ordre.

II.5.2. Modèle cinétique du second ordre

L'étude de la cinétique du deuxième ordre est définie par la linéarité des courbes t/q_t en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 21 et consignés dans le tableau 10.

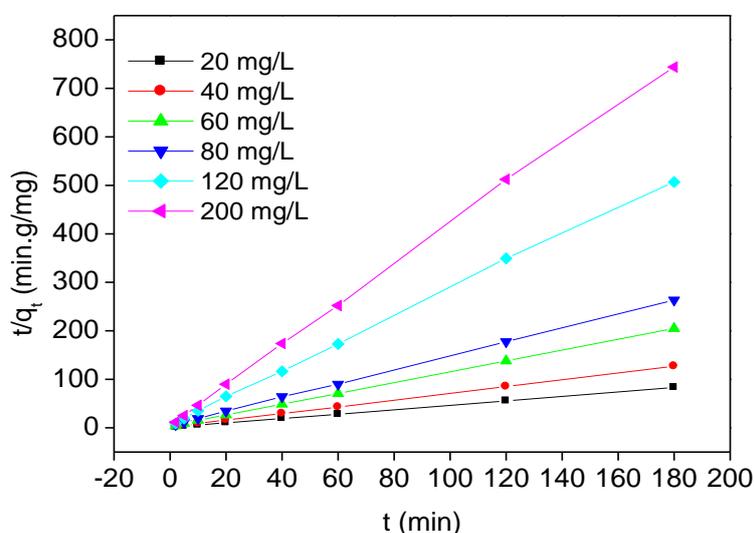


Figure 21 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations en RA.

Tableau 9 : Constantes de vitesse K_2 et quantités adsorbées expérimentales et théoriques à l'équilibre.

C_0 (mg/L)	K_2 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g)	R^2
20	0,2103	2,1968	2,1663	0,9999
40	0,2965	1,4367	1,4169	0,9999
60	0,3556	0,8928	0,8782	0,9999
80	0,4463	0,6945	0,6831	0,9999
120	1,3065	0,3566	0,3552	0,9998
200	2,8563	0,2418	0,2420	0,9998

Les résultats obtenus d'après les tracés sur la figure et le tableau nous montrent que les quantités adsorbées expérimentales (q_e exp) et calculées ou théoriques (q_e cal) sont voisines, et les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1, ce qui signifie que l'adsorption de RA par PCAC obéit au modèle cinétique de second ordre.

Conclusion

Conclusion

Dans le cadre de ce travail, nous sommes intéressés à l'élimination du Rouge Azucryl par le cactus. L'objectif visé par notre étude est d'une part la valorisation des déchets agricoles, le cactus raquette, et d'autre part l'élimination des effluents et l'épuration des eaux de l'industrie textiles.

L'étude de la caractérisation physico chimique effectuée sur la poudre de cactus a montré que :

- Les taux de cendres et d'humidité sont modérés et le pH_{pzc} est presque neutre ;
- L'analyse par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier a révélé des bandes d'absorption principales attribuées aux groupements carboxylique, acides aliphatiques, etc ...

L'étude de l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption du Rouge Azucryl sur la poudre de cactus a montré que :

- La vitesse d'adsorption est très rapide au début du processus d'adsorption (environ 60 minutes) et devient de plus en plus lente à l'approche de la saturation. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 180 min. Au-delà, la quantité adsorbée reste pratiquement constante jusqu'à 420 min ;
- La quantité de colorant adsorbé augmente avec l'accroissement de sa concentration ;
- Le taux d'élimination du Rouge Azucryl augmente avec l'accroissement de la concentration de la suspension de la poudre de cactus, en effet il passe de 3 % à 66,22 % quand la concentration de la suspension de la poudre de cactus en suspension passe de 0,1 à 6 g/L, ensuite il devient constant ;
- L'adsorption des colorants est influencée par la vitesse d'agitation, elle est optimale pour une vitesse d'agitation de 500 trs/min ;
- L'adsorption du colorant RA, est optimale à pH 7 ;
- L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption du colorant RA est exothermique, Non spontanée et de nature physique ;
- Le traitement des valeurs expérimentales pour les différents modèles cinétiques a donné un coefficient de corrélation hautement significatif pour le modèle de second ordre ;
- L'isotherme d'adsorption du Rouge Azucryl par la poudre de cactus est de type S, ce

qui montre que les molécules du colorant RA adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres ;

- L'application des modèles d'adsorption de Temkin, Freundlich et Langmuir aux résultats expérimentaux a montré que : l'adsorption du Rouge Azucryl, sur la poudre de cactus se rapproche plus du modèle de Freundlich, qui donne les meilleures corrélations avec les résultats expérimentaux avec des valeurs des coefficients de corrélation qui sont toutes proches de 1.
- D'une façon globale, l'utilisation de la poudre de cactus comme adsorbant du Rouge Azucryl a donné des résultats satisfaisants. C'est alors un matériau alternatif prometteur pour la dépollution des eaux chargées en colorants cationiques.
- En guise de perspectives, nous proposons l'utilisation de la poudre de cactus sur d'autres types de colorants (anioniques et neutres). Il serait aussi intéressant de prévoir des traitements chimiques et physiques capables d'améliorer sa capacité d'adsorption.

Références bibliographiques

- [1] Hadj Abdelkader née Benselka Naima, Synthèses d'argiles Anioniques ($MgFeCO_3$) par Coprécipitation et Dégradation Thermique de l'urée et Applications à l'élimination de Colorants Anioniques dans les effluents Textiles, Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie USTO « Mohamed Boudiaf » (2015).
- [2] Mansour, H., O. Boughzala, et al. (2011). "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement." *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* **24**(3): 209-238.
- [3] Robinson, T., G. McMullan, et al. (2001). "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative." *Bioresource technology* **77**(3): 247-255.
- [4] Choy, K. K., G. McKay, et al. (1999). "Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon." *Resources, Conservation and Recycling* **27**(1-2): 57-71.
- [5] Kannan, N. and M. Meenakshisundaram (2002). "Adsorption of Congo Red on various activated carbons. A comparative study." *Water, air, and soil pollution* **138**(1): 289-305.
- [6] Kifuani, K. M., A. K. K. Mayeko, et al. (2018). "Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin." *International Journal of Biological and Chemical Sciences* **12**(1): 558-575.
- [7] Gregg, S. J., K. S. W. Sing, et al. (1967). "Adsorption surface area and porosity." *Journal of The electrochemical society* **114**(11) : 279C.
- [8] Knani, S. (2007). "Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique statistique." Thèse de Doctorat.
- [9] Errais, E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg.
- [10] Bouacherine, S. (2013). Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, University of Souk Ahras.
- [11] Manole Creanga, C. (2007). Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables : par adsorption puis oxydation catalytique, Toulouse, INPT.
- [12] Langmuir, I. (1916). "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids." *Journal of the American chemical society* **38**(11): 2221-2295.
- [13] Reungoat, J. (2007). Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

Références bibliographiques

- [14] Atkins, P. (1994). "The van der Waals equation, the properties of simple mixtures." Physical Chemistry 5th ed., Oxford: Oxford University Press: 44-47.
- [15] Tomlin, C. D. (1997). "The pesticide manual 11th." British crop protection council.
- [16] Laffranque, J., N. Pollet, et al. (1993). "[Dimethomorph, an oomycete fungicide].[French]." Phytoma La Defense des Vegetaux.
- [17] Cabaret, J., Moussavou- Boussouvou, M-N, Madeline, M, Balladonne, C, and Barbier, D. (2003). Epandage des boues d'épuration urbaines sur les prairies: risque de cysticerose pour les ruminants et de téniasis pour l'homme. Agriculture et épandage de déchet urbains et agro-industriels, Paris.
- [18] Jozja, N. (2003). Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne, Université d'Orléans.
- [19] Bouaziz, A. (2009). "Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus*." Ecole Nationale polytechnique, Algérie.
- [20] Zkinaly, I. (1989). "j. Dekany. Chem. Soc." Farady Trans : 1-85.
- [21] Abouzaid, A. (2001). "Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile." These de doctorat. University Chouaib Doukkali. Maroc : 52-62.
- [22] Krupka, K., D. Kaplan, et al. (1999). "Understanding variation in partition coefficient, K_d , values. Volume 1: The K_d model, methods of measurement, and application of chemical reaction codes." Environmental Protection Agency : Washington, DC, USA.
- [23] Dąbrowski, A., P. Podkościelny, et al. (2005). "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review." Chemosphere **58**(8): 1049-1070.
- [24] Boucif, A. (2009). "Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre." Mémoire de magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique.
- [25] Belala, Z., M. Jeguirim, et al. (2011). "Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies." *Desalination* **271**(1-3): 80-87.
- [26] Boivin, A. (2003). Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [27] Chitour, C. (2013). Physico-chimie des surfaces «l'adsorption gaz-solide et liquide solide», Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition.
- [28] Medjedub, D., Z. Benkhodja-Graba, et al. (2014). Adsorption du colorant rouge sandocryl par les déchets de phosphates Algériens beige et noir.

Références bibliographiques

- [29] Reungoat, J. (2007). Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolites et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- [30] Hameed, B. and A. Rahman (2008). "Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material." *Journal of hazardous materials* **160**(2-3): 576-581.
- [31] Freundlich, H. and H. Hatfield (1926). "Colloid and capillary chemistry, Methuen and Co." Ltd., London.
- [32] Treybal, R. E. (1980). "Mass transfer operations." New York **466**.
- [33] Temkin, M. and V. Pyzhev (1940). "Recent modifications to Langmuir isotherms".
- [34] Ho, Y.-S. (2006). "Review of second-order models for adsorption systems." *Journal of hazardous materials* **136**(3): 681-689.
- [35] Önal, Y., C. Akmil-Başar, et al. (2007). "Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon." *Journal of hazardous materials* **146**(1-2): 194-203.
- [36] DELAVEAU P, *Les Actualités Pharmaceutiques*. Décembre 1994, n° 326.
- [37] Hammami, S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Université de Marne la Vallée.
- [38] Moneret-Vautrin, D. A. (1978). *Le risque de sensibilisation aux colorants alimentaires et pharmaceutiques*, Masson.
- [39] Lemlikchi, W. (2012). Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation, Université Mouloud Mammeri.
- [40] Perrin, R. "Pierre SJ (1999)." *Chimie industrielle* **2**.
- [41] Marjorie, C. (1977). "Chimie organique moderne." Editions Inter, Paris.
- [42] Barka, N. (2008). "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté." Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.
- [43] Babakhouya, N. (2010). Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Boumerdès.
- [44] Guivarch, E. (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, Université de Marne-la-Vallée.
- [45] Naidja, L. (2010). "Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption".

Références bibliographiques

- [46] Galindo, C., P. Jacques, et al. (2001). "Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74)." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **141**(1): 47-56.
- [47] Solozhenko, E., N. Soboleva, et al. (1995). "Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation." *Water Research* **29**(9): 2206-2210.
- [48] CHAWKI, D. (2014). Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, Université de Biskra-Mohamed Khider.
- [49] Venkataraman, K. (1977). *Analytical chemistry of synthetic dyes*.
- [50] Belegald, J. (1987). "Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris." Editions techniques **5**.
- [51] Maurya, N. S., A. K. Mittal, et al. (2007). "Evaluation of adsorption potential of adsorbents: A case of uptake of cationic dyes." *Journal of environmental biology* **29**(1): 31.
- [52] Peings, V., A. Andrin, et al. (2017). "Couplage photocatalyse-oxydation par le ferrate (VI) pour le traitement du colorant rhodamine 6G." *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* **30**(1): 35-39.
- [53] Tang, W. Z. and R. Z. Chen (1996). "Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system." *Chemosphere* **32**(5): 947-958.
- [54] Weber, E. J. and R. L. Adams (1995). "Chemical-and sediment-mediated reduction of the azo dye disperse blue 79." *Environmental science & technology* **29**(5): 1163-1170.
- [55] Lafleur, C., J. Fortier, et al. (2008). "Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles." Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc): 80-84.
- [56] Papić, S., N. Koprivanac, et al. (2000). "Removal of reactive dyes from wastewater using Fe (III) coagulant." *Coloration Technology* **116**(11): 352-358.
- [57] Febrianto, J., A. N. Kosasih, et al. (2009). "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies." *Journal of hazardous materials* **162**(2-3): 616-645.
- [58] Ala, A. (2009). "Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux."
- [59] Bliefert, C. and R. Perraud (2001). "Chimie de l'environnement." Air, eau, sols, déchets. De Boeck.
- [60] Galaup, S. and C. Baudoin (1996). "Droit et politique des déchets industriels analyse comparative de six stratégies nationales en Europe." *Déchets Sciences et Techniques* **1**: 4-8.

Références bibliographiques

- [61] Mirghaffari, N. (1998). Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- [62] Meriem, A. (2017). Optimisation de la gestion des déchets ménagers dans quelques villes de l'Ouest algérien, Thèse unique, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie.
- [63] Site web https://www.dictionnaire-environnement.com/dechet_agricole_ID1191.html.
- [64] OULDMOUMNA, A. (2013). Étude de la biosorption de certains colorants basiques, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
- [65] Joseph, O. (2009). Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, INSA LYON.
- [66] Wang, X.-X., X. Lv, et al. (2015). "Identification and characterization of naturally occurring inhibitors against UDP-glucuronosyltransferase 1A1 in *Fructus Psoraleae* (Bu-gu-zhi)." *Toxicology and Applied Pharmacology* **289**(1): 70-78.
- [67] BOUHADJRA, K., W. LEMLIKCHI, et al. (2017). "VALORISATION DES PELURES DE POMMES DE TERRE POUR LE TRAITEMENT D'UNE SOLUTION AQUEUSE CONTENANT UN COLORANT TEXTILE (REACTIVE BLUE 72)." *Journal of Water and Environmental Sciences* **1**: 219-229.
- [68] Pei, Y. Y. and J. Y. Liu (2012). Adsorption of Pb²⁺ in wastewater using adsorbent derived from grapefruit peel. *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ.
- [69] Hou, S. X. (2013). Adsorption properties of pomelo peels against methylene blue in dye wastewater. *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ.
- [70] Muthamilselvi, P., R. Karthikeyan, et al. (2016). "Adsorption of phenol onto garlic peel: Optimization, kinetics, isotherm, and thermodynamic studies." *Desalination and Water Treatment* **57**(5): 2089-2103.
- [71] Hameed, B., J. Salman, et al. (2009). "Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones." *Journal of hazardous materials* **163**(1): 121-126.
- [72] Namasivayam, C., R. Radhika, et al. (2001). "Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith." *Waste management* **21**(4): 381-387.
- [73] Sulak, M., E. Demirbas, et al. (2007). "Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran." *Bioresource technology* **98**(13): 2590-2598.
- [74] El-Azazy, M., A. S. El-Shafie, et al. (2019). "Eco-structured biosorptive removal of basic fuchsin using pistachio nutshells: A definitive screening design—based approach." *Applied Sciences* **9**(22): 4855.
- [75] Habibi Y.(2004). Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France.

- [76] Sudzuki, H., S. Berger, et al. (1993). "El cultivo de la tuna (Cactus Pear)."
- [77] Arba, M., E. Aich, et al. (2000). "Valorisation du figuier de barbarie en élevage." *Bull Mens Inf Liaison PNTTA* **68**: 1-4.
- [78] Sáenz, C., E. Sepúlveda, et al. (2004). "Opuntia spp mucilage's: a functional component with industrial perspectives." *Journal of arid environments* **57**(3): 275-290.
- [79] Medina-Torres, L., E. Brito-De La Fuente, et al. (2000). "Rheological properties of the mucilage gum (Opuntia ficus indica)." *Food hydrocolloids* **14**(5): 417-424.
- [80] Sakr, F., A. Sennaoui, et al. (2015). "Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus)." *Journal of materials and Environmental Science* **6**(2): 397-406.
- [81] Degbe, A., M. Koriko, et al. "Biosorption of methylene blue solution : Comparative study of the cactus (Opuntia ficus indica) of Lomé (CL) and Marrakech (CM) Biosorption du Bleu de Méthylène en milieu aqueux : Etude comparative entre le cactus (Opuntia ficus indica) de la ville de Lomé (CL) et celui de Marrakech (CM)."
- [82] Hesse, M., H. Meier, et al. (1997). *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*, Masson.
- [83] Boudrahem, F., F. Aissani-Benissad, et al. (2019). "Effects of acid-basic treatments of date stones on lead (II) adsorption." *Separation Science and Technology* **54**(11): 1749-1763.
- [84] El-Ashtoukhy, E.-S., N. K. Amin, et al. (2008). "Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent." *Desalination* **223**(1-3): 162-173.
- [85] Lian, L., L. Guo, et al. (2009). "Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite." *Journal of hazardous materials* **161**(1): 126-131.
- [86] Hameed, B. H. (2009). "Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions." *Journal of hazardous materials* **161**(2-3) : 753-759.
- [87] Rytwo, G. and E. Ruiz-Hitzky (2003). "Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite." *Journal of thermal analysis and calorimetry* **71**(3): 751-759.
- [88] Djamel Belaid, K., Kacha, S., *Journal of Water Science*. 24 (2) (2011) 131.
- [89] Mushtaq, M., H. N. Bhatti, et al. (2016). "Eriobotrya japonica seed biocomposite efficiency for copper adsorption: isotherms, kinetics, thermodynamic and desorption studies." *Journal of environmental management* **176**: 21-33.

Références bibliographiques

- [90] Belaid, K. and S. Kacha (2011). "Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois." *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* **24**(2): 131-144.
- [91] Aarfane, A., A. Salhi, et al. (2014). "Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium." *J. Mater. Environ. Sci* **5**(6): 1927-1939.
- [92] Al-Saeed et al. 2015, Prashanth, 2001 Ghazaleh et al., 2013.
- [93] Meçabih, Z., S. Kacimi, et al. (2006). "Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe (III), Al (III) et Cu (II)." *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* **19**(1): 23-31.
- [94] Giles, C. H., D. Smith, et al. (1974). "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical." *Journal of colloid and interface science* **47**(3): 755-765.

Résumé

L'objectif visé dans le cadre de notre étude est la valorisation d'un déchet agricole (Cactus) dans l'élimination d'un polluant organique, le Rouge Azucryl (RA), qui joue un rôle néfaste sur le plan environnemental. Les résultats obtenus ont montré que : La quantité de colorant adsorbée augmente avec l'accroissement de sa concentration ; l'adsorption est optimale à pH 7, une vitesse d'agitation de 500 trs/min, une concentration de la suspension de la poudre de Cactus de 6g/L, une concentration du Rouge Azucryl de 200 mg/L et à 25°C. L'adsorption est de nature physique, exothermique et non spontanée. La cinétique d'adsorption est régie par le modèle de second ordre et l'isotherme d'adsorption est de type S. L'application des modèles d'adsorption de Temkin, Freundlich et Langmuir aux résultats expérimentaux a montré que : l'adsorption du Rouge Azucryl sur la poudre de cactus se rapproche plus du modèle de Freundlich.

Mots clés : Adsorption, colorants, polluants organiques, déchets agricoles, cactus.

Abstract

The objective of our study is the recovery of agricultural waste (Cactus) in the elimination of an organic pollutant, Azucryl Red (RA), which plays a harmful role in the environment. The results obtained showed that: The amount of adsorbed dye increases with increasing concentration; adsorption is optimal at pH 7, a stirring speed of 500 rpm, a concentration of the suspension of the Cactus powder of 6g/L, a concentration of Azucryl Red of 200 mg/L and at 25°C. Adsorption is physical, exothermic, and non-spontaneous. The adsorption kinetics are governed by the second order model and the adsorption isotherm is type S. The application of the adsorption models of Temkin, Freundlich and Langmuir to the experimental results has shown that: the adsorption of Azucryl red on cactus powder is more like Freundlich's model.

Keywords: Adsorption, dyes, organic pollutants, agricultural waste, cactus.