

Mémoire de Master

Présenté par :

- BOUABANE Salim
- BAKOUCHE Bilal

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

Spécialité : chimie Analytique

Thème :

Elimination d'un colorant (Rouge Azucryl) par
un déchet agricole (les grignons d'olives)

Soutenu le : 18/09/2021

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BEZZI Nacer	Chimie	Président
ISSAADI Hamida	Chimie	Examinatrice
BENKHODJA-Graba Zahra	Chimie	Encadreur
AIT MERZEGUE Farid	Chimie	Co Encadreur

Remerciements

En premier lieu, on remercie le bon Dieu de nous avoir donné la volonté, le courage, la persistance et la patience de réaliser et finaliser

Ce modeste travail.

On adresse un vif remerciement à Madame Benkhoudja Zahra d'avoir accepté de nous encadrer, aussi pour ses orientations et ses conseils au

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

On tient également à remercier :

Les enseignants du département de chimie, de nous avoir accueilli au sein de notre cursus, ainsi qu'à tout l'ensemble du personnels du laboratoire pour ,leurs orientations et les moyens qu'ils ont mis à notre disposition au cours de la période de notre stage.

A la fin on tient à remercier toutes personnes qui nous ont aidés de près ou de loin de réaliser ce noble travail

A decorative border with intricate floral and scrollwork patterns in the corners, framing the central text.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A mes chers parents pour leur patience, leur amour, leur
soutien et leurs encouragements.*

A mes adorables frères et ma sœur

*A mon frère, ami et binôme Bilal pour sa compréhension
et son soutien*

A tous mes camarades de classe

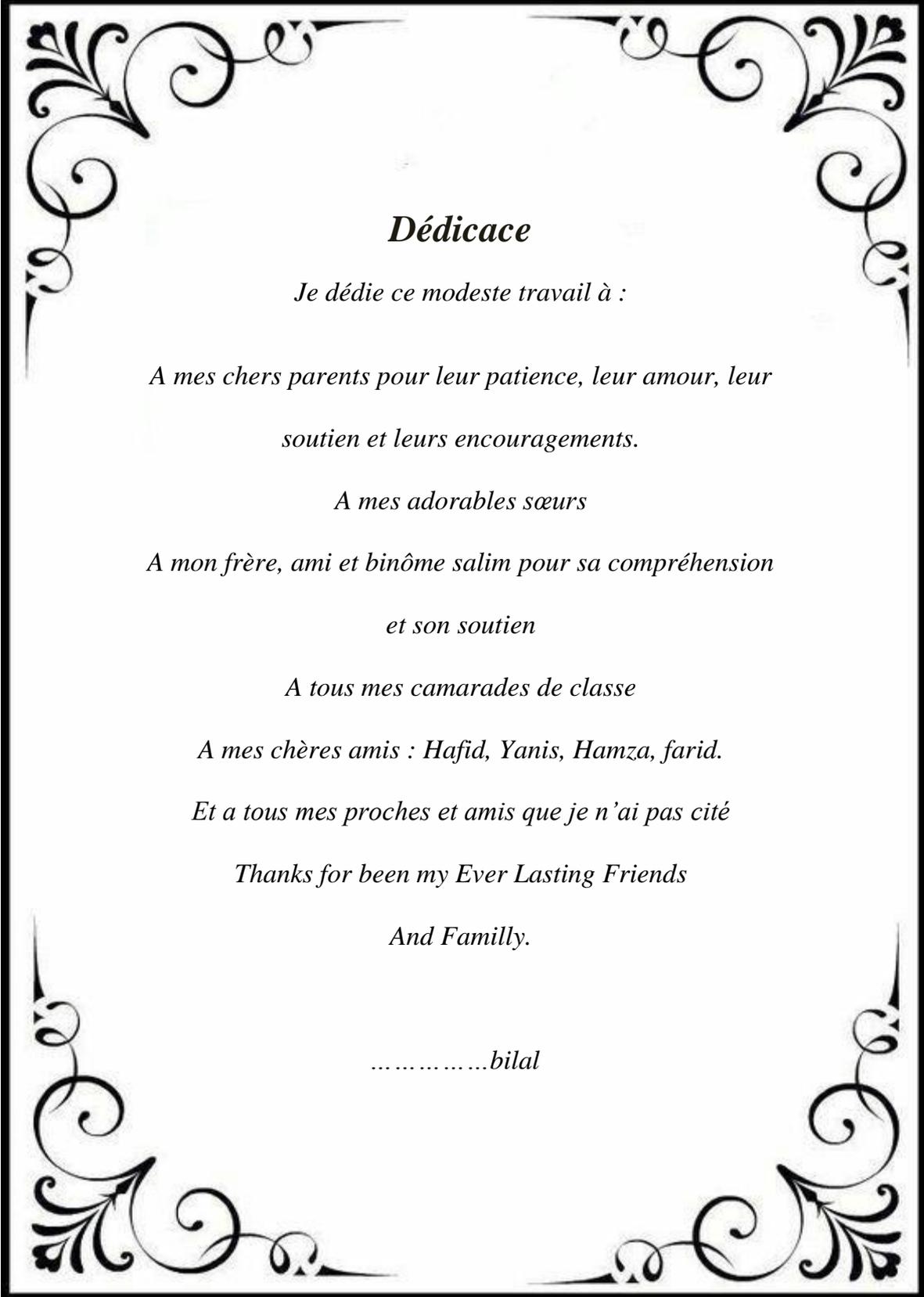
*A mes chères amis : Hafid, Yanis, Hamza, Rafik, Amer,
Hafid (m), Rabah, Ilimas.*

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

Thanks for been my Ever Lasting Friends

And Familly.

.....Salim



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A mes chers parents pour leur patience, leur amour, leur
soutien et leurs encouragements.*

A mes adorables sœurs

*A mon frère, ami et binôme salim pour sa compréhension
et son soutien*

A tous mes camarades de classe

A mes chères amis : Hafid, Yanis, Hamza, farid.

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

Thanks for been my Ever Lasting Friends

And Familly.

.....bilal

Liste Des Abréviations

Liste des abréviations

Liste des abréviations

q_e : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

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

q_m : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une mono-moléculaire (mg/g).

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

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/L).

C_i : Concentration molaire du composé i (mol/L).

R : Concentration de la suspension de l'adsorbant (g/L).

ω : Vitesse d'agitation (trs/min).

ϕ : Granulométrie de l'adsorbant (mm).

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

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

R^2 : Coefficient de corrélation.

R_L : Le facteur de séparation.

pH : Potentiel Hydrogène.

pH_{pzc} : pH du point de charge nulle.

pH_i : pH initial.

pH_f : pH final.

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

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

K_d : Constante d'équilibre ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$).

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

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

Liste des abréviations

K_T: Constante de Temkin (L.g⁻¹)

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption (J.mol⁻¹)

RA : Rouge Azucryl.

DO: Déchets d'olives.

n : Coefficient de Freundlich.

m : Masse du solide adsorbant (g).

t : Temps (min).

V : Volume de la solution (L).

% : Taux d'élimination du colorant par l'adsorbant.

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

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

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

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

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

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

A : Absorbance.

I : Intensité du rayon transmis.

I₀ : Intensité du rayon incident.

T : Transmittance.

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

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

AcBP: Acide-hydrolyzed banana peels.

AlBP: Alkali-hydrolyzed banana peels.

Liste des abréviations

BBP: Bleached banana peels.

AcBP: Acide-hydrolyzed banana peels.

AIBP: Alkali-hydrolyzed banana peels.

BBP: Bleached banana peels.

UTBP: Untreated banana peels.

BM: Bleu de methylene.

Liste Des Figures

Liste des Figures

Liste des Figures

Figure 1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain d'adsorbant.	5
Figure 2 : Principaux types d'isothermes (H, L, S et C).....	7
Figure 3 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C.....	9
Figure 4 : Dangers des rejets textiles.....	21
Figure 5 : Différents procédés d'élimination des colorants.....	23
Figure 6 : Photo des déchets d'olives utilisés.....	32
Figure 7 : Formule développée du Rouge Azucryl.....	35
Figure 8 : Courbes d'étalonnage de RA à différents pH.....	36
Figure 9 : Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.....	37
Figure 10 : Spectre IR du Déchet d'olive.....	40
Figure 11 : Spectre IR du Rouge Azucryl.....	41
Figure 12 : Evolution de la quantité du colorant adsorbée et de Taux d'élimination par les DO en fonction de temps contact contact.....	43
Figure 13 : Influence du pH sur le taux d'élimination et la quantité adsorbée de RA.....	44
Figure 14 : Effet de la concentration de la suspension des DO sur le taux d'élimination de RA.....	45
Figure 15 : Influence de la vitesse d'agitation ω (tr/min) sur l'adsorption du RA.....	46
Figure 16 : Influence de la température sur l'adsorption du RA.....	45
Figure 17 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	48
Figure 18 : Evolution de la quantité du colorant adsorbée par les DO en fonction de temps de contact.....	47
Figure 19 : Influence de la concentration initiale en RA sur la quantité fixée à l'équilibre.....	50

Liste des Figures

Figure 20 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....	51
Figure 21 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	52
Figure 22 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.....	53
Figure 23 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour la différente concentration de RA.....	54
Figure 24 : Représentation graphique selon le modèle cinétique du second ordre pour les différentes concentrations.....	55

Liste Des Tableaux

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	4
Tableau 2 : Principaux groupements chromophores et autochromes, classés par intensité croissante.....	17
Tableau 3 : Classification chimique des colorants.....	18
Tableau 4 : Classification tinctoriale des colorants synthétiques.	19
Tableau 5 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.....	25
Tableau 6 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.	32
Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Azucryl.	35
Tableau 8 : Caractéristique physico-chimique des DO.	39
Tableau 9 : Bandes de vibration du déchet d'olive et groupements fonctionnels identifiés	40
Tableau 10 : Bandes de vibration du Rouge Azucryl et groupements fonctionnels identifiés.	41
Tableau 11 : Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.	48
Tableau 12 : Valeurs des constantes de Freundlich.	52
Tableau 13 : Constantes de vitesse K_2 et quantités adsorbées à l'équilibre de RA par les DO.....	55

Sommaire

Sommaire

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

Partie théorique

Chapitre I: Théorie de l'adsorption

I.1.Définition	3
I.2. Types d'adsorption.....	3
I.2.1. Adsorption physique (physisorption).....	3
I.2.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	3
I.3. Mécanisme d'adsorption.....	5
I.4. Facteurs influant sur l'adsorption	5
I.4.1.Paramètres liés à l'adsorbant.....	6
I.4.2.Paramètres liés à l'adsorbat.....	6
I.4.3.Les conditions opératoires	6
I.5. Les isothermes d'équilibre d'adsorption.....	6
I.6. Classification des isothermes d'adsorption.....	7
I.6.1.Classification de Gilles	7
I.6.2. Classification de l'I.U.P.A.C.....	8
I.7. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption.....	9
I.7.1.Modèle de Langmuir.....	9
I.7.2.Modèle de Freundlich	11
I.7.3.Modèle de Temkin	11
I.8.Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	12
I.8.1.Modèle de premier ordre	12

I.8.2.Modèle de second ordre.....	13
I.9.Détermination des Paramètres thermodynamiques	13

Chapitre II: Généralités sur les colorants

II.1. Introduction	16
II.2. Définition.....	16
II.3. Utilisation et applications des colorants.....	17
II.4. Classification des colorants	17
II.4.1. Classification chimique.....	18
II.4.2.Classification tinctoriale.....	19
II.5. Toxicité des colorants.....	21
II.5.1.Toxicité sur la santé humaine.....	21
II.5.2.Impact environnemental des effluents textiles.....	21
II.5.2.1. dangers évidents.....	22
II.5.2.2.les dangers à long terme.....	22
II.6.Traitements des effluents colorés.....	22
II.6.1.Les méthodes chimiques.....	23
II.6.2.Les méthodes biologiques.....	23
II.6.3.Les méthodes physico-chimiques.....	23

Chapitre III: Généralités sur les déchets agricoles

III.1. Définition d'un déchet.....	26
III.2. Les déchets agricoles.....	26
III.2.1.Composition chimique.....	26
III.3.Les biosorbants.....	26
III.4. Utilisations des déchets agricoles comme adsorbants dans l'élimination des polluants	27
III.4.1.Ecorces de pamplemousse.....	27
III.4.2.Epluchures de pomelo.....	27

III.4.3. Pelures de jacquier.....	28
III.4.4. Pelures de bananes.....	28
III.4.5. Pelures d'ail.....	28
III.4.6. Peaux de cucumis sativus.....	28
III.4.7. Les grignons d'olives ou déchets d'olives.....	29

Partie expérimentale

Chapitre I : Matériel et Méthodes utilisés

I.1. Introduction	31
I.2. Matériel et produits chimiques utilisés	31
I.2.1. Matériels	31
I.2.2. produits chimique	32
I.3. Préparation et caractérisation de l'adsorbant (déchets d'olives).....	32
I.3.1. Préparation	32
I.3.2. Caractérisation.....	33
I.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier (IRTF)	33
I.3.2.2. Détermination des paramètres physico-chimiques.....	33
I.4. Caractéristique de l'adsorbat (RA).....	34
I.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible	35
I.4.2. Préparation des solutions	36
I.5. Essais d'adsorption du Rouge Azucryl (RA) sur les Déchets d'olives (DO)	36
I.5.1. Protocole expérimental.....	36
I.6. Calcul du taux d'élimination.....	37

Chapitre II : Résultats et discussions

II.1. Caractérisation de l'adsorbant (DO)	39
---	----

II.1.1.Caractérisation physico-chimique.....	39
II.1.2. Analyses par Spectrométrie Infrarouge à Transformation de Fourier (IRTF)	39
II.2.Caractérisation de l'adsorbat	41
II.2.1. Analyses par Spectrométrie Infrarouge à Transformation de Fourier (IRTF)	41
II.2.Résultats des tests d'adsorption du Rouge Azucryl	42
II.3.1.Etude de l'influence de quelques paramètres sur le phénomène d'adsorption.....	42
II.3.1.1.Influence de temps de contact	42
II.3.1.2.Influence de pH.....	43
II.3.1.3.Influence de la concentration de la suspension des DO.....	44
II.3.1.4.Variation de la vitesse d'agitation.....	45
II.3.1.5.Influence de la température.....	47
II.3.1.6.Influence de temps de contact et de la concentration initiale en RA.....	49
II.3.3.Modélisation des isothermes d'adsorption.....	50
II.2.3.1.Modèle de Langmuir.....	50
II.2.3.2.Modèle de Freundlich.....	51
II.2.3.3.Modèle de Temkin.....	52
II.2.4.Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	53
II.2.4.1.Modèle cinétique de premier ordre.....	53
II.2.4.2.Modèle cinétique de second ordre.....	54
Conclusion.....	56

Références bibliographiques

Introduction

Introduction

Introduction

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

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

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances sur la santé humaine et l'environnement. En effet, les différents colorants utilisés, causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. En outre leur présence dans les systèmes aquatiques, même à faible concentration, réduit la pénétration de la lumière et a donc un effet néfaste sur la photosynthèse. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le milieu naturel. Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption et les traitements biologiques. Malheureusement, elles sont d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche à trouver d'autres méthodes concurrentes.

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

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

A cet effet nous nous sommes intéressés dans notre étude à l'élimination d'un colorant textile (le Rouge Azucryl) par des déchets agricoles (les grignons d'olives).

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

✓ La partie théorique qui inclue trois chapitres :

Introduction

- Le premier traitera de la théorie de l'adsorption ;
- Le second est consacré aux généralités sur les colorants ;
- Le troisième chapitre traitera des généralités sur les déchets agricoles et leurs utilisations comme adsorbants dans l'élimination des polluants organiques et inorganiques.
- ✓ La partie expérimentale constituée de deux chapitres :
 - Dans le premier chapitre, nous présenterons le matériel et les protocoles expérimentaux utilisés ;
 - Le deuxième chapitre sera consacré aux résultats et discussions qui concernent la caractérisation de l'adsorbant utilisé (les grignons d'olives) :
 - 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 Grignons d'olives/Rouge Azucryl.

Synthèse Bibliographique

Nous allons consacrer le premier chapitre, à une synthèse bibliographique sur la théorie de l'adsorption.

I.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelées (adsorbat), se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant [1]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption la chimisorption et la physisorption [2]. Elle est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [3].

I.2. Types d'adsorption

Quand une molécule s'approche d'une surface solide, elle peut se fixer de deux manières selon les forces intervenant entre la molécule de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. La fixation de la molécule peut être de deux, types physique ou chimique [1].

I.2.1. Adsorption physique (physisorption)

Elle est due à des forces d'interactions physiques entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase liquide se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interactions font intervenir des forces de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20kcal/mol ; l'adsorption est réversible. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique [4].

I.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans ce cas, l'adsorption met en évidence des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 40 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible [5].

Chapitre I : Théorie de l'adsorption

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

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

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

I.3. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [2] :

- Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant ;
- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs de l'adsorbant) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Nous représentons sur la figure 1, un schéma du mécanisme d'adsorption.

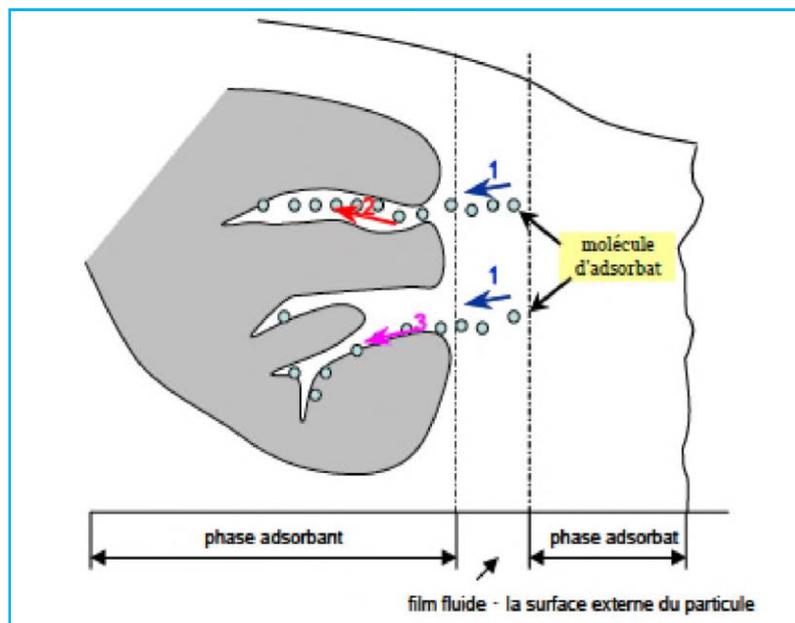


Figure 1 : Schéma du mécanisme de transfert d'un adsorbant au sein d'un grain d'adsorbant
1 – Diffusion externe ; 2 – Diffusion interne (dans les pores) ; 3 – Diffusion de surface.

I.4. Facteurs influant sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption [6] :

I.4.1. Paramètres liés à l'adsorbant

- La texture (surface et distribution de la taille des pores) ;
- La nature des groupements fonctionnels de surface ;
- Le taux de cendres.

I.4.2. Paramètres liés à l'adsorbat

- La taille des molécules ;
- La masse molaire ;
- La solubilité ;
- La polarité ;
- La nature des groupements fonctionnels.

I.4.3. Les Conditions opératoires

Parmi ces conditions [7] :

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

I.5. Les isothermes d'équilibre d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe émet des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [8]. L'étude des isothermes d'adsorption nous permet d'avoir des informations sur le mécanisme d'adsorption dont les caractéristiques les plus importantes sont les suivantes [9] :

- Vitesse d'adsorption;
- Existence de paliers sur les isothermes;
- Type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire);

- Orientation des molécules adsorbées;
- Influence de la température;
- Nature des interactions adsorbant-adsorbât.

I.6. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs classifications sont proposées pour les isothermes d'adsorption. On distingue Celle de l'I.U.P.A.C, celle de Brunauer et Coll et celle de Gilles et Coll.

Les classifications des isothermes les plus connues sont [10]:

I.6.1. Classification de Gilles

Gilles et al (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont on distingue quatre classes principales d'isothermes nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition constante). La figure 2, illustre la forme de chaque type d'isothermes. Dans chaque classe on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut induire une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouches [11].

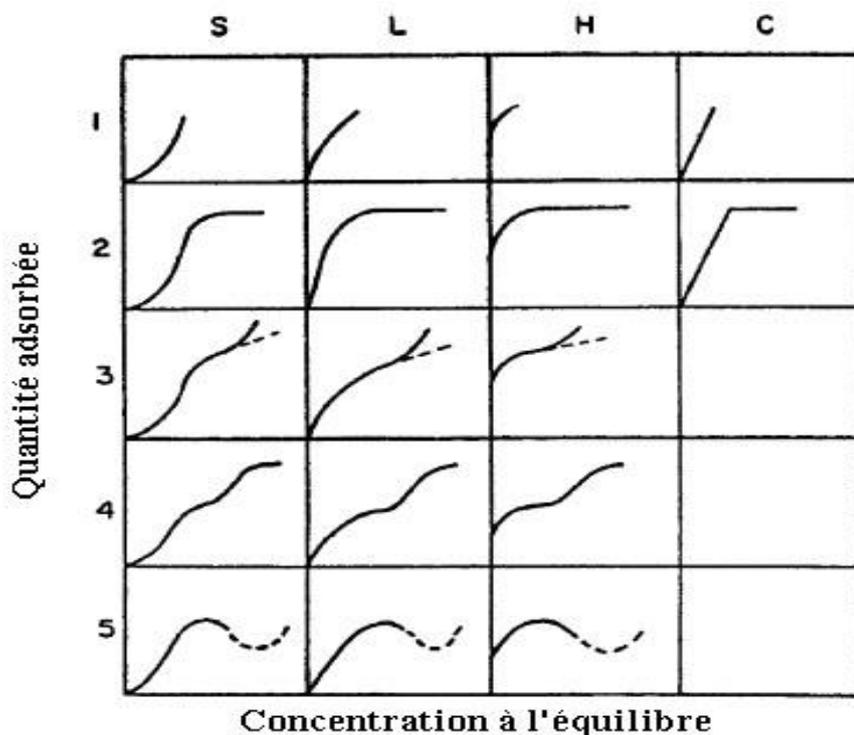


Figure 2 : Principaux types d'isothermes (H, L, S et C) [11].

Chapitre I : Théorie de l'adsorption

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

- ❖ **Isotherme de type S** : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) [12].
- ❖ **Isotherme de 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 [13].
- ❖ **Isotherme de type H** : Egalement appelée de haute affinité, elle peut être considérée comme un cas spécial de l'isotherme L. Ce type d'isotherme indique que l'adsorbant a tellement d'affinité pour l'adsorbant qu'en solution il est quasi complètement adsorbé, c'est pourquoi la partie initiale de la courbe est verticale [12].
- ❖ **Isotherme de type C** : Elle se caractérise par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption [12].

I.6.2. 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 [14].

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'adsorbant 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 25 et 1000 Å.

La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

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

Type VI : Cette isotherme est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme.

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

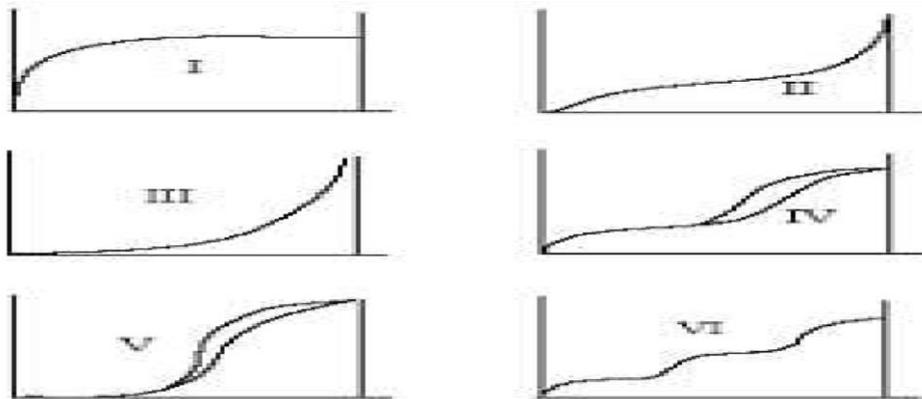


Figure 3 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C.

I.7. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

Le choix du modèle est déterminant pour mieux appréhender les résultats obtenus. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée.

I.7.1. Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918.

Chapitre I : Théorie de l'adsorption

Ce modèle, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Il est basé sur trois hypothèses [15] :

- ✓ L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- ✓ Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- ✓ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

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

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

Où :

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

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

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

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

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

q_m et K_L , sont déterminées à partir de la droite obtenue en portant C_e/q_e en fonction de C_e .

La caractéristique de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un nombre sans dimension appelé paramètre d'équilibre R_L (dit aussi facteur de séparation), défini par McKay et Coll en 1989 [16] par la relation (2) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

Où :

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

L'équilibre est dit :

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

I.7.2. Modèle de Freundlich

C'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).

Il est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est contradictoire avec l'expérience.

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (3) [17].

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Où :

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

L'équation de Freundlich peut être représentée sous une forme linéaire selon l'équation (4) [17].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

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 de l'adsorbant sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [18] :

- $1/n = 1$: 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 [19] 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 Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbant dans l'isotherme d'adsorption. Temkin a supposé que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire et non pas exponentiel comme dans le cas du modèle de Freundlich. Elle a surtout été observée pour des taux de recouvrement compris entre 0.4 et 0.8. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur

Chapitre I : Théorie de l'adsorption

une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface [20,21].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation (5) :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T C_e) \quad (5)$$

Sa linéarisation donne :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e = B_T \ln A + B_T \ln C_e \quad (6)$$

Où :

$$B_T = \frac{RT}{b}$$

et : $A = K_T$ (7)

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

T : Température absolue (K) ;

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

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

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

I.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent de comprendre le mécanisme qui contrôle le processus d'adsorption.

I.8.1. Cinétique de premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 [22]. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et sites actifs. L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption de 1er ordre est :

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

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

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

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

Avec :

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

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

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

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

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

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

I.8.2. Cinétique de second ordre

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre espèces en solution et adsorbées, le modèle de second-ordre suit l'équation (11) [23].

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

Où :

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

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

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

Avec :

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

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

I.9. Détermination des paramètres thermodynamiques

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques telles que la variation de l'entropie (ΔS), de l'enthalpie (ΔH) et de l'enthalpie libre (ΔG). Celles-ci nous renseignent respectivement, sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption et de préciser la spontanéité ou

Chapitre I : Théorie de l'adsorption

non du processus d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par la relation 14 [24] :

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

Avec :

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

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \cdot V \quad (15)$$

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 (17) :

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

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

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

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

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

D'autre part :

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

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

La combinaison des équations (19) et (20), conduit à l'équation (21) correspondant à la loi de Van 't Hoff :

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

Chapitre I : Théorie de l'adsorption

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer les valeurs de ΔS^0 , ΔH^0 et ΔG^0 du processus d'adsorption [25].

Chapitre II
Généralités sur les
colorants

II.1. Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancré étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20 ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels [26]

II.2.Définition

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [27]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm).En général les colorants consistent en un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et de structures aromatiques [28].Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires.

Chapitre II :Généralités sur les colorants

Tableau 2 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [28].

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

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [28] :

- Résistance à la l'abrasion.
- Stabilité photolytique des couleurs.
- Résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes.

II.3. Utilisations et applications

Dans l'industrie [29]:

- Textile : de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire) ;
- Des matières plastiques (pigments);
- Du bâtiment : peintures (pigments);
- Pharmaceutique (colorants) ;
- Des cosmétiques;
- Agroalimentaire (colorants alimentaires);
- De l'imprimerie (encre, papier).

II.4. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou tinctoriale.

- La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [30].
- La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

Chapitre II :Généralités sur les colorants

Les tableaux (3) et (4) regroupent respectivement les colorants selon la classification chimique et tinctoriale

II.4.1. Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore (tableau 3)

Tableau 3 : Classification chimique des colorants [31,32].

Colorants	Utilisations
Azoïques : Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).	Teinture des fibres cellulosiques.
Anthraquinoniques : Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH ₂ , NR ₂ .	Teinture de textile
Indigoïdes : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel.	Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.
Thiazines : Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.	-Textile - médecine -pharmacie -peinture
Xanthènes :Composés hétérocycliques de formule C ₁₃ H ₁₀ O, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.	Teinture de textile fongicide.
Phtalocyanines : Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).	- Colorants - Pigments

Chapitre II :Généralités sur les colorants

<p>Nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p>	<p>Coloration de papier.</p>
<p>Triphénylméthanés : Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.</p>	<p>-Colorants textile -Indicateur de Ph</p>

II.4.2 Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Quelques exemples sont mentionnés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Classification tinctoriale des colorants synthétiques [33,34].

Colorant	application	Systèmes
Acides	- Polyamide (70 à 75 %) - Laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	azoïques
Mordants	- laine - soie	Contient un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt pour donner différents complexes colorés.
Métallifères	- Fibres polyamides	Azoïques contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni, Cu)

Chapitre II :Généralités sur les colorants

Directs	- Viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose.
Basiques (cationiques)	Fibres : acryliques, polyamide	Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire.
Au Soufre	Fibres : acryliques, polyamide	Azoïques contiennent un groupe amine Quaternaire
De Cuve et leurs Leuco esters	Teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques	Indigoïdes et anthraquinoniques
Dispersés	Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique	- Azoïques 50% -Anthraquinoniques (25 %), + méthane, nitro et naphthoquinone. Caractéristiques : l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible
Réactifs	Teinture du coton et de la laine et des polyamides	Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile.
Pigments	Utilisés dans les procédés d'impression	Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe,Mo, Ca, Al, Ma, Cd, Cr.

II.5. Toxicité

Depuis la moitié du dix-neuvième siècle, les chercheurs ont synthétisé des milliers de colorants correspondants à la teinte de différentes fibres, mais parallèlement à cette recherche, les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et surtout toxiques de ces colorants de synthèse [36]. Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux [35,37]

II.5.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche ont montré que les colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observées avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes [38]. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [39].

II.5.2. Impact environnemental

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations. Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Les phénomènes induits par les rejets textiles sont pour une part à court terme (dangers évidents) et d'autre part, à long terme [40] (figure 4).

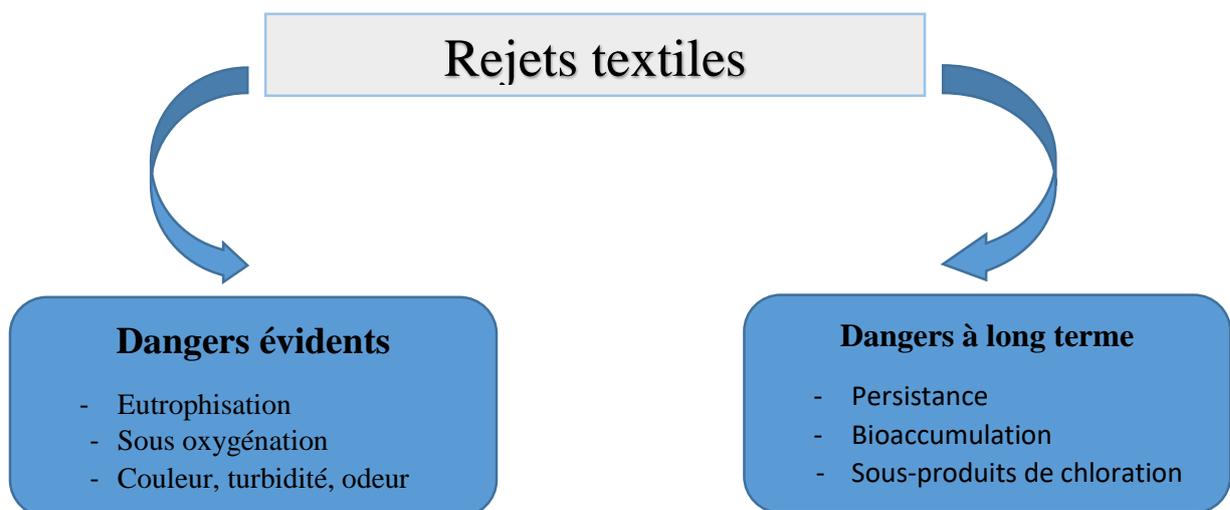


Figure 4 : Dangers des rejets textiles

II .5.2.1. Dangers évidents

- **Eutrophisation** : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques et altérer la production d'eau potable [41].
- **Sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. **Manahan** estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau. [42]
- **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs et colorations anormales, qui rendent l'eau impropre à la consommation [43].

II.5.2.2. Dangers à long terme

- **La persistance** : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [44]. Cette persistance est en étroite relation avec ses réactivités chimiques.
- **Cancer** : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation [45].
- **Bioaccumulation** : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs plus élevées en substances toxiques [46].

II.6.Traitements des effluents colorés

L'utilisation intense des colorants et l'énorme risque que représente pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. De ce fait, de nombreuses méthodes de dépollution ont été développées pour la sauvegarde de l'environnement (figure 5).

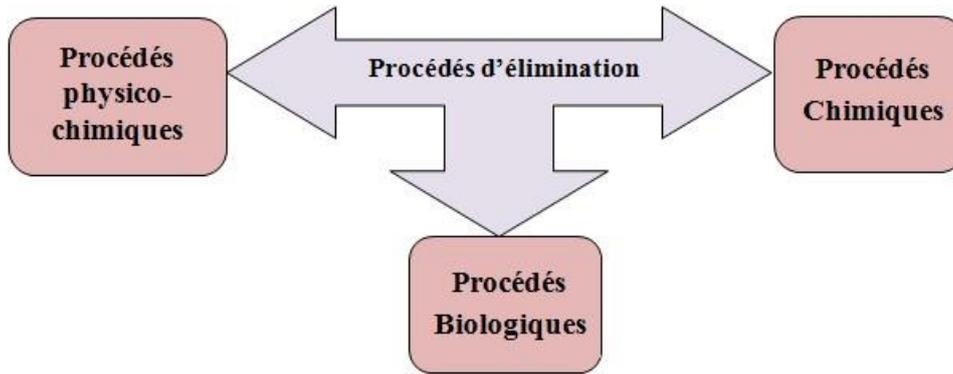


Figure 5 : Différents procédés d'élimination des colorants

Parmi les techniques les plus couramment utilisées dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [47] et Kurbus et al. [48], on peut citer les procédés chimiques, biologiques et physico-chimiques.

II.6.1.Méthodes chimiques

✓ **Procédés d'oxydation classique (POC):**

Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, par des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium, l'ozone, ou encore le peroxyde d'hydrogène, en présence ou non du catalyseur [49].

✓ **Les procédés d'oxydation avancée (POA) :**

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Elles consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen de rayonnement ultraviolet (UV) en présence d'hydrogène peroxyde [50,51].

II.6.2.Méthodes biologiques

L'élimination des polluants organiques par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature utilise toujours pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés se produisent selon deux modes [52]:

a)-En mode aérobie : La dégradation de la matière organique par les microorganismes est effectuée en présence d'oxygène.

b)-En mode anaérobie : La matière organique est dégradée sous l'action des microorganismes en absence d'oxygène.

II.6.3.Méthodes physico-chimiques

✓ Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano filtration ou encore l'osmose inverse [53].

✓ La coagulation-floculation

Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration [54].

✓ Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe [55].

✓ L'adsorption

C'est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [56].

Parmi ces méthodes, l'adsorption avait été souvent préférée car en plus de l'utilisation d'adsorbants à prix réduit pour le traitement des eaux, elle est viable économiquement car on peut exploiter des supports naturels ou synthétiques et elle est compatible avec les politiques de préservation de l'environnement.

Chapitre II :Généralités sur les colorants

Tableau 5 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [57].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun ; Chaux ; FeCl ₃ ; Polyélectrolytes .	Equipements simples, Décoloration ; Relativement rapide ; Réduction significative de la DCO.	Formation de boues ; Adjonction de produits chimiques nécessaires ; Fonctionnement onéreux ; Coagulants non réutilisables ; Réduction spécifique de la couleur ; peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO.
Filtration sur membranes	Osmose inverse ; Nanofiltration ; 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.	Traitements de gros volumes ; Diminution nette de la coloration ; Décoloration rapide et efficace ; Opération simple ; Oxydant puissant.	Investissements et coûts de fonctionnements très élevés ; Efficacité limitée pour certains colorants ; Produits d'oxydation inconnus ; Coûts élevés ; Formation de sous-produits de chloration (trihalométhanes) cancérigènes.

Chapitre III
Généralités sur les
déchets agricoles

III.1. Définition

Un déchet est tout résidu d'un processus de production de transformation, ou d'utilisation, toute substance, matériau produit ou plus généralement, tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon [58].

Les déchets peuvent être sous forme, liquide, solide ou gazeuse. Ils sont produits par les activités humaine ou industrielle et /ou les phénomènes naturels (épuration volcanique, inondation etc.) En général ils sont classés en fonction de différents critères comme leur source, leur composition et leur toxicité. Les déchets solides sont soit incinérés, soit traités et recyclés, soit mis en décharge après leur inertage. Pour les effluents liquides et gazeux, différents traitements physico-chimiques et/ou biologiques, ont été développés dans le cadre de leur élimination [59].

III.2. Les déchets agricoles

Ils désignent les déchets qui 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, emballages vides ayant contenu des produits phytosanitaires) [60].

III.2.1. Composition chimique

Les déchets agricoles sont essentiellement composés de matières organiques issues de la photosynthèse. Le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont les quatre éléments principaux des composés organiques. Dans les matières organiques d'origine végétale, ils sont présents sous forme de polymères naturels comme la cellulose, l'hémicellulose, les lignines...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 [59].

III.3. 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 pin, de grenades, de noix de coco, la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave, etc.), ou des déchets d'animaux comme la biomasse bactérienne morte ou vivante tels que : les algues, les levures, les champignons, les mousses [61].

Chapitre III : Généralités sur les déchets agricoles

Les biosorbants sont des squelettes organiques constitués de polysaccharides de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ils désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Leur utilisation en tant que matériaux, vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé [62].

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

Les déchets agricoles sont économiques et écologiques en raison de leur composition chimique unique, et leur disponibilité en abondance, de nature renouvelable et à faible coût ce qui en fait des matériaux intéressants pour l'élimination des polluants de l'eau [63].

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

III.4.1. Ecorces de pamplemousse

Un charbon actif a été préparé par activation à l'hydroxyde de potassium (KOH) des écorces de pamplemousse et a été utilisé comme adsorbant pour l'élimination d'un colorant le Vert de Malachite (MG). Les résultats ont montré que le taux d'élimination maximal est supérieur à 90% et obtenu dans les conditions suivantes : pH 9, une concentration en Vert de Malachite de 2g/L, une dose d'adsorbant de 1g/L et à 40 °C [64].

Luo et al, ont étudié l'adsorption du plomb par des écorces de pamplemousse activées au $ZnCl_2$. Les résultats ont montré que le taux d'élimination des ions Pb^{2+} de l'eau est supérieur à 90% à pH compris entre 5.3 et 6.5, pour un temps de contact de 1,5 h, des concentrations en adsorbant et adsorbant respectivement égales à 10g/L et 100mg/L et à 30 °C [65].

III.4.2. Epluchures de pomelo

Les épluchures de pomelo activées au chlorure de zinc ($ZnCl_2$) ont été utilisées comme adsorbant dans l'élimination des ions Cu^{2+} des eaux usées. La quantité maximale adsorbée est de 19.7 mg/g à pH 4, concentration en ions Cu^{2+} de 125 mg/L et à 25° C [66]. Les épluchures de pomelo ont également été utilisées comme adsorbant dans l'élimination

Chapitre III : Généralités sur les déchets agricoles

d'un colorant BM (le bleu de méthylène). Les résultats ont montré que la quantité maximale de colorant éliminée est de 133 mg/g, pour des concentrations en bleu de méthylène et en épiluchures de pomélo respectivement égales à 140 mg/L et 4g/L, à 30° C et à pH= 8 [67].

III.4.3. Pelures de jacquier

Les épiluchures de jacquier traitées à l'acide sulfurique (H_2SO_4) ont été testées comme adsorbant dans l'élimination des ions Cd^{2+} dans les eaux usées. Les résultats ont montré que le taux d'élimination des ions Cd^{2+} a augmenté de 13.1 à 98.7% avec l'accroissement du pH de 2 à 5 pour une concentration en ions Cd^{2+} de 40 mg/L et une dose d'adsorbant de 0.7 g/L [68].

III.4.4. Pelures de bananes

Les pelures de banane non traitées (UTBP), les peaux de banane hydrolysées alcali (AIBP), les peaux de banane hydrolysées à l'acide (AcBP) et les peaux de banane blanchies (BBP) ont été utilisées séparément comme adsorbants pour l'élimination des ions Cr^{+6} et Mn^{+2} . Les capacités d'élimination maximales de Cr^{+6} sont : UTBP (45%), AIBP (87%), AcBP, (67%) et BBP (40%). Tandis que les capacités maximales d'élimination de Mn^{+2} par les adsorbants, UTBP, AIBP, AcBP et BBP, sont respectivement égales à 51, 90, 74 et 67 % et sont obtenues dans les conditions suivantes : à une concentration initiale en ions Cr^{+6} ou Mn^{+2} de 3 mg/L, une dose d'adsorbant de 4 g/L, à pH=6 et un temps de contact de adsorbat/adsorbant de 60 min [69].

III.4.5. Pelures d'ail

L'étude de l'optimisation de l'adsorption du phénol sur les pelures d'ail a également été menée par Muthamilselvi et al. Les conditions optimales pour l'élimination maximale du phénol d'une solution aqueuse de 50 mg/L sont : pH=2, concentration de l'adsorbant: 2,1 g/ L, temps de contact 7 h et une vitesse d'agitation de 135 ppm. Les résultats de l'étude ont montré qu'une élimination du phénol à plus de 80% était possible dans les conditions optimales susmentionnées [70].

III.4.6. Peaux de Cucumis Sativus

L'adsorption des ions Cd^{2+} par les peaux de Cucumis Sativus modifiées (CSP) par traitement à l'acide chlorhydrique (HCl) a été étudiée par Pandey et al. Le taux d'élimination maximal est de 84,85% dans les conditions suivantes : 20 mg / L d'ions Cd^{+2} à pH 5 [71].

III.4.7. Les grignons d'olives ou déchets d'olives

Les grignons d'olives sont les résidus solides résultant de l'extraction d'huile, alors que les résidus liquides sont dénommés margines. Ce sont des sous-produits du processus d'extraction de l'huile d'olive, composés de peaux, des résidus de la pulpe et des fragments des noyaux. Depuis les années 1990, où les exigences environnementales relatives aux rejets liquides à charge polluante non nulle ont pris de l'ampleur, les moulins à huile rejettent de moins en moins de margines, mais au contraire des grignons à teneur en eau plus élevée, appelés « grignons pâteux » ou « marginions » (contraction de margines et grignons, à l'instar de *alperujo*, contraction de *alpechin* et *orujo* en Espagne). Le terme « grignons » est cependant le seul utilisé dans les textes réglementaires, la seule différence entre les grignons classiques et les grignons pâteux étant la teneur en eau.

Les grignons d'olives ont été utilisés en biofiltration à l'échelle pilote en tant que « couche support » en dessus de la chènevotte en tant que « couche active ». L'objectif était d'étudier la capacité de ces deux matériaux travaillant ensemble comme un seul milieu filtrant poreux. L'impact de la hauteur de la couche active sur la performance du biofiltre a été étudié expérimentalement grâce à deux biofiltres, un premier présentant une répartition des matériaux en deux hauteurs égales, l'autre avec 80 % de couche active sur 20 % de hauteur de couche support. Les deux pilotes ont été alimentés à raison de 75 L·j⁻¹·EH-1 (EH: équivalent-habitant) avec des eaux usées domestiques synthétiques. Les résultats ont montré une réduction de la demande biochimique en oxygène en cinq jours (DBO) et des matières en suspension (MES) de plus de 90 % après dix semaines de fonctionnement. Cette performance s'est maintenue après plus de 30 semaines de fonctionnement continu. Par ailleurs, six prototypes de biofiltres ont été installés pour traiter les eaux usées domestiques de résidences unifamiliales dans des conditions réelles. Les objectifs de cette étude sont de caractériser l'efficacité du traitement de ces prototypes sur plusieurs années dans des conditions réelles, de déterminer l'entretien requis par une telle technologie et d'étudier l'influence de paramètres tels que la hauteur du biofiltre, l'aération et le nombre d'habitants. L'efficacité de traitement à long terme de l'un des biofiltres, qui fonctionne depuis près de quatre ans, est remarquable. Les pourcentages moyens de réduction de la demande chimique en oxygène (DCO), de la DBO et de MES sont respectivement de plus de 83, 97 et 96 %, laissant espérer des résultats prometteurs pour les cinq autres [72].

Le grignon d'olive est utilisé aussi avec les noyaux de dattes dans le domaine de traitement des effluents liquides industriels. Les deux matériaux ont été utilisés sous leurs formes natives ainsi qu'activées chimiquement par l'acide phosphorique tout en les

Chapitre III : Généralités sur les déchets agricoles

mélangeant à différents pourcentages pour améliorer leur capacité adsorptive. Des essais d'adsorption sur des substances en solution synthétique de dimensions et nature chimique différentes (phénol et Iode) ont été réalisés. La quantité maximale adsorbée est de 1,207 mg/g à pH compris entre 5 et 7, la capacité maximale a été obtenue dans le cas 50% du grignon, à température optimale de 30°C [73].

Partie Expérimentale

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé. Nous décrirons ensuite le mode de préparation des solutions de colorant, les techniques de mesure et d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour les tests d'adsorption de l'adsorbat utilisé : le Rouge Azucryl (RA), sur les déchets d'olives (DO)

I.2. Matériel et produits chimiques utilisés

I.2.1. Matériel

Pour nos expériences, nous avons utilisé le matériel suivant :

- **Broyeur** : de marque FRITSCH pour broyer le déchet agricole (déchet d'olive).
- **Tamiseuse** : L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque RETSCH AS400 équipée d'une série de tamis RETSCH de différentes dimensions (100 μm , 300 μm , 500 μm et 1mm). La durée du tamisage est de 4 min.
- **pH mètre**: La mesure du pH et de la température des solutions aqueuses du Rouge Azucryl (RA), a été effectuée à l'aide d'un pH mètre à affichage numérique de marque HANNA instruments (microprocessor pH meter), muni de deux électrodes combinées, l'une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la lecture de la température. Le pH des solutions aqueuses est ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH) de concentrations égales à 0.1N.
- **Centrifugeuse** : La séparation du mélange (Solution de RA-DO) 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 min.
- **Balance** : Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque KERN ACJ/ACS, de précision égale à $\pm 0.0001\text{g}$.
- **Plaque chauffante** : La température et la vitesse d'agitation ont été contrôlées à l'aide d'une plaque chauffante de marque SI Analytics GmbH.
- **Spectrophotomètre UV-Visible** : Les absorbances des solutions de RA ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-Visible mono-faisceau de marque SHIMADZU équipé d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou de la transmittance T.

I.2.2. Produits chimiques

Nous donnons dans le tableau 6 quelques caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Tableau 6 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Nomenclature	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Chlorure d'hydrogène	HCl	36.46	36.5-38	Honeywell
Hydroxyde de Sodium	NaOH	40.00	98-100.5	SIGMA-ALDRICH
Chlorure de sodium	NaCl	58.44	99.0-100.5	PROCHIMA-SIGMA
Acétone	C ₃ H ₆ O	58.08	99.5	BIOCHAM Chemopharma

I.3. Préparation et caractérisation de l'adsorbant (déchets d'olives)

I.3.1. Préparation

Les déchets d'olives utilisés dans cette étude proviennent d'une huilerie moderne d'extraction de l'huile d'olive. Les olives utilisées sont de différentes qualité, car cette huilerie reçoit des olives de plusieurs régions de la Kabylie (Bejaia, Tizi Ouzou). Ils ont été lavés soigneusement avec de l'eau de robinet puis avec de l'eau distillée tiède jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores, puis séchés à l'étuve à 80° C pendant 24 h. Ils ont ensuite subi un broyage suivi d'un tamisage à l'aide d'une série de tamis de différentes dimensions (100, 200, 300, 500 et 1000 µm, puis ils ont été stockés dans des flacons hermétiquement fermés. Pour notre étude nous avons retenu la fraction supérieure > à 1mm (figure 6).



Figure 6: Photo des déchets d'olives utilisés.

I.3.2. Caractérisation

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

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

La Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier est une technique d'analyse qui consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement infrarouge. Les molécules organiques soumises à ce rayonnement absorbent ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration. Suivant les types de liaisons et de fonctions chimiques présentes dans le milieu, un spectre infrarouge caractéristique de l'échantillon ou de sa surface analysée est obtenu [74]. Elle utilise le domaine infrarouge moyen qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . L'analyse de nos échantillons a été réalisée au laboratoire de génie des procédés à l'Université A.MIRA de Bejaïa avec un spectrophotomètre de marque Agilent Technologies Cary 630 FTIR, piloté par un micro-ordinateur.

I.3.2.2. Détermination des paramètres physico-chimiques

a) Taux d'humidité

La teneur en eau est un paramètre important qui influence la capacité d'adsorption d'un adsorbant, pour la déterminer nous avons appliqué le mode opératoire suivant [75]: Nous avons introduit dans un creuset séché à 110°C et refroidi, une masse de 2 grammes de déchets d'olives. L'ensemble est ensuite placé dans une 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).

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

Avec :

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

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

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

b) Taux de cendres

C'est la fonction globale exprimée en pourcentage, des cendres restant après combustion de l'échantillon. Nous avons introduit 5g de DO dans un creuset en céramique. L'ensemble est placé dans un four réglé à 950°C, avec une vitesse de chauffe de 5°Cet maintenu pendant 2 heures 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).

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

Avec :

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).

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

Il correspond à la valeur du pH, pour laquelle, la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle [76]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans le mécanisme. Pour déterminer le pH_{pzc} , des essais, ont été réalisés par une méthode simple et rapide [77]. Nous avons préparé des solutions d'eau distillée à différents pH (2, 4, 6, 8,10, et 12), puis nous avons ajouté le chlorure de sodium (NaCl) de concentration 0,01 M à chaque solution. Ensuite nous avons prélevé 50 mL de chaque solution à laquelle nous avons ajouté une masse de 0.15g de DO. Les suspensions ont été maintenues en agitation à une vitesse de 400 trs/min et à température ambiante, pendant 24h. A la fin de la manipulation, nous avons mesuré le pH_f . Le pH_{pzc} est le point d'intersection ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) en fonction du pH_i .

I.4. Caractéristiques de l'adsorbant (RA)

L'adsorbant utilisé dans notre étude est un colorant textile basique qui est le rouge Azucryl (RA) fourni par l'entreprise textile ALCOVEL d'Akbou (Algérie) dont la formule

Chapitre I : Matériel et méthodes utilisés

développée est représentée sur la figure 7 et les principales propriétés sont résumées dans le

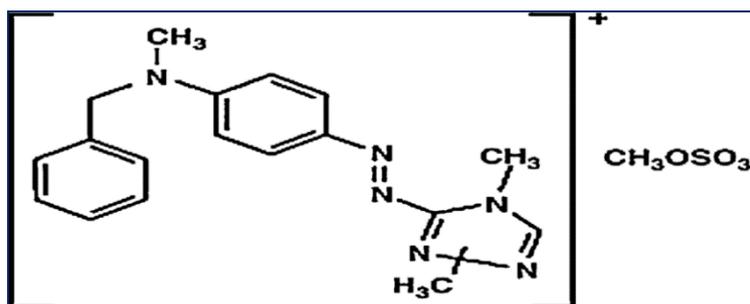


Figure 7 : Formule développée du Rouge Azucryl.

Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Azucryl.

Nom usuel	Formule chimique	Type	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau	λ_{\max} (nm)	pKa
Rouge Azucryl	C ₁₈ H ₂₁ N ₆ O ₄ S	Basique	432	Elevée	531	3.8

I.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible

Cette technique est basée sur la mesure de la transmittance T ou de l'absorbance A des solutions colorées contenues dans des cuves transparentes en verre ayant une longueur du trajet d'absorption égale à l. En général, entre la concentration d'un analyte absorbant et l'absorbance, il existe une relation linéaire qui s'exprime par l'équation de Beer-Lambert.

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

Où:

A : Absorbance ;

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

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

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

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

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

T : Transmittance.

I.4.2. Préparation des solutions

Des solutions de concentrations en RA égales à 20,40, 60,80, 120 et 200 mg/L, ont été préparées avec de l'eau distillée. 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 1 à 10mg/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. La figure 8 représente les courbes d'étalonnage de RA à différents pH

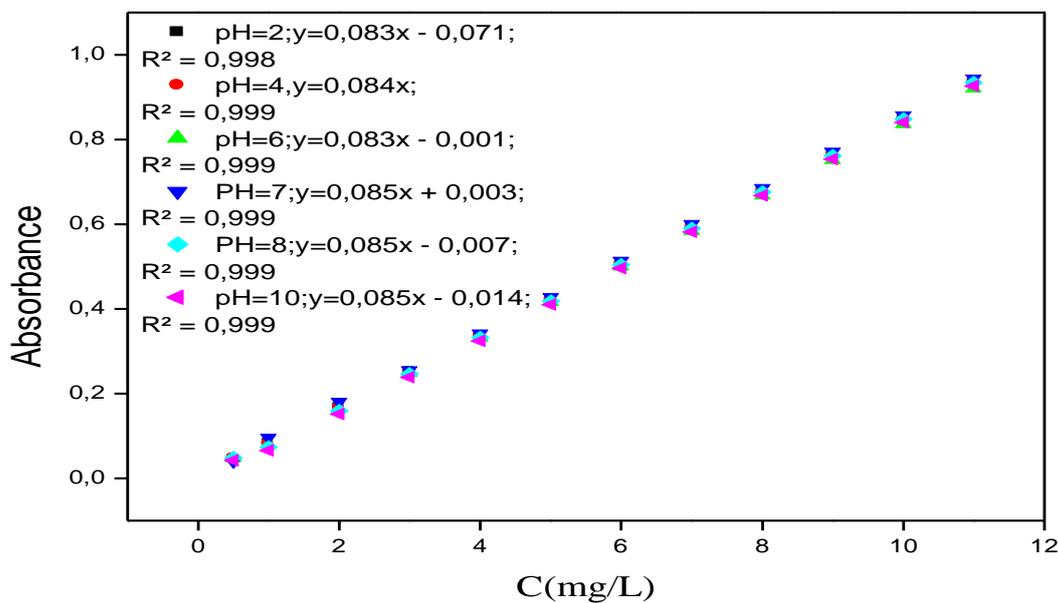


Figure 8: Courbes d'étalonnage de RA à différents pH

I.5. Essais d'adsorption du Rouge Azucryl (RA) sur les Déchets d'olive (DO)

Les déchets d'olive lavés, ont été séchés à l'étuve à 100°C pendant 24 heures puis déposés dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation ultérieure dans des essais d'adsorption.

I.5.1. Protocole expérimental

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des erlenmeyers couverts par de l'aluminium afin d'éviter la contamination de nos solutions par d'autres éléments et la

Chapitre I : Matériel et méthodes utilisés

modification du pH. Une quantité de DO de granulométrie supérieure à 1mm est introduite dans un erlenmeyer avec 100 mL de solution de Rouge Azucryl (RA) à une concentration donnée C_0 (mg/L). Le mélange hétérogène est soumis à une agitation magnétique permanente à l'aide d'un barreau magnétique, sur une plaque chauffante, afin d'assurer le contact entre l'absorbât et l'adsorbant (Figure 9). 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. Nous donnons sur la figure 9, le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.

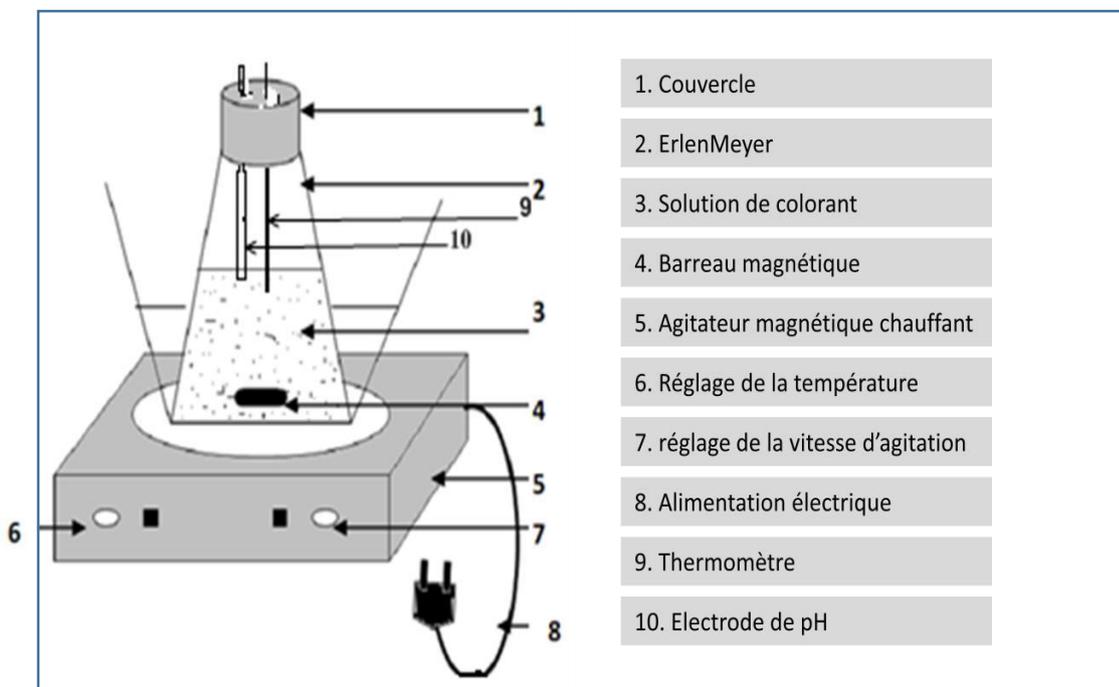


Figure 9 : Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.

I.6. Calcul du taux d'élimination

Les taux d'élimination (%) à l'instant t et à l'équilibre t_e sont calculées respectivement à partir des relations (25) et (26) [75] :

A l'instant t :

➤ Taux d'élimination à l'instant (%) = $\frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$ (25)

A l'équilibre t_e :

➤ Taux d'élimination à l'équilibre (%) = $\frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$ (26)

Chapitre I : Matériel et méthodes utilisés

Avec :

C_0 : Concentration initiale du colorant (RA) (mg/L).

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

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

Chapitre II

Résultats et discussions

Chapitre II : Résultats et discussions

Dans cette partie, nous donnerons d'abord les résultats de la caractérisation de notre adsorbant (DO). Nous donnerons ensuite les résultats des tests d'adsorption d'un polluant textile qui est le Rouge Azucryl (RA) par notre adsorbant (DO). Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des principaux paramètres du processus d'adsorption du système (RA/DO) tels que : le temps de contact (RA/DO), la concentration en RA, la masse de la suspension de DO, la vitesse d'agitation, la température, et le pH du milieu réactionnel.

II.1. Caractérisation de l'adsorbant (DO)

II.1.1. Caractérisation physico-chimique

Nous avons rassemblé dans le tableau 8 les caractéristiques physico-chimiques de notre adsorbant. Il ressort de ce tableau que notre adsorbant a un pH du point de charge nulle égale à 7.42, taux d'humidité et de cendres modérés.

Tableau 8 : Caractéristique physico-chimique des DO

Caractéristique	Valeur
pH _{pcz}	7.42
Taux d'humidité (%)	1.41
Taux de cendres (%)	14.4

II.1.2. Analyses par spectrométrie infrarouge a transformé de fourier (IRTF)

Nous donnons sur la figure 10, le spectre d'absorption infrarouge de notre adsorbant. Le tableau 9 regroupe, les différentes bandes observées sur le spectre IR. L'identification des groupements fonctionnels présents sur les DO et le Rouge Azucryl à été faite à l'aide du logiciel panorama 3.1 (c'est un logiciel permettant l'analyse des spectres IR et l'identification des groupements fonctionnels présents sur ces spectres).

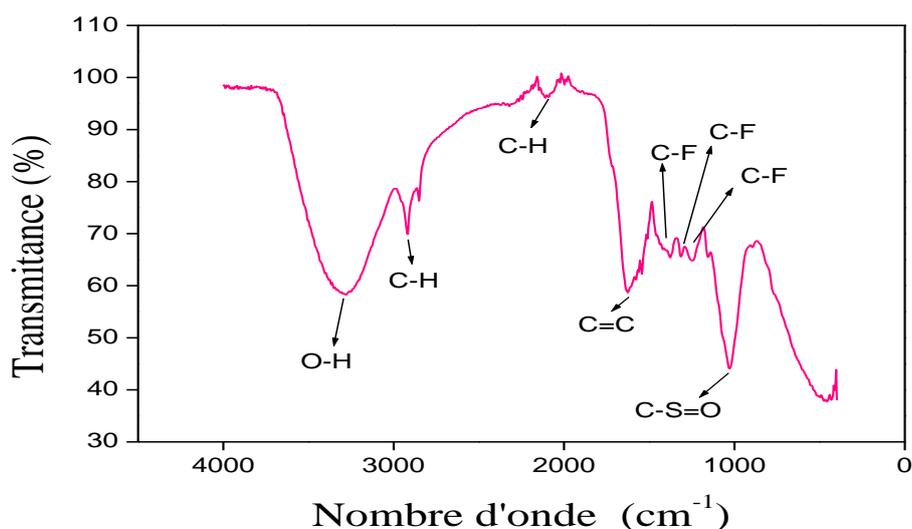


Figure 10: Spectre IR de Déchet D'olive (DO)

Tableau 9 : Bandes de vibrations IR du Déchet d'olive et groupements fonctionnels Identifiés.

Bandes de vibrations	Attribution	Nature de la bande	Groupement fonctionnel
[1020-1060]	v (C-S=O)	Largeur moyenne et de Faible intensité	Sulfoxyde aliphatique
[1415-1470]	v (C-H) (CH ₂)	Intense et fine	
[2858-3000]	v (C-H)	Fine et Intense	
[1000-1250]	v (C-O)	Fine et Intense	Hydroxy
[1415-1435]	v (C-H) (CH ₂ /CH ₃)	Fine et Intense	
[2845-2975]	v (C-H)	Fine et Intense	
[1070-1020]	v (C-O)	Fine et Intense	Hydroxy 1,2-Diol
[1400-1300]	v (O-H)	Fine et Intense	
[2975-2870]	v (C-H)	Fine et Intense	
[3300-3450]	v (O-H)	Large et intense	
[1200-1105]	v (C-F)	Fine et Intense	Triflorure de carbone
[1280-1175]	v (C-F)	Fine et Intense	
[1375-1260]	v (C-F)	Fine et Intense	
[1650-1605]	v (C=C)	Largeur moyenne et Faible	Alcène
[2900-3000]	v (C-H)	Intensité	

II.2. Caractérisation de l'adsorbat

II.2.1. Analyses par spectrométrie Infrarouge a Transformé de fourier (IRTF)

Dans la figure 11 nous présentons le spectre Infrarouge du Rouge Azucryl . Dans le tableau 10 sont rassemblés les différents groupements présents sur ce spectre.

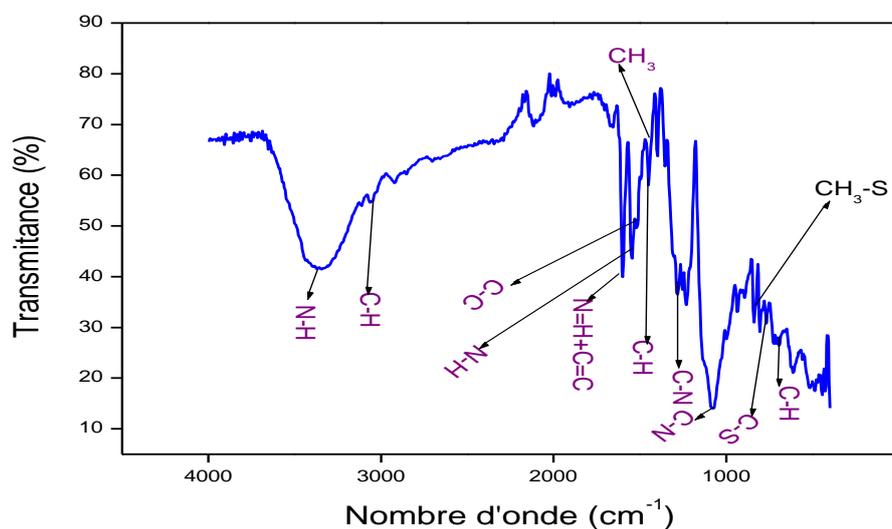


Figure 11 : Spectre IR du Rouge Azucryl.

Tableau 10: Bandes de vibration du Rouge Azucryl et groupements fonctionnels identifiés.

Bandes de vibrations	Attribution	Nature de la bande	Groupement fonctionnel
[3550-3270]	ν (N-H)	Intense et Large	Amine primaire
[2950-2910]	δ asym	Faible et Large	
[1630-1590]	(CH ₂)	Fine et Intense	
[1475-1430]	ν (N-H)	Fine et Intense	
[1385-1340]	ν (CH ₂ /CH ₃)	Fine et Intense	
[850-760]	ν (C-H) δ (N-H)	Faible	
[1610-1575]	ν (C-C)	Intense et fine	Amine aromatique
[1505-1470]	ν (C-C)	Intense et fine	
[1315-1260]	ν (C-N)	Intense et fine	
[850-680]	ν (C-H)	Intense et fine	
[3430-3360]	ν (N-H)	Large intense	

Chapitre II : Résultats et discussions

[1615-1570] [1450-1410] [1300-1200] [850-700]	ν (C=C) ν (C=N) ν (C=C) δ (C-H) plan	Intense et fine	Pyridine
[3030-2855] [1000-960] [1455-1405] [750-685]	ν (CH ₃ -S) ν (CH ₃ -S) ν (C-H) ν (C-S)	Faible et fine	Thioether aliphatique
[3090-3015] [1615-1580] [1520-1490] [835-690]	ν (C-H) ν (C-C) ν (C-C) ν (C-H)	Faible Intense et fine	Groupement aryl

II.3. Résultats des tests d'adsorption du Rouge Azucryl

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

Dans cette partie nous étudierons l'influence des paramètres suivants : le temps de contact (RA/DO), la masse de DO, la vitesse d'agitation, le pH et la température du milieu réactionnel sur la quantité de colorant adsorbée.

II.3.1.1. Influence du temps de contact

Le but d'étudier l'influence de temps de contact sur l'adsorption de RA/DO est de déterminer le temps nécessaire, pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption. Nous avons réalisé nos expériences dans les conditions suivantes : à une température de 20 °C, une vitesse d'agitation de 500trs/min, une masse d'adsorbant de 0.2g, un volume de la solution de RA de 100 mL à pH égal à 7 et une concentration en RA de 200mg/L. La figure 12 montre l'évolution de la quantité de colorant adsorbée q_t (mg/g) par les DO en fonction du temps de contact t (min).

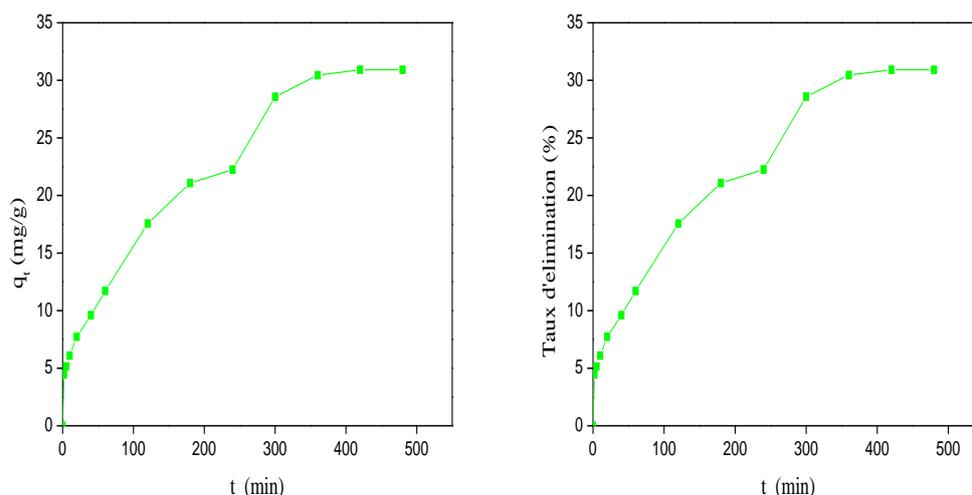


Figure 12 : Evolution de la quantité du colorant adsorbée et de Taux d'élimination par les DO en fonction de temps de contact.

L'analyse de la figure 12 montre que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 7 heures. 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 [78]. 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 [79]. Le temps d'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 7 heures, nous avons donc fixé la durée de contact RA/DO à 7 heures pour la suite des tests d'adsorption

II.3.1.2. Influence du pH

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'influence du pH sur la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre. L'adsorption du colorant RA a été réalisée sur les DO de masse 0,2 g, dans un volume de 100 mL de la solution de colorant de concentration 200 mg/L, à un temps d'équilibre (t_e) de 7h, une vitesse d'agitation de 500 trs/min, une température de 20°C, et des pH de 2, 4, 6, 7, 8 et 10. Le pH a été ajusté par l'ajout de l'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou l'hydroxyde de sodium NaOH (0,1 N), les résultats obtenus sont regroupés dans les Figure 13.

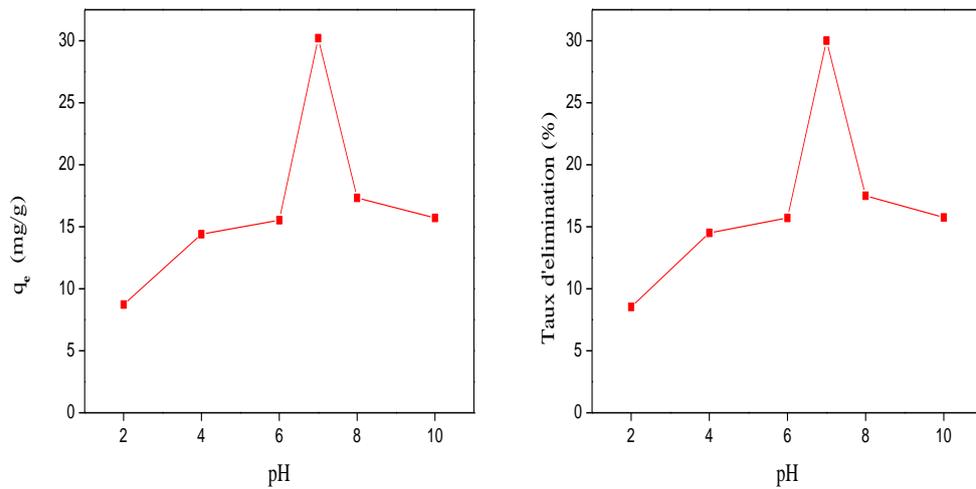


Figure 13 : Influence du pH sur le taux d'élimination et la quantité adsorbée de RA.

Il ressort de la figure 13 que la quantité de RA adsorbée (q_e) et le taux d'élimination augmentent quand le pH passe de 2 à 7. En effet ils passent respectivement de 8.72 à 30.21mg/g et (8.53 à 30.01 %).

II.3.1.3. Influence de la concentration de la suspension des DO

L'étude de l'influence de la concentration de la suspension des DO sur l'adsorption du colorant RA figure 14, a été réalisée avec un volume de la solution de colorant de 100 mL, une concentration de 200 mg/L, à pH 7, une vitesse d'agitation de 500 trs/min, pour la fraction des DO supérieure à 1 mm et à une température 20°C et un temps d'équilibre t_e de 7h.

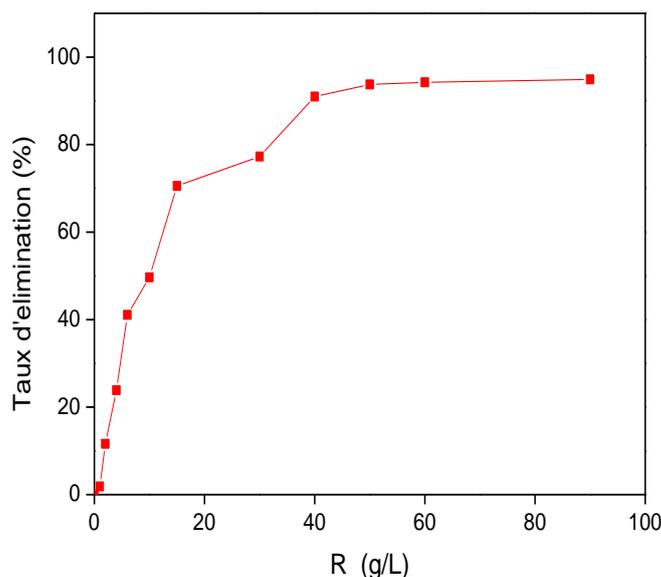


Figure 14 : Effet de la concentration de la suspension des DO sur le taux d'élimination de RA.

Nous constatons que le taux d'élimination de RA par les DO augmente avec l'accroissement de la concentration de la suspension en DO en effet, il passe de 1.85 à 94.22% quand la concentration de la suspension de DO passe de 1 à 60 g/L , ensuite il devient constant. L'augmentation de la masse des DO, engendre l'accroissement du nombre de sites actifs [80]. Ce qui entraîne l'accroissement du taux d'élimination des colorants. Quand la masse de l'adsorbant dépasse une certaine valeur, le rendement devient constant car l'ajout des DO n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle libre des grains suite à la formation d'agglomérats.

II.3.1.4. Influence de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur la quantité de RA adsorbée par les DO, nous avons mis en contact une solution du colorant de concentration égale à 200 mg/L avec une masse d'adsorbant de 6g en faisant varier la vitesse d'agitation de 100 à 600 trs/min pendant 7h. Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure 15.

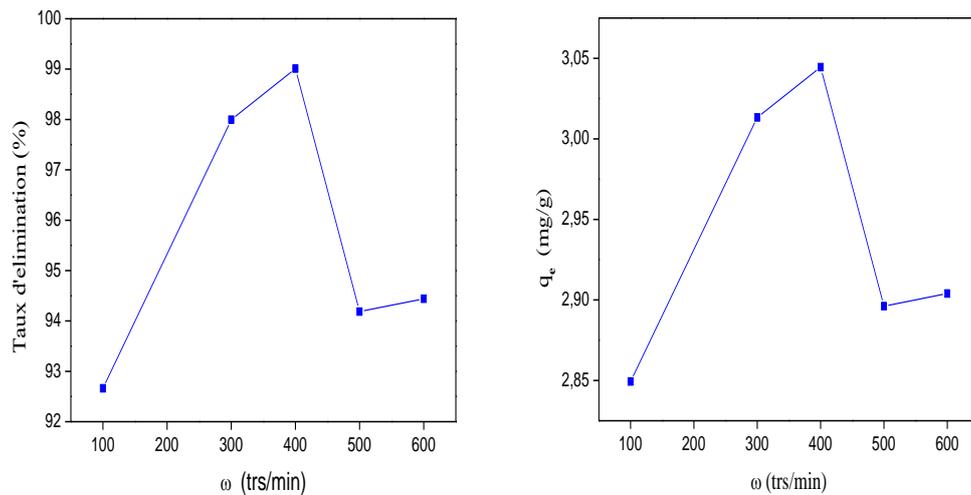


Figure 15 : Influence de la vitesse d'agitation ω (trs/min) sur l'adsorption du RA.

La figure 15, montre que la quantité adsorbée à l'équilibre, ainsi que le taux d'élimination augmentent quand la vitesse d'agitation passe de 100 à 400 trs/min ensuite ils diminuent considérablement.

La faible quantité de colorant adsorbée à une vitesse d'agitation de 100 trs/min est due à une mauvaise dispersion des grains de DO ce qui a pour effet de diminuer la surface d'échange entre les grains de DO et les molécules de colorant.

En revanche quand la vitesse d'agitation est trop grande supérieure à 400 trs/min, il y'a formation de grands tourbillons au sein de la solution ce qui diminue la surface de contact adsorbat-adsorbant.

II.3.1.5. Influence de la température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon la nature du matériau adsorbant et celle des molécules adsorbées. Dans le cas de notre étude, nous avons travaillé à des températures de : 20, 30, 40 et 50 °C. L'étude de l'influence de la température, sur la quantité du RA adsorbée et sur le taux d'élimination, est représentée sur la figure 16.

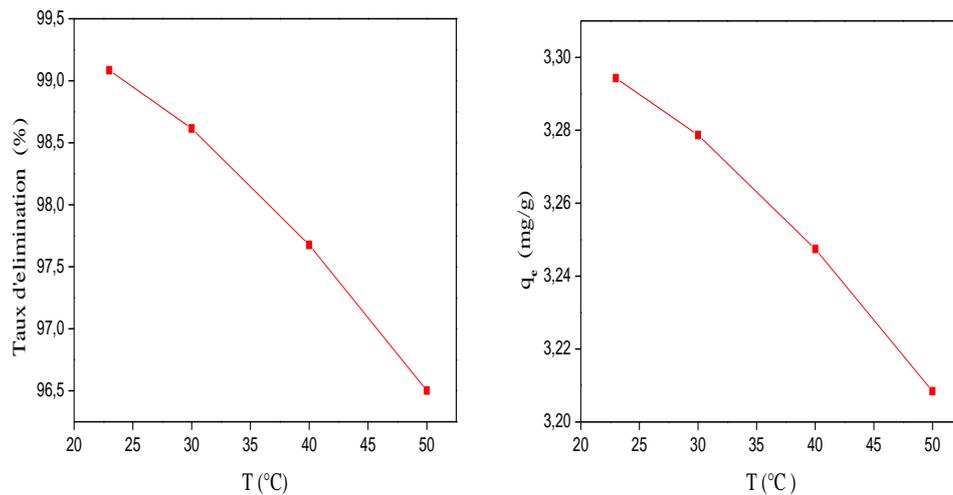


Figure 16: Influence de la température sur l'adsorption du RA.

L'observation de la figure 16, montre une diminution importante de la quantité et du taux d'élimination du colorant RA lorsque la température augmente. Cette diminution 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 l'adsorbat. Il est également à rapporter que les espèces plutôt adsorbées sur la surface de l'adsorbant ont tendance à se désorber à des températures élevées [81]. La représentation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer respectivement les variations standard : l'enthalpie (ΔH°), l'entropie (ΔS°) et de l'énergie libre (ΔG°). figure 17, Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de la courbe, sont consignés dans le tableau 11

Chapitre II : Résultats et discussions

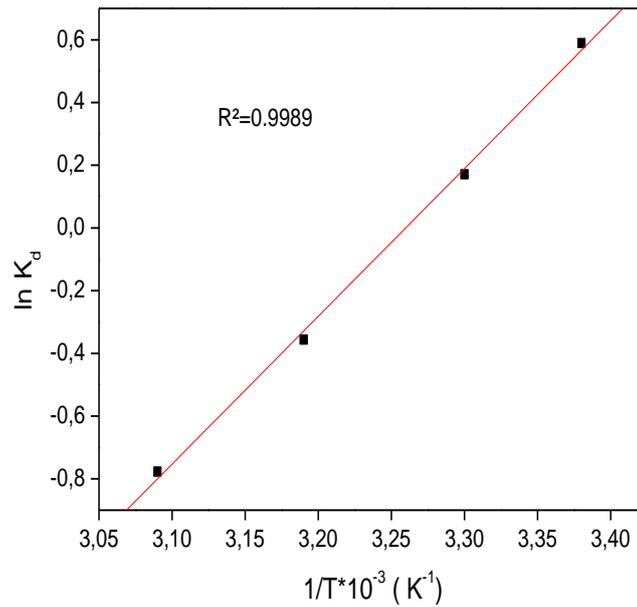


Figure 17 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

Tableau 11 : Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.

T(°C)	T(K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
23	296.15	-40.345	-0.132	-1.393
30	303.15			-0.473
40	313.15			0.842
50	323.15			0.258

Il ressort des résultats du tableau 11 que :

- $\Delta H^\circ = -40.345 \text{ kJ/mol} < 0$ et inférieur à 50 kJ/mol, donc le processus d'adsorption de RA par DO est exothermique et de nature physique ;
- ΔG° (kJ/mol) sont négatives pour les températures 20 et 30°C donc le processus d'adsorption de RA sur DO est spontané ;
- Pour les températures 40 et 50°C, les ΔG° sont positives donc le processus d'adsorption de RA sur DO est non spontané ;
- ΔS° négative donc il y'a diminution du désordre à l'interface RA-DO.

II.3.1.6. Influence du temps de contact et de la concentration initiale en RA

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'influence de la concentration initiale en RA et du temps de contact sur la quantité de RA adsorbée. Nous avons pour cela réalisés nos expériences dans les conditions suivantes : à une température de 20 °C, une vitesse d'agitation de 400trs/min avec une masse d'adsorbant de 30g, un volume de la solution de RA de 500 mL et à pH égal à 7. La figure 18 montre l'évolution de la quantité de colorant adsorbée q_t (mg/g) par les DO en fonction du temps de contact t (min).

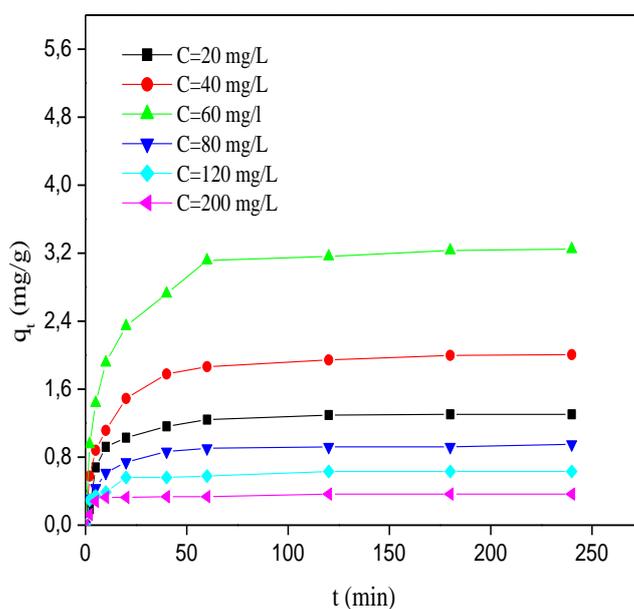


Figure 18 : Evolution de la quantité du colorant adsorbée par les DO en fonction de temps de contact.

Nous remarquons sur la figure 18 que l'adsorption de RA dépend fortement de sa concentration initiale. En effet, une augmentation de cette dernière, conduit à un accroissement de la quantité de RA éliminée, ceci est dû à l'augmentation de la force d'entraînement (gradient de concentration) entre RA et DO.

La figure 19 représente l'influence de la concentration initiale en RA sur la quantité fixée à l'équilibre.

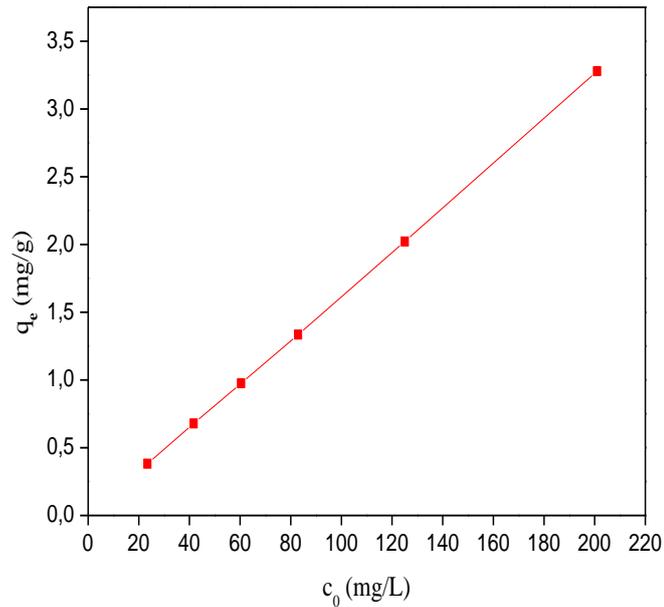


Figure 19 : Influence de la concentration initiale en RA sur la quantité fixée à l'équilibre.

II.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous traitons dans cette partie la modélisation des isothermes d'adsorption du colorant RA par les DO par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

II.3.2.1. Modèle de Langmuir.

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire ($C_e/q_e = f(C_e)$) est représentée sur la figure 20.

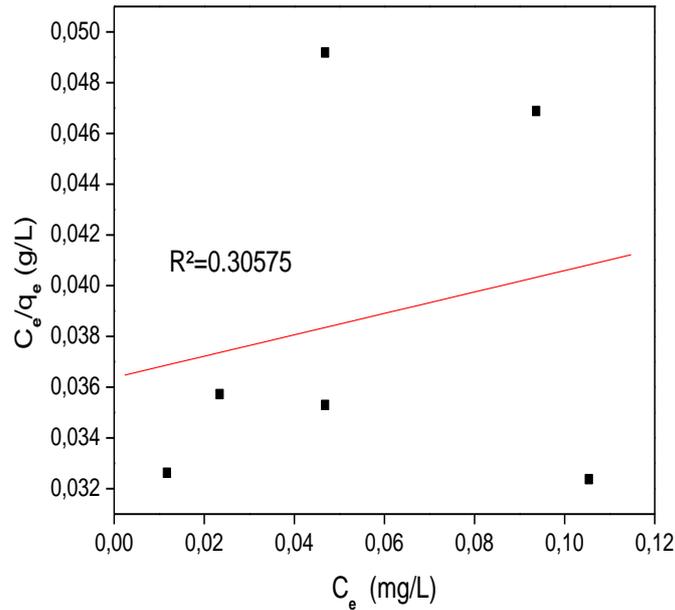


Figure 20: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

($m=6g$, $\omega=400\text{trs/min}$, $V=100\text{ mL}$, $T=23^\circ\text{C}$, $\phi>1\text{ mm}$, $t_e=4h$)

La courbe de la figure 20 obtenue en portant C_e/q_e en fonction de C_e n'est pas linéaire, par conséquent, l'adsorption du RA par le DO n'obéit pas au modèle de Langmuir.

II.3.2.2. Modèle de Freundlich

L'application du modèle de Freundlich sous sa forme linéaire ($\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$), la figure 21 montre que la courbe présente une linéarité par conséquent l'adsorption du RA sur les DO obéit à ce modèle.

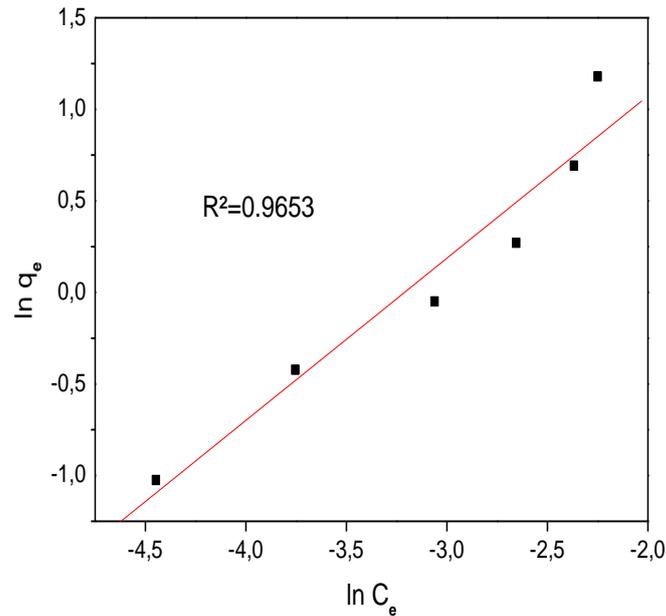


Figure 21 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

($m=6g$, $\omega=400\text{trs/min}$, $V=100\text{ mL}$, $T=23^\circ\text{C}$, $\phi>1\text{ mm}$, $t_e=4h$)

Dans le tableau 12, sont représentées les valeurs des constantes de Freundlich.

Tableau 12 : 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
23	16.434	1.159	0.86254	0.9653

D'après les résultats obtenus nous pouvons conclure que :

- La valeur du coefficient de corrélation 0,9653 montre que l'adsorption obéit au modèle de Freundlich ;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.

II.3.2.3. Modèle de Temkin

L'application du modèle de Temkin sous sa forme linéaire (q_e en fonction de $\ln C_e$) figure 22 ne montre pas une bonne linéarité sur la courbe, donc on conclue que l'adsorption du RA sur les DO n'obéit pas à ce modèle.

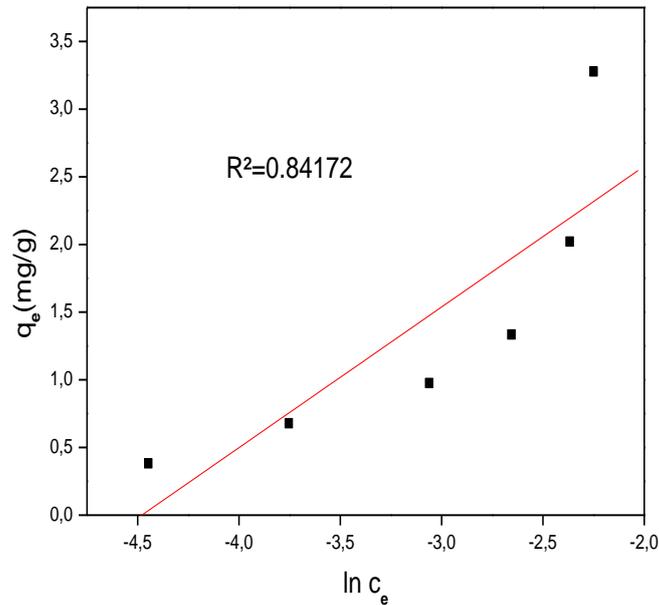


Figure 22 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

($m=6\text{g}$, $\omega=400\text{trs/min}$, $V=100\text{ mL}$, $T=23^\circ\text{C}$, $\phi>1\text{ mm}$, $t_e=4\text{h}$).

II.3.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption les modèles cinétiques de premier ordre et de second ordre.

II.3.3.1. Modèle cinétique de premier ordre

L'étude a porté sur la variation de $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps t . Nos résultats sont représentés sur la figure 23. Les points de ces courbes ne sont pas linéaires, par conséquent, la cinétique d'adsorption du colorant RA par les DO, n'est pas de premier ordre.

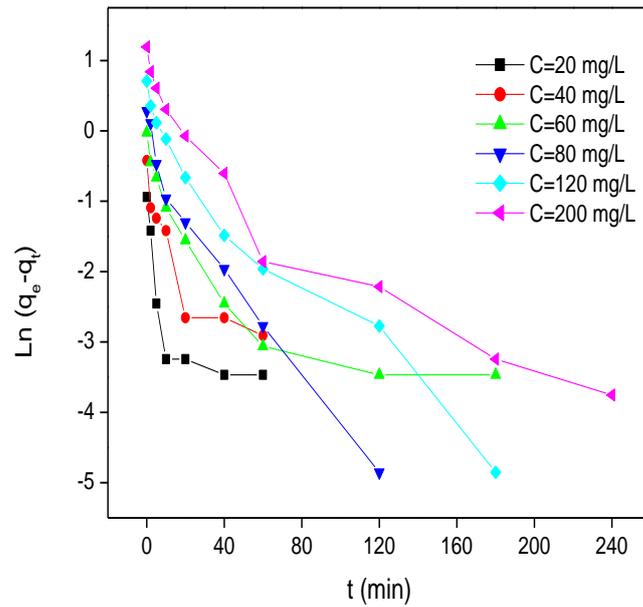


Figure 23: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour la différente concentration de RA.

($m=6\text{g}$, $\omega=400\text{trs/min}$, $V=100\text{ mL}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\phi>1\text{ mm}$, $t_e=4\text{h}$).

II.3.3.2. Modèle cinétique de second ordre

Les paramètres de la cinétique d'adsorption de second ordre ont été déterminés à partir de la représentation de t/q_t en fonction du temps. Pour cette étude, nous avons tracé t/q_t en fonction de t , nos résultats sont représentés sur la figure 24 et consignées dans le tableau 13.

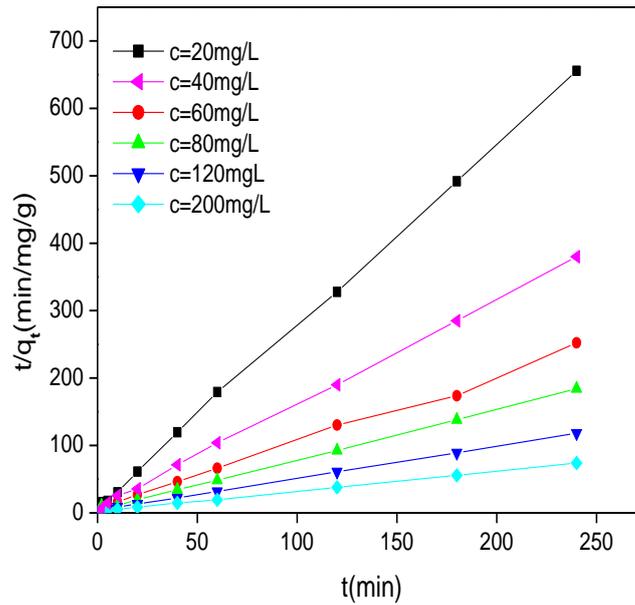


Figure 24 : Représentation graphique selon le modèle cinétique du second ordre pour les différentes concentrations.

($m=6g$, $\omega=400\text{trs/min}$, $V=100\text{ mL}$, $C=200\text{mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\phi>1\text{ mm}$, $t_e=4\text{h}$).

Il ressort du tableau 13, que les valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont proches de 1, et que les quantités adsorbées expérimentales ($q_{e\text{exp}}$) et calculées ($q_{e\text{cal}}$) sont voisines, ce qui signifie que la cinétique d'adsorption du colorant RA par les DO est régie par le modèle cinétique de second ordre.

Tableau 13 : Constantes de vitesse K_2 et quantités adsorbées à l'équilibre de RA par les DO.

C_0 (mg/L)	q_e calculé (mg/g)	q_e expérimentale (mg/g)	k_2 (min.g.mg ⁻¹)	R^2
20	0.369	0.390	1.048	0,9997
40	0.643	0.656	0.412	0,9996
60	0.994	0.976	0.206	0,9998
80	1.338	1.327	0.739	0,9993
120	2.074	2.029	0.087	0,9976
200	3.322	3.270	0.053	0,9995

Conclusion Générale

Conclusion

L'objectif visé dans le cadre de notre étude est la valorisation des déchets d'olives (DO) en les utilisant dans l'élimination d'un colorant de l'industrie textile, le Rouge Azucryl (RA) qui joue un rôle néfaste sur le plan environnemental.

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

- Les taux de cendres et d'humidité sont modérés et le pH_{pzc} (7,42) est neutre ;
- L'analyse par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier a révélé des bandes d'absorption principales attribuées aux groupement (Sulfoxyde aliphatique, Hydroxy, Hydroxy1,2-Diol, triflorure de carbone et l'alcène)

L'étude de l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption du Rouge Azucryl sur les déchets d'olives, a montré que :

- Le temps d'équilibre est atteint au bout de 7 heures, avec un taux d'élimination de 30,92% et une quantité de RA adsorbée de 30,91 mg, pour une concentration en RA de 200mg/L, une concentration de la suspension des DO de 2g/L, une vitesse d'agitation de 500 trs/min, à pH 7 et à 20°C ;
- L'étude de l'effet du pH a permis d'observer une fixation maximale (30%) à pH=7 ;
- Le taux d'élimination du Rouge Azucryl augmente avec l'accroissement de la Concentration de la suspension des DO, en effet il passe de 1.85 à 94.22% quand la concentration de la suspension des DO en suspension passe de 1 à 60 g/L, ensuite il devient constant, ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface disponible et donc le nombre des sites actifs d'adsorption ;
- La vitesse d'agitation optimale est de 400 trs/min avec l'augmentation de rendement jusqu'à 99% ;
- L'étude de l'effet de la température (20, 30, 40 et 50 °C) montre que le plus important pourcentage d'élimination (99.08%) de RA est observé à une température de 20°C ;
- La quantité de colorant adsorbé augmente avec l'accroissement de sa concentration ;
- Le taux d'élimination maximal (99,08%), est obtenu pour une concentration en RA de 200 mg/L, une vitesse d'agitation de 400 trs/min, à pH 7, à 20°C et une concentration de la suspension des DO de 60g/L ;

Conclusion Générale

La chaleur d'adsorption calculée (ΔH°) a révélé que la grandeur de l'enthalpie est de signe négatif, ce qui confirme que l'adsorption de ce colorant est exothermique.

Le processus d'adsorption de ce colorant est de nature physique, selon la valeur de l'enthalpie calculée (ΔH°), cette valeur a été trouvée inférieure à 50 kJ/mol. L'enthalpie libre (énergie de Gibbs) étant négative pour 20 et 30 °C ce qui affirme la spontanéité du processus d'adsorption, contrairement pour 40 et 50 °C, La valeur négative d'entropie (ΔS°) indique la diminution du désordre du colorant vis-à-vis la surface de l'adsorbant.

La cinétique d'adsorption a montré que le processus d'adsorption est lent et que l'équilibre atteint dans 4 heures, et que le processus d'adsorption du Rouge Azucryl suit le modèle de second ordre, ceci est clairement confirmé par la valeur de facteur de corrélation proche de 1 unité et que la quantité maximale d'adsorption calculée et expérimentale présente le même ordre de grandeur.

L'application des modèles d'adsorption Temkin, Freundlich, Langmuir aux résultats expérimentaux a montré que : l'adsorption de RA/DO se rapproche plus du modèle de Freundlich.

D'une façon globale, l'utilisation des déchets d'olives 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 de prévoir des traitements chimiques et physiques capables d'améliorer la capacité d'adsorption des déchets d'olives et leur utilisation comme adsorbants sur d'autres types de colorants (anioniques et neutres) et les métaux lourds.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] ERROUGANI, Abdelmoussehel. Fabrication et expérimentation d'un réfrigérateur solaire a adsorption utilisant le couple charbon actif-méthanol. Thèse de doctorat. University Mohammed V-Agdal, Faculté des sciences, Rabat, 2007
- [2] BARKA, Nouredine. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Mémoire fin d'étude. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc, 2008.
- [3] REUNGOAT, Julien. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. 2007. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- [4] AN, H. K., PARK, B. Y., et KIM, D. S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water research*, 2001, vol. 35, no 15, p. 3551-3556.
- [5] MARTINELLI, Isabelle. Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans un sol urbain: vers une approche globale et pluridisciplinaire. 1999. Thèse de doctorat. Lyon, INSA.
- [6] NIGRO, Sabrina, SIHALI, Louiza, BOUDRAHEM, Farouk, et al. Elimination des ions Pb²⁺ par adsorption sur des charbons actifs préparés et encapsulés dans un réacteur agité fermé. 2015. Thèse de doctorat. Université de Bejaia.
- [7] BAGANE, Mohamed et GUIZA, Sami. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. In : *Annales de Chimie Science des Matériaux*. No longer published by Elsevier, 2000. p. 615-625.
- [8] ANCHIETA, C. G., TOCHETTO, L., MADALOSSO, H. B., et al. Effect of thermal treatment on the synthesis of NiAl₂O₄ spinel oxide using chitosan as precursor. *Cerâmica*, 2015, vol. 61, p. 477-481.
- [9] CHITOUR, C. E. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide. *Physico-chimie des surfaces OPU*, 1992, vol. 2, p. 462.
- [10] DĄBROWSKI, A., PODKOŚCIELNY, P., HUBICKI, Z., et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 2005, vol. 58, no 8, p. 1049-1070.
- [11] RIBÉREAU-GAYON, P. Les composés phénoliques des végétaux. Dunod, Paris. Francia, 1968.
- [12] UBAGO-PÉREZ, Ruth, CARRASCO-MARÍN, Francisco, FAIRÉN-JIMÉNEZ, David, et al. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous and mesoporous materials*, 2006, vol. 92, no 1-3, p. 64-70.

Références bibliographiques

- [13] RIBÉREAU-GAYON, Pascal. Les Composés phénoliques des végétaux: par Pascal Ribéreau-Gayon.. Dunod, 1968.
- [14] CHITOUR, C. Physico-chimie des surfaces «l'adsorption gaz-solide et liquide solide», Tomes 2. 2013.
- [15] RAO, M., PARWATE, A. V., et BHOLE, A. G. Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash. Waste management, 2002, vol. 22, no 7, p. 821-830.
- [16] HAMEED, B. H. et RAHMAN, A. A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. Journal of hazardous materials, 2008, vol. 160, no 2-3, p. 576-581.
- [17] KANKOU, Mohamed Ould Sid'Ahmed Ould. Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie: Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides. 2004. Thèse de doctorat. Limoges.
- [18] UNIT, I., UNIT, I. I., UNIT, I. V., et al. CH9304 MASS TRANSFER I LTPC. ANNA UNIVERSITY:: CHENNAI 600 025 UNIVERSITY DEPARTMENTS, p. 22.
- [19] CHITOUR, C. Physico-chimie des surfaces, 2ème édition augmentée. 2004.
- [20] FERRANDON, O., BOUABANE, H., et MAZET, M. Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 1995, vol. 8, no 2, p. 183-200.
- [21] FIERRO, V., TORNÉ-FERNÁNDEZ, V., et CELZARD, A. Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, vol. 101, no 3, p. 419-431.
- [22] HO, Yuh-Shan. Review of second-order models for adsorption systems. Journal of hazardous materials, 2006, vol. 136, no 3, p. 681-689.
- [23] ÖZCAN, A. Safa, GÖK, Özer, et ÖZCAN, Adnan. Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. Journal of Hazardous materials, 2009, vol. 161, no 1, p. 499-509.
- [24] ÖNAL, Y., AKMIL-BAŞAR, C., et SARICI-ÖZDEMİR, Ç. Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. Journal of hazardous materials, 2007, vol. 146, no 1-2, p. 194-203.
- [25] LIN, Su-Hsia et JUANG, Ruey-Shin. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. Journal of hazardous materials, 2002, vol. 92, no 3, p. 315-326.

Références bibliographiques

- [26] ÖNAL, Y., AKMIL-BAŞAR, C., et SARICI-ÖZDEMİR, Ç. Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 2007, vol. 146, no 1-2, p. 194-203.
- [27] NEEDLES, Howard L. *Textile fibers, dyes, finishes, and processes: a concise guide*. 1986.
- [28] WELHAM, Arthur. *The theory of dyeing (and the secret of life)*. 2000.
- [29] NEEDLES, Howard L. *Textile fibers, dyes, finishes, and processes: a concise guide*. 1986.
- [30] GUIVARCH, Elodie. *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques*. 2004. Thèse de doctorat. Université de Marne-la-Vallée.
- [31] CRÉPY, M. N. *Dermatoses professionnelles allergiques aux métaux. Deuxième partie: allergie de contact aux composés du chrome* INRS. TA, 2010, vol. 85.
- [32] SWAMY, Janani. *The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus Trametes versicolor*. 1998.
- [33] BOUGUERIA, Hassiba. *Synthèse et structure de complexes de métaux de transition à ligands azoïques tinctoriaux*.
- [34] BELMOUDEN, M. *Faculté des Sciences d'Agadir*. 2000. Thèse de doctorat. Thèse de doctorat.
- [35] NOZET, Henri et MAJAULT, Joseph. *Textiles chimiques: fibres modernes*. Eyrolles, 1976.
- [36] BALDWINSON, T. M. *Colorant and auxiliaries: organic chemistry and application properties. Colorants and Auxiliaries. Society of Dyers and Colourists, Bradford*, 1990, vol. 2, p. 374-375.
- [37] MANSOUR, Hedi Ben, BARILLIER, Daniel, CORROLER, David, et al. *In vitro study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 2009, vol. 28, no 3, p. 489-495.
- [38] YAGUB, Mustafa T., SEN, Tushar Kanti, AFROZE, Sharmeen, et al. *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. Advances in colloid and interface science*, 2014, vol. 209, p. 172-184.
- [39] ROSENKRANZ, Herbert S. et KLOPMAN, Gilles. *Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes. Mutagenesis*, 1990, vol. 5, no 2, p. 137-146.
- [40] PILLIÈRE, F., GALEY, J. F., et MAISON, A. *Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile: pathologies allergiques liées à leur utilisation. Documents pour le médecin du travail*, 2001, no 85, p. 33-47.

Références bibliographiques

- [41] ROSENKRANZ, Herbert S. et KLOPMAN, Gilles. Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes. *Mutagenesis*, 1990, vol. 5, no 2, p. 137-146.
- [42] MANSOURI, Lakhdar et ZOUCOUNE, Bachir. Etude structurale et détermination des propriétés électroniques des matières organiques (colorants). 2016.
- [43] CAPON, Mady, COURILLEAU-HAVERLANT, Véronique, et VALETTE, Cécile. *Chimie des couleurs et des odeurs. Cultures et techniques*, 1993.
- [44] KWASNIEWSKA, K. Biodégradation of crystal violet (hexamethyl-p-rosaniline chloride) by oxidative red yeasts. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 1985, vol. 34, no 1, p. 323-330.
- [45] INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, et coll. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Vol. 17. Certains composés N-nitroso. 1978.
- [46] FORGACS, Esther, CSERHATI, Tibor, et OROS, Gyula. Élimination des colorants synthétiques des eaux usées : un examen. *Environment international*, 2004, vol. 30, no 7, p. 953 à 971.
- [47] BARCLAY, Susan et BUCKLEY, Chris. Guide de minimisation des déchets pour l'industrie textile. A step towards cleaner production, 2000, vol. 1.
- [48] KURBUS, Tanja, SLOKAR, Yness March, et LE MARECHAL, Alenka Majcen. L'étude des effets des variables sur la décoloration H₂O₂/UV du colorant vinylsulphone: partie II. *Dyes and Pigments*, 2002, vol. 54, no 1, p. 67-78.
- [49] LEMLIKCHI, Wahiba. Elimination de la pollution des eaux industrielles par differents procedes d'oxydation et de co-precipitation. 2012. Thèse de doctorat. Universite Mouloud Mammeri.
- [50] BOUAFIA, Souad. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels. 2010. Thèse de doctorat. Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Sâad Dahlab.
- [51] HAMMAMI, Samiha. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. 2008. Thèse de doctorat. Université de Marne la Vallée.
- [52] TÜRGAY, Orçun, ERSÖZ, Gülin, ATALAY, Süheyda, et al. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. *Separation and Purification Technology*, 2011, vol. 79, no 1, p. 26-33.

Références bibliographiques

- [53] HARRELKAS, Farida. Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. 2008. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [54] BENNAJAH, Mounir. Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflottation en réacteur airlift. 2007. Thèse de doctorat.
- [55] OUNISSA, Kebiche. Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertes de Ain-Djassar. 2017.
- [56] KULKARNI, M. Rajeswari, REVANTH, T., ACHARYA, Anirudh, et autres. Elimination of Crystal Violet dye from aqueous solution using water hyacinth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Technologies économes en ressources*, 2017, vol. 3, no 1, p. 71-77.
- [57] BLIEFERT, Claus et PERRAUD, Robert. *Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets*. De Boeck, 2001
- [58] LACOUR, Joaneson. Valorisation de résidus agricoles et autres déchets organiques par digestion anaérobie en Haïti. 2012. Thèse de doctorat.
- [59] BENAÏSSA, A. S. M. A. Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen-Algérie, 2012.
- [60] https://www.dictionnaire environnement.com /dechet_agricole_ID1191.html.
- [61] OULDMOUMNA, Aoumria. Étude de la biosorption de certains colorants basiques. 2013. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
- [62] DERBAL, Née Khalfaoui Amel. Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels.
- [63] BHATNAGAR, Amit, SILLANPÄÄ, Mika, et WITEK-KROWIAK, Anna. Peels de déchets agricoles en tant que biomasse polyvalente pour la purification de l'eau – Un examen. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 270, p. 244-271.
- [64] LUO, Liu Dan, HUANG, Hai Yi, BI, Jian Hong, et al. Optimization of malachite green by KOH-modified grapefruit peel activated carbon: Application of response surface methodology. In : *Applied Mechanics and Materials*. Trans Tech Publications Ltd, 2014. p. 611-615.
- [65] PEI, Yuan Yuan et LIU, Jing Yong. Adsorption of Pb²⁺ in wastewater using adsorbent derived from grapefruit peel. In : *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications Ltd, 2012. p. 968-972.
- [66] TASASO, Penpun. Adsorption of copper using pomelo peel and depectinated pomelo peel. *Journal of Clean Energy Technologies*, 2014, vol. 2, no 2, p. 154-157.

Références bibliographiques

- [67] HOU, Su Xia. Adsorption properties of pomelo peels against methylene blue in dye wastewater. In : Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd, 2013. p. 178-181.
- [68] INBARAJ, B. Stephen et SULOCHANA, N. Carbonised jackfruit peel as an adsorbent for the removal of Cd(II) from aqueous solution. Bioresource technology, 2004, vol. 94, no 1, p. 49-52.
- [69] SMITHA, T., THIRUMALISAMY, S., et MANONMANI, S. Equilibrium and kinetics study of adsorption of crystal violet on the peel of Cucumis sativa fruit from aqueous solution. E-Journal of Chemistry, 2012, vol. 9, no 3, p. 1091-1101.
- [70] MUTHAMILSELVI, P., KARTHIKEYAN, R., et KUMAR, B. S. M. Adsorption of phenol onto garlic peel: Optimization, kinetics, isotherm, and thermodynamic studies. Desalination and Water Treatment, 2016, vol. 57, no 5, p. 2089-2103.
- [71] PANDEY, Ruchi, ANSARI, Nasreen Ghazi, PRASAD, Ram Lakhan, et al. Removal of Cd (II) ions from simulated wastewater by HCL modified Cucumis sativus peel: equilibrium and kinetic study. Air, Soil and Water Research, 2014, vol. 7, p. ASWR. S16488.
- [72] GARCIA, Jesús, VIALLE, Claire, SABLAYROLLES, Caroline, et al. Étude de la performance du milieu filtrant constitué d'une couche de chènevotte sur une couche de grignons d'olives dans le traitement des eaux usées domestiques: du pilote à l'échelle industrielle. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2019, vol. 32, no 1, p. 1-10.
- [73] BABAKHOUYA, Naouel. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. 2010. Thèse de doctorat. Boumerdès.
- [74] BARKA, Nouredine, ASSABBANE, Ali, NOUNAH, Abederrahman, et al. Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent. Desalination, 2009, vol. 235, no 1-3, p. 264-275.
- [75] MABA, B. Dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique: le bleu de méthylène) par procédé fenton en utilisant la latérite. mémoire de master, Institut International d'Ingénierie, Burkina Faso, 2014.
- [76] CRINI, Gregorio. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. Bioresource technology, 2006, vol. 97, no 9, p. 1061-1085.
- [77] AHMED, Muthanna J. et DHEDAN, Samar K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid phase equilibria, 2012, vol. 317, p. 9-14.

Références bibliographiques

[78] EL-ASHTOUKHY, E. S. Z., AMIN, N. K., et ABDELWAHAB, O. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*. 2008.

[79] LIAN, Lili, GUO, Liping, et GUO, Chunjing. Adsorption du rouge congo des solutions aqueuses sur la Ca-bentonite. *Journal of hazardous materials*, 2009, vol. 161, no 1, p. 126-131.

[80] HAMEED, Bassim H. Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 2009, vol. 161, no 2-3, p. 753-759.

[81] MUSHTAQ, Mehwish, BHATTI, Haq Nawaz, IQBAL, Munawar, et al. Eriobotrya japonica seed biocomposite efficiency for copper adsorption: isotherms, kinetics, thermodynamic and desorption studies. *Journal of environmental management*, 2016, vol. 176, p. 21-33.

Résumé

Nous nous sommes intéressés dans notre étude à la valorisation de déchets d'olives en les utilisant dans l'élimination d'un polluant organique, le Rouge Azucryl (RA), qui joue un rôle néfaste sur le plan environnemental. Les olives utilisées sont de différentes qualités et proviennent de plusieurs régions de la Kabylie (Bejaia, Tizi Ouzou). Les résultats obtenus ont montré que : La quantité de colorant adsorbée augmente avec l'accroissement de sa concentration ; que le taux d'élimination maximal en Rouge Azucryl (99,08%) est atteint à pH 7, à une vitesse d'agitation de 400 trs/min, une concentration de la suspension des déchets d'olives de 60g/L, une concentration du Rouge Azucryl de 200 mg/L et à 20°C. L'adsorption est de nature physique, exothermique et spontanée pour les températures de 23 et 30°C et non spontanée pour les températures de 40 et 50°C. La cinétique d'adsorption est régie par le modèle de second ordre. L'application des modèles d'adsorption de Temkin, Freundlich et Langmuir aux résultats expérimentaux a montré que : l'adsorption du Rouge Azucryl sur les déchets d'olives se rapproche plus du modèle de Freundlich.

Mots clés : Adsorption, colorants, polluants organiques, déchets agricoles, déchets d'olives.

Abstract

In our study, we looked at the recovery of olive waste by using it in the disposal of an organic pollutant, the Azucryl Red (RA), which plays an environmentally harmful role.

The olives used are of different qualities and come from several regions of Kabylia (Bejaia, Tizi Ouzou). The results obtained showed that: The amount of dye adsorbed increases with increasing concentration; the maximum disposal rate in Azucryl Red (99,08%) is reached at pH 7, at a stirring speed of 400 rpm, a suspension concentration of olive waste of 60 g/L, a Concentration of Azucryl Red of 200 mg/L and at 20°C.

It showed also that.

The adsorption is of a Physical nature, exothermic and spontaneous for temperatures of 23 and 30° C. and nonspontaneous for temperatures of 40 and 50° C. The adsorption kinetics are governed by the second order model and the adsorption isotherm is of the S type. The application of the adsorption models of Temkin, Freundlich and Langmuir to the experimental results showed that: the adsorption of Azucryl Red on olive waste is closer to Freundlich's model.

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