



Université de Constantine 3
Faculté de Génie des Procédés
Département de Génie de l'Environnement

UTILISATION DE BIO-SORBANTS DANS L'ADSORPTION DE PLUS
D'UN POLLUANT

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat en Génie des Procédés
Option :Génie de l'Environnement

Par
Miada BENKARTOUSSA

Année Universitaire
2020-2021



Université de Constantine 3
Faculté de Génie des Procédés
Département de Génie de l'Environnement

N° de Série :

N° d'Ordre :

UTILISATION DE BIO-SORBANTS DANS L'ADSORPTION DE PLUS
D'UN POLLUANT

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat en Génie des Procédés
Option: Génie de l'Environnement

Par

Miada BENKARTOUSSA

Devant le Jury Composé de :

Abdeslam Hassen MENIAI	Président	Professeur	Université Constantine 3
Sihem ARRIS	Directeur	Professeur	Université Constantine3
Soumaya LAROUS	Examineur	MCA	Université Constantine3
Karima ROUIBAH	Examineur	MCA	Université Mohamed Seddik Ben Yahia ,Jijel
Malek DJABALLAH	Examineur	Professeur	Université8 Mai 1945,Guelma
Mouna NACEF	Examineur	MCA	Université8 Mai 1945,Guelma

Année Universitaire

2020-2021

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donnée la force de mener à terme ce travail.

Ma gratitude à mon enseignant le Professeur M.BENCHEIKH LEHOCINE de l'université Constantine3, département de Génie de l'environnement , pour son dévouement, sa motivation, son aide et ses conseils assez utiles et fructueux, qu'il n'a pas hésité à m'accorder et le grand souci dont il a montré pour la réalisation de ce travail. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, durant la préparation de ce travail .Sans ses encouragements je ne serais jamais arrivée à ce stade de ma formation .Qu'il reçoit l'expression de remerciements les plus sincères.

J'exprime ma profonde reconnaissance au Professeur S.ARRIS (Directrice de thèse) de l'université Constantine3, département de Génie de l'environnement, pour avoir suivi de près et d'une manière continue et approfondie cette étude, pour sa disponibilité, son investissement et le temps qu'elle a pu me consacrer, ses conseils, son savoir et surtout pour son soutien moral dans des moments de doute et de faiblesse.

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mon enseignant, le professeur :A. H. MENIAI pour le grand honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Toute ma gratitude et mes remerciements au Dr S. LAROUS pour avoir accepté –d'examiner ce travail.

Je remercie également Dr K.ROUIBAH de l'université de Jijel

Je remercie vivement mon enseignant Dr M .DJABALLAH et mon enseignante M. NACEF de l'université de Guelma.

Je n'oublie pas de présenter mes remerciements au directeur et l'équipe du laboratoire LIPE et à tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

DEDICACES

A mes deux adorables et agréables parents, mes guides dans ma vie et le symbole de tendresse, ma chère mère et le généreux père

A mon autre moitié et mon soutien, mon mari

A mes anges:

Sid Ahmed, Youcef Amine, Mohamed Rassim

A ma petite sœur Imene

A mon frère Chemsseddine

A ma belle-famille, mère, frères et sœurs

A toute mes amies et mes collègues durant toutes mes études

Je dédie cette modeste thèse

TABLE DES MATIERES

	Page
LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES ABREVIATIONS	xiii
RESUME.....	xv
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I	
LA POLLUTION PAR LES COLORANTS	
1.Introduction	4
1.1 Pollution des eaux	4
1.1.1 Définition	4
1.1.2 Origine et cause de la pollution	4
1.1.3 Les principaux polluants	5
1.2 Les Colorants	5
1.2.1 Historique	5
1.2.2 Définition d'un colorant	6
1.2.3 Classification des colorants (Couleur et structure chimique).....	7
1.2.4 Constitution chimique des colorants	8
1.2.5 Classification des colorants selon leurs utilisations	10
1.2.6 Les colorants et leur impact environnemental	11
1.2.7 Propriétés physico-chimiques et domaine d'utilisation des colorants	
testés	12
CHAPITRE II	
THEORIE DE L' ADSORPTION	
2. Introduction.....	14
2.1 Méthodes de décoloration des eaux usées.....	14
2.2 Introduction à l'adsorption	16
2.3 Définition de l'adsorption	17
2.4 Le mécanisme d'adsorption	17
2.5 Les différentes interactions entre les paramètres de l'adsorption	18
2.6 Les types d'adsorption	19
2.6.1 La physisorption	19
2.6.2 La chimisorption.....	19
2.7 Critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption.....	20
2.8 Facteur influençant l'adsorption	21
2.9 Les adsorbants	22
2.9.1 Les tamis moléculaires.....	22
2.9.2 Gel de silice	22
2.9.3 L'alumine activée	22
2.9.4 Lignite.....	22
2.9.5 Les adsorbants organiques	23
2.9.6 Les divers nouveaux adsorbants	23
2.9.7 Terres décolorantes (Montmorillonite)	23

2.9.8 Les biosorbants	24
2.10 Critères de choix d'un adsorbant.....	25
2.11 Etude de la cinétique de rétention	26
a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....	26
b. Modèle de la cinétique du deuxième ordre.....	27
c. Modèle d'ELOVICH	27
d. Modèle de Freundlich modifié	27
e. Les étapes limitantes (Modèle de Weber et Morris).....	27
f. Modèle de Boyd	27
2.12 Les isothermes d'adsorption	27
2.12.1 Classification des isothermes.....	27
2.12.2 La capacité d'adsorption	29
2.12.3 Les isothermes d'adsorption	30
a. Isotherme de Langmuir	30
b. Isotherme de Freundlich	30
c. Isotherme de Temkin.....	30
d. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	30
e. Isotherme d'Elovich.....	30
f. Isotherme d'adsorption de brunauer – Emmett - Teller.....	31
CHAPITRE III	
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
3. Introduction	32
3.1 Adsorption des colorants	32
3.1.1 Adsorption du NET.....	32
3.1.2 Adsorption du RB	33
3.2 Adsorption des colorants sur des déchets végétaux et des sous produits industriels	34
3.2.1 Adsorption sur les épluchures de pomme de terre	35
3.2.2 Adsorption sur les coquilles d'œufs	37
CHAPITRE IV	
METHODES D'ANALYSES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES	
4. Introduction.....	40
4.1 les épluchures de pomme de terre	40
4.1.1 Structure interne et externe du tubercule (pomme de terre)	41
4.1.2 Composition biochimique du tubercule	41
4.2 Les coquille d'œufs.....	42
4.2.1 Structures interne et externe des œufs et composition.....	43
4.3 Préparation et caractérisation des matériaux	44
4.3.1 Les épluchures de pomme de terre brute (EPTB) et les coquilles d'œufs brutes (COB).....	44
4.3.2 Epluchures de pomme de terre (EPTC) et coquilles d'œufs calcinées (COC).....	45
4.3.3 Les épluchures de pomme de terre activée chimiquement (EPTA)	46
4.3.4 Les coquilles d'œufs activés chimiquement (COA).....	47
4.3.5 Mélange M (50%)	47
4.4 Méthodes d'analyses physique	48
4.4.1 Mesure du taux d'humidité	48
4.4.2 Taux de cendre	48

4.4.3 Les matières volatiles (MV)	49
4.4.4 Taux de carbone fixe(CF)	49
4.5 Méthodes d'analyses des solutions colorées.....	49
4.5.1 Principe de la spectroscopie UV-Visible.....	49
4.5.2 Domaine spectrale.....	49
4.5.3 La loi de Beer Lambert.....	50
4.6 Procédure expérimentale.....	51
4.6.1 Préparation des solutions.....	51
4.6.2 Protocole suivi et détermination des concentrations des polluants (batch).....	52
4.7 La désorption du mélange de colorant (NET+RB).....	53

CHAPITRE V

RESULTATS DE LA CARACTERISATION DES ADSORBANTS

5. Introduction.....	54
5.1 Composition chimique	54
5.2 Analyse physico-chimique globale.....	55
5.2.1 Analyse physique.....	55
5.2.2 Analyse chimique.....	56
5.3 Techniques de caractérisation des matériaux préparés.....	63
5.3.1 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	63
5.3.2 La fluorescence des rayons X (XRF).....	68
5.3.3 La diffraction des rayons X (DRX).....	70
5.3.4 Analyse de surface (MEB).....	73
5.3.5 Analyses morphologiques des adsorbants utilisés.....	77

CHAPITRE VI

RESULTATS ET DISCUSSION

6. Introduction.....	87
6.1 Etude de l'affinité des supports vis-à-vis de l'adsorption du NET et RB.....	87
6.2 L'influence des différents paramètres physico-chimique.....	91
6.2.1 Le temps de contact.....	91
6.2.2 Effet de la concentration initiale.....	92
6.2.3 Effet du pH.....	95
6.2.4 Effet de sel.....	99
6.2.5 Effet de la vitesse d'agitation.....	102
6.3 Etude de la cinétique de rétention.....	105
6.3.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)..	105
6.3.2 Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre.....	106
6.3.3 Modèle d'Elovich.....	109
6.3.4 Modèle de Freundlich modifié.....	110
6.3.5 Détermination des étapes limitantes.....	111
a. Modèle de Weber et Morris	111
b. Modèle de Boyd.....	113
6.4 Isothermes d'adsorption.....	114
6.4.1 Isotherme Langmuir	115
6.4.2 Isotherme Freundlich.....	120
6.4.3 Isotherme de Temkin.....	121
6.4.4 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	121
6.4.5 Isotherme d'Elovich.....	122

6.4.6Isotherme de BET.....	123
6.5Effet de la température et étude thermodynamique.....	126
6.6Etude comparative avec d'autres adsorbants.....	131
6.7Etude de la Sélectivité.....	132
6.8Etude de la désorption du mélange de colorant (NET+RB).....	134
CONCLUSION GENERALE.....	135
BIBLIOGRAPHIE.....	138
ANNEXE.....	145

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Structure chimique du colorant Mauvéine.....	6
1.2	Structure chimique du colorant Fuchsine.....	6
1.3	Structure chimique de l'anthraquinone.....	8
1.4	Structure chimique de polyméthyniques.....	8
1.5	Structure chimique du colorant violet1.....	9
1.6	Structure chimique du colorant Indigo bleu1.....	9
1.7	Formule chimique possible du colorant noir1.....	10
2.1	Schéma simplifié pour la décoloration des effluents.....	14
2.2	Le mécanisme de l'adsorption.....	18
2.3	Caractéristiques et paramètres intervenant dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant.....	18
2.4	Structure chimique de l'amidon.....	25
2.5	Classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption physique.....	28
2.6	Classification par l'IUPAC des différentes boucles d'hystérésis observées.....	29
4.1	Epluchures de pomme de terre.....	41
4.2	Structure interne et externe du tubercule.....	41
4.3	Composition biochimique du tubercule.....	42
4.4	Les coquilles d'œufs.....	43
4.5	Structure interne et externe des œufs.....	44
4.6	L'étuve	45
4.7	Le broyeur.....	45
4.8	Les épluchures de pomme de terre brute (EPTB).....	45
4.9	Les coquille d'œufs brute(COB).....	45
4.10	Le four	46
4.11	Les épluchures de pomme de terre calcinée (EPTC).....	46
4.12	Les coquilles d'œufs calcinée (COC).....	46
4.13	Les épluchures de pomme de terre activée chimiquement(EPTA).....	47
4.14	Les coquilles d'œufs activée chimiquement(COA).....	47
4.15	M (50%)	48
4.16	La loi de beer Lambert.....	50
4.17	Spectre d'absorption du :(a)NET,(b)RB.....	51
4.18	Le pH -mètre.....	52
5.1	pH _{pzc} (a) EPTB,(b)EPTC,(c) EPTA,(d)COB,(e) COC,(f) COA,(g) M(50%).....	58
5.2	pH _{PZC} des EPTB, COB et M(50%).....	59
5.3	Spectres IR pour: (a) EPTB,(b) EPTC,(c) EPTA.....	64
5.4	Spectres IR pour: (a) COB,(b) COC,(c) COA.....	66
5.5	Spectres IR pour: M(50%).....	67
5.6	La loi de Bragg.....	70
5.7	Représentation graphique du DRX(EPTC,COB,COC).....	71
5.8	Représentation graphique du DRX(COA,M(50%)).....	72
5.9	Clichés de la microscopie électronique des épluchures de pomme de terre brute (EPTB) à différents agrandissements (avant adsorption).....	74
5.10	Clichés de la microscopie électronique des coquilles d'œufs brute (COB) à différents agrandissements(avant adsorption).....	74

5.11	Clichés de la microscopie électronique du mélange M(50%) (avant adsorption).....	75
5.12	Clichés de la microscopie électronique des épluchures de pomme de terre brute (EPTB) à différents agrandissements (après adsorption).....	75
5.13	Clichés de la microscopie électronique des coquilles d'œuf brute (COB) à différents agrandissements (après adsorption).....	76
5.14	Clichés de la microscopie électronique du mélange (M(50%)) à différents agrandissements (après adsorption).....	76
5.15	Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide.....	78
5.16	Isotherme d'adsorption pour EPTB, COB.....	79
5.17	Isotherme d'adsorption pour M(50%).....	80
5.18	Phénomène de condensation capillaire.....	80
5.19	Forme linéaire de l'isotherme de BET d'adsorption de N ₂ pour EPTB,COB.....	81
5.20	Forme linéaire de l'isotherme de BET d'adsorption de N ₂ pour M(50%).....	82
5.21	Variation du volume cumulatif en fonction du diamètre des pores et la distribution en volume de la taille des pores des COB	84
5.22	Répartition du volume poreux sur les différentes classes des pores des (COB).....	85
5.23	Répartition de la surface porale des (COB).....	86
6.1	L'affinité du NET et RB vis-à-vis de différents aspects des supports ,Conditions :C ₀ =25mg.L ⁻¹ ,V=500 tpm, r = 6g.L ⁻¹ , T =20 ± 2°C, pH=6.4,d<0.315.....	88
6.2	L'affinité du NET et RB mélangés vis-à-vis du support hybride à différents pourcentage .Conditions :C ₀ =25mg.L ⁻¹ ,V=500 tpm, r = 6g.L ⁻¹ , T =20 ± 2°C, pH=6.4 ,d<0.315mm.....	90
6.3	Effet du temps de contact sur l'adsorption du NET et RB. Conditions : C ₀ =25mg.L ⁻¹ ,V=500 tpm, r = 6g.L ⁻¹ , T =20 ±2°C, pH=6.4, d<0.315mm.....	91
6.4	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du NET et RB. Conditions:V=500tpm,r=6g.L ⁻¹ ,T =20±2°C,pH=6.4,d<0.315mm.....	93
6.5	La variation de la capacité maximale en fonction de la concentration initiale. Conditions: V=500tpm, r=6g.L ⁻¹ T=20±2°C,pH=6.4,d<0.315mm.....	94
6.6	Variation de la capacité maximale d'adsorption en fonction du pH ^{initial} . Conditions:C ₀ =25mg.L ⁻¹ ,V=500 tpm, r = 6g.L ⁻¹ ,T =20 ±2°C, d<0.315mm ,pour les cas(a,b).....	95
6.7	Variation de la capacité maximale d'adsorption en fonction du pH ^{initial} . Conditions :C ₀ =25mg.L,V=500 tpm, r = 6g.L ⁻¹ ,T =20 ±2°C ,d<0.315mm, pour les cas(c,d).....	96
6.8	Variation de la capacité maximale d'adsorption en fonction du pH ^{initial} . Conditions :C ₀ =25mg.L,V=500 tpm, r = 6g.L ⁻¹ ,T =20 ±2°C ,d<0.315mm, pour les cas (e,f).....	97
6.9	Distribution chimique des espèces du NET,RB.....	98
6.10	Effet de sel sur l'adsorption du NET et RB, pour les cas (a,b,c,d).....	100
6.11	Effet de sel sur l'adsorption du NET et RB ,pour les cas(e,f).....	101
6.12	Variation dela capacité maximale d'adsorption en présence des sels.....	101

6.13	Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du NET et RB. Conditions: $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d<0.315\text{mm}$, pour les cas (a,b,c,d).....	103
6.14	Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du NET et RB. Conditions: $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d<0.315\text{mm}$, pour les cas (e,f).....	104
6.15	Modèle cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre de l'adsorption du RB et le NET.....	106
6.16	Modèle cinétique du pseudo 2 ^{er} ordre de l'adsorption du RB et le NET.....	107
6.17	Représentation graphique du modèle d'Elovich.....	110
6.18	Représentation graphique du modèle de Freundlich modifié.....	110
6.19	Représentation graphique du modèle de Weber et Morris:(a)NET,(b)RB.....	112
6.20	Représentation graphique du modèle de boyd :(a)NET,(b)RB.....	114
6.21	Les isothermes d'adsorption du NET et RB sur M(50%).....	115
6.22	Les isothermes de Langmuir du NET sur le support hybride M (50%)...	117
6.23	Les isothermes de Langmuir de RB sur le support hybride M (50%).....	118
6.24	Linéarisation de l'isotherme de Freundlich pour le NET et RB.....	120
6.25	Linéarisation de l'isotherme de Temkin pour le NET et RB.....	121
6.26	Linéarisation de l'isotherme de D-R pour le NET et RB.....	122
6.27	Linéarisation de l'isotherme d'Elovich pour le NET et RB.....	123
6.28	Linéarisation de BET pour le NET et RB.....	124
6.29	Facteur de séparation de l'adsorption.....	125
6.30	Effet de température sur l'adsorption du NET et RB. Conditions : $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $V=500$ tpm, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $\text{pH}=6.4$, $d<0.315\text{mm}$	127
6.31	Etude thermodynamique du NET et RB sur M(50%).....	129
6.32	Elimination du mélange NET et RB par différents adsorbants;Conditions: $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $V=500$ tpm, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d<0.315\text{mm}$	131
6.33	Affinité du NET et du RB vis à vis EPTB ; individuellement (a) et mélangés (b);Conditions: $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $V=500$ tpm, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d<0.315\text{mm}$	132
6.34	Affinité du NET et du RB vis à vis M(50%) ; individuellement (a) et mélangés (b);Conditions: $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $V=500$ tpm, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d<0.315\text{mm}$	133
6.35	La désorption du mélange de colorant (NET+RB).....	134

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1.1	Les principaux groupes chromophores.....	7
1.2	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluent liquide de l'industrie textile	12
1.3	Quelques propriétés physico-chimiques et risques toxiques du NET et du CV.....	13
2.1	Avantage et inconvénients des technologies de dépollution des effluents textiles.....	16
3.1	Les déchets végétaux.....	35
4.1	Les longueurs d'ondes maximales.....	50
4.2	Les propriétés des différents produits chimiques utilisés.....	51
5.1	La composition chimique de l'épluchure de pomme de terre d'après la littérature.....	54
5.2	La composition chimique des coquilles d'œuf d'après la littérature.....	55
5.3	Propriétés physiques des différents supports utilisé.....	56
5.4	Propriétés physiques du support M(50%).....	56
5.5	Comparaison entre le pH_{pzc} et le pH_{cont}	59
5.6	Fonctions de surfaces des matériaux à différents aspect.....	62
5.7	Principales bandes d'absorption IR de l'épluchure de pomme de terre.....	65
5.8	Principales bandes d'absorption IR des coquilles d'œufs.....	67
5.9	Attributions des bandes IR existants pour M(50%).....	68
5.10	Résultats de XRF pour différents support étudier.....	69
5.11	Les résultats du DRX des différents supports étudié.....	73
5.12	La surface spécifique des supports utilisée.....	82
5.13	Propriétés des pores: BJH,DH.....	85
6.1	Capacité d'adsorption maximale $q_m(mg/g)$ pour chaque système.....	92
6.2	La capacité d'adsorption $q_e(mg \cdot g^{-1})$ à l'équilibre en fonction de la concentration initiale.....	94
6.3	Les valeurs du pH_{PZC} pour chaque adsorbant.....	99
6.4	Variation de la capacité d'adsorption $q(mg \cdot g^{-1})$ en fonction de la vitesse d'agitation.....	104
6.5	Constantes cinétiques des modèles de pseudo premier ordre et de pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du NET et RB.....	108
6.6	Temps de demi vie $t_{0.5}$ (min)du NET et RB sur le support hybride M(50%).....	109
6.7	Paramètres caractérisant modèle d'Elovich et modèle de Freundlich modifié.....	111
6.8	Paramètres caractérisant le modèle de Weber et Morris pour le NET.....	113
6.9	Paramètres caractérisant le modèle de Weber et Morris pour le RB.....	113

6.10	Paramètres caractérisant le modèle de Weber et Morris pour le RB($C_0=90 \text{ mg.L}^{-1}$).....	113
6.11	Les différents types de l'isotherme de Langmuir.....	115
6.12	Les paramètres des différents types de l'isotherme de Langmuir pour le NET et le RB.....	119
6.13	Les constantes d'isothermes étudiées pour le NET et RB sur M(50%).....	124
6.14	Signification des valeurs du facteur de séparation R_L	125
6.15	Les constantes thermodynamiques d'adsorption.....	130
6.16	Résumé de l'étude thermodynamique du NET et RB sur M(50%).....	131

LISTE DES ABREVIATIONS

A:	Absorbance.	
A _t :	Constante de Temkin	[L .mg ⁻¹]
b:	Constante de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.	[L .mg ⁻¹]
b _t :	Variation d'énergie d'adsorption	[J .mol ⁻¹]
B:	Constante de Temkin	
B _t :	Fonction de Boyde	
C:	la concentration finale de l'adsorbat a un temps t en solution	[mg .L ⁻¹]
C ₀ :	La concentration initiale de l'adsorbat en solution.	[mg .L ⁻¹]
C _e :	La concentration a l'équilibre de l'adsorbat en solution.	[mg .L ⁻¹]
C:	Concentration massique du composé dosé .	[g .L ⁻¹]
CF:	Taux de carbone fixe.	
Cdr:	Taux de cendre	
C':	Constante d'adsorption du gaz utilisé.	
C _{in} :	Constante du Modèle de Weber et Morris	[mg .g ⁻¹]
d:	Diamètre des particule de l'adsorbant.	[mm]
d:	La distance interarticulaire entre les plans diffractant.	
F:	Fonction de Boyde	
I ₀ :	Intensité de la radiation incidente.	[A]
I:	Intensité de la radiation transmise	[A]
k:	Coefficient spécifique d'absorption massique	[L .cm ⁻¹ .g ⁻¹]
K ₁ :	Constante de vitesse d'une cinétique d'adsorption du 1 ^{ère} ordre	[min ⁻¹]
K ₂ :	Constante de vitesse d'une cinétique d'adsorption du 2 ^{ème} ordre	[g. mg ⁻¹ .min ⁻¹]
K _f :	Constante de l'isotherme de Freundlich.	[mg ¹⁻ⁿ .g ⁻¹ .L ⁿ]
K _f :	Constante de la cinétique de Freundlich Modifié.	[min ⁻¹]
K:	Constante de l'isotherme du B.E.T.	
K _{in} :	Constante de vitesse de diffusion dans les pores	[mg .g ⁻¹ .min ^{-0.5}]
K _E :	La constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (isotherme d'Elovich)	[L .mg ⁻¹]
K _d :	Coefficient de distribution de l'adsorption	[L .g ⁻¹]
L:	L'épaisseur de la cuve.	[cm]
m:	La masse de l'adsorbant.	[g]
m ₀ :	La masse initiale de l'adsorbant .	[g]
m _{0s} :	La masse initiale de l'échantillon sec .	[g]
m _f :	La masse finale .	[g]
MV:	Matière volatile.	
m _{sol} :	Masse de l'échenillant solide.	[g]
M:	Constante de la cinétique de Freundlich Modifié.	
n:	Une 2 ^{ém} constante de l'isotherme de Freundlich.	
n:	L'ordre de la diffraction	
n _{CSF} :	Nombre de moles des fonctions basiques(acides) de surface de l'adsorbant	
pH:	Potentiel d'hydrogène.	
pH _{cont} :	Potentiel d'hydrogène de contacte.	

pH_{PZC} :	Potentiel d'hydrogène point zéro charge .	
p :	Pression d'équilibre d'adsorption	[Pa]
p_0 :	Pression de vapeur	[Pa]
q_e :	La capacité d'adsorption du support a l'équilibre	[mg .g ⁻¹]
q :	La capacité d'adsorption du support a l'instant t .	[mg .g ⁻¹]
q_m :	La capacité d'adsorption de la monocouche	[mg .g ⁻¹]
q_{e2} :	La capacité d'adsorption a l'équilibre (cinétique du 2eme ordre).	[mg .g ⁻¹]
q_{exp} :	La capacité d'adsorption dans l'expérimentale	[mg .g ⁻¹]
R :	La constante des gaz parfaits	[J .mol ⁻¹ .K ⁻¹]
R :	Le facteur de corrélation.	
R :	Le pourcentage de décoloration (rendement)	
R_L :	Facteur de séparation	
r :	Le rapport de masse	[g .L ⁻¹]
S_{BET} :	Surface spécifique	[m ² .g ⁻¹]
T :	La température.	[K]
t :	Le temps de contact.	[min]
$t_{0.5}$:	Le temps de demi-vie	[min]
V :	Le volume de la solution (adsorbat).	[L]
V :	La vitesse d'agitation.	[rpm]
V_{NaOH} :	Volume de la solution de NaOH à l'équilibre(Bohem).	[mL]
V :	Volume adsorbé de gaz	[cm ³]
V_m :	Volume de gaz nécessaire pour former une monocouche complète sur la surface	
V_m :	Volume molaire de N ₂ à température et pression normale	[cm ³ .mol ⁻¹]
λ :	La longueur d'onde.	[nm]
ν :	Le nombre d'onde.	[cm ⁻¹]
θ :	L'angle entre le faisceau incident et les plants diffractant	
α :	Le taux d'adsorption initial.	[mg .g ⁻¹ .min ⁻¹]
β :	Constante de la cinétique d'Elovich	[g .mg ⁻¹]
β :	Coefficient d'activité relative à l'énergie d'adsorption	[mol ² .J ⁻²]
ζ :	Potentiel de Polanyi	[J .mol ⁻¹]
ΔG :	L'enthalpie libre	[KJ .mol ⁻¹]
ΔH :	L'enthalpie	[KJ .mol ⁻¹]
ΔS :	L'entropie	[KJ .mol ⁻¹ .K ⁻¹]

RESUME

L'objectif de la présente étude est d'exploiter des déchets non valorisables issus de l'industrie agroalimentaire comme adsorbants pour traiter les effluents chargés en colorants récalcitrants. Les déchets considérés sont les épluchures de pomme de terre et les coquilles d'œufs et les colorants sont le Noir d'Eriochrome T (NET) et le Rose Bengale (RB). Les déchets ont été testés à l'état brut, activé et en mélange (hybride).

Des analyses physiques (taux de cendres, matières volatiles et carbone fixe) et chimiques (pH en solution, pH_{PZC} , titrage de Boehm) des adsorbants ont été examinées. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse morphologique (détermination de la surface spécifique de BET), la fluorescence des rayons X (XRF), la diffraction des rayons X (DRX), analyse de surface (MEB). L'adsorption du NET et du RB sur les EPTB et les COB et M(50%) en mode batch a été étudiée sous l'effet de différents paramètres à savoir: le temps de contact, pH, la concentration initiale du colorant, la vitesse d'agitation et la température. L'adsorption des colorants diminue avec l'augmentation du pH. Les modèles cinétiques du pseudo premier ordre, deuxième ordre, Elovich, Freundlich modifié ont été appliqués. La cinétique de sorption est de pseudo deuxième ordre. Les données expérimentales de sorption suivent le modèle de Langmuir.

Les paramètres thermodynamiques calculés suggèrent que l'adsorption est physique; l'adsorption a été trouvée endothermique dans l'intervalle de températures [20°C-40°C] et exothermique dans l'intervalle de température [40°C-80°C]; les paramètres thermodynamiques ΔG et ΔS varient selon le système étudié et la température. Par exemple l'adsorption du RB en mélange avec le NET sur M(50%) le ΔG indique un processus spontané pour l'intervalle de température [20°C-40°C] et assez lent pour [60°C-80°C].

Seul ou mélangé, le RB est mieux adsorbé que le NET et les COB et le M(50%) restent les deux adsorbants les plus performants par rapport aux épluchures de bananes brutes, les épluchures de pomme brutes et la bentonite.

Le support hybride présente une efficacité appréciable où en effet pour une concentration de 25 mg. L⁻¹ et à pH 6.4, sous une agitation de 500tpm pendant 120 minutes et une température de 20°, le rendement atteint les valeurs de 65 et 90% pour le NET et le RB, respectivement

Mots clés: Sorption, Etat brut, Epluchures de pomme de terre, Coquilles d'œufs, Noir d'Eriochrome T, Rose Bengale.

ABSTRACT

The objective of this study is to use non-recoverable waste from the food industry as adsorbents to treat effluents loaded with recalcitrant dyes. The considered wastes are potato peelings and eggshells and the coloring agents are Eriochrome T Black (NET) and Rose Bengal (RB). The waste was tested in the raw, activated and mixed (hybrid) state.

Physical (ash content, volatiles and fixed carbon) and chemical (pH in solution, pH_{PZC} , Boehm titration) analyses of the adsorbents were examined. Different characterization techniques were used: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), morphological analysis (determination of the specific surface area of BET), X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD) and surface analysis (SEM). The adsorption of NET and RB on EPTB and COB and M (50%) in batch mode was studied under the effect of various parameters, namely: contact time, pH, initial concentration of the dye, stirring speed and temperature. The adsorption of dyes decreases with increasing pH. The kinetic models of pseudo first order, second order, Elovich and modified Freundlich were applied. The sorption kinetics is pseudo second order. The experimental sorption data follow the Langmuir model.

The calculated thermodynamic parameters suggest that the adsorption is physical; adsorption was found to be endothermic in the temperature range [20 ° C-40 ° C] and exothermic in the temperature range [40 ° C-80 ° C]; the thermodynamic parameters ΔG and ΔS vary according to the system studied and the temperature. For example the adsorption of RB mixed with NET on M (50%) the ΔG indicates a spontaneous process for the temperature range [20 ° C-40 ° C] and quite slow for [60 ° C -80 ° C].

Alone or mixed, RB is better adsorbed than NET and COB and M (50%) remain the two best performing adsorbents compared to raw banana peels, raw apple peels and bentonite. The hybrid support exhibits appreciable efficacy where indeed for a concentration of 25 mg.L⁻¹ and at pH 6.4 with stirring of 500 rpm for 120 minutes and a temperature of 20 ° C, the yield reaches the values of 65 and 90% for the NET and the RB, respectively

Keywords: Sorption, Raw, Potato peelings, Eggshells, Eriochrome T black, Rose Bengal

ملخص

الهدف من هذا العمل هو استغلال النفايات من صناعة الأغذية غير القابلة للاسترداد: EPTB و COB كمواود تقوم بالادمصاص لمعالجة النفايات السائلة المحملة بأصباغ غير تقليدية: NET و RB, تم اختبارهما في الحالة الخام , المعالجة و هجينة مختلطة.

قد تم انجاز بعض الخصائص الفيزيائية (معدل الرماد ، المادة المتطايرة والكربون الثابت) ، والكيميائية (pH، pH_{PZC} ، معايرة Bohem) للمواود التي تقوم بالادمصاص ، تم استخدام تقنيات مختلفة: التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء في تحويل فورييه (FTIR) ، التحليل المرفلوجي (تحديد مساحة سطح BET) ، ومضان الأشعة السينية (XRF) ، حيود الأشعة السينية (DRX) ، تحليل السطح (MEB). قد درس تأثير بعض العواول التجريبية باستخدام تقنية الادمصاص الدفعي لدى RB،NET، COB، EPTB، M(50%) في ظل معايير مختلفة: تأثير وقت التلامس ، pH ، التركيز الأولي للصبغة ، سرعة التحريك، درجة الحرارة. زيادة درجة الحموضة تؤدي إلى انخفاض الادمصاص لدى الأصباغ ، تم تطبيق نماذج الحركية الزائفة من الدرجة الأولى، من الدرجة الثانية ، ايلوفيتش (Elovich)، فراندليتش معدل (Freundlich modifier) ، كل النتائج تشير إلى أن نموذج الحركية الزائفة من الدرجة الثانية هو الأفضل لتفسير النتائج. تتبع بيانات الادمصاص التجريبية نموذج لانجمير (Langmuir).

تشير نتائج الديناميكية الحرارية إلى أن الادمصاص فيزيائي، الادمصاص يكون ماص للحرارة في نطاق درجة الحرارة [20° - 40°] و ناشر لها في نطاق درجة الحرارة [40° - 80°] ؛ ΔG و ΔS يختلفان وفقا للنظام ودرجة الحرارة. على سبيل المثال ، يكون ΔG في ادمصاص RB على M (50%) في خليط من الصبغة تلقائياً في نطاق درجة الحرارة [20° - 40°] وبطيئاً [60° - 80°].

لوحده أو مختلط ، RB تم ادمصاصه بشكل أفضل من NET، COB و M(50%) هما الأفضل مقارنة مع الآخرين (قشور الموز خام ، قشور التفاح خام ، البنونيت) .

الدعامة الهجينة تمثل درجة ادمصاص عالية ، لتركيز 25 م غ/ لتر وعند درجة حموضة 6.4 ، لمدة 120 دقيقة عند سرعة مزج 500 دورة في الدقيقة ودرجة حرارة 20 درجة مئوية. تصل درجة الادمصاص المؤوية إلى قيم 65% و 90% لـ NET و RB على التوالي

الكلمات المفتاحية : الادمصاص ، خام ، قشور البطاطس ، قشور البيض ، Rose ،Noir d'Eriochrome T Bengale

INTRODUCTION GENERALE

Les problèmes liés à l'environnement, en particulier ceux concernant la pollution chimique et biologique de l'eau, sont devenus une préoccupation primordiale pour toute la population ainsi que pour les autorités publiques.

L'homme utilise beaucoup d'eau et de ce fait elle est polluée due à , toutes les activités domestiques, industrielles et agricoles qui engendrent des rejets polluants toxiques.

La réutilisation des eaux usées polluées est devenue un axe très important surtout dans le domaine industriel(développement durable) et ce pour l'économiser par recyclage-

Plusieurs industries (textile, plastique, agroalimentaire, etc.) utilisent beaucoup d'eau colorée avec des colorants organique, qui peuvent être toxiques. Quelques colorants se fixent efficacement, en dépit de l'emploi d'agents fixateurs , entraînant des eaux polluées (colorées) qui doivent être traitées ,avant leur rejet dans l'environnement parce que la majorité des colorants synthétiques ne sont pas susceptibles d'être décomposés et peuvent être un risque pour la santé et pour l'environnement. Ce problème de toxicité a un effet psychologique important sur la population.

L'étude bibliographique a montré que plusieurs travaux ont été consacrés à la recherche de moyens efficaces pour le traitement des effluents contenant des colorants. A cet effet les procédés d'oxydation chimique, d'irradiation, de coagulation floculation, d'ultrafiltration et d'adsorption sur charbon actif ont été expérimentés, en plus des techniques électrochimiques et membranaires qui ont été également testés. Ces procédés qui se révèlent, dans la plupart des cas efficaces présentent l'inconvénient d'être très onéreux.

D'autres recherches se sont focalisées sur les techniques de traitement à bas prix utilisant comme matériaux les cendres volcaniques, les sciures de bois, la silice, les plantes séchées, les plantes aquatiques et les argiles.

Il est largement connu que les méthodes de dépollution des eaux usées sont souvent basées sur des phénomènes d'adsorption. Cette opération est devenue un moyen analytique très efficace et simple dans son utilisation. C'est une méthode capable d'éliminer des polluants à l'état de traces et qui sont récalcitrants dans l'eau. Mais le choix de l'adsorbant conditionne le coût d'investissement du procédé d'adsorption, ce qui motive la recherche dans la majorité des travaux de techniques peu coûteuses et utilisant des matériaux à l'état brut ou traité à faible coût, afin d'améliorer leur efficacité.

Dans cette étude notre choix s'est orienté vers des déchets de l'industrie agroalimentaire à savoir : les épluchures de pomme de terre et les coquilles d'œufs car ils sont très abondants et non valorisés.

L'objectif de cette thèse est de traiter la pollution récalcitrante des effluents colorés chargés en deux colorants : le Noir d'Erichrome T (NET) et le Rose Bengale (RB) par les épluchures de pomme de terre (EPT) et les coquilles d'œufs (CO) comme adsorbants à l'état brut et activé.

A cet effet nous avons proposé d'étudier l'adsorption en batch sous l'effet du temps de contact, la concentration initiale, le pH, et la température. Pour se rapprocher le plus possible d'un cas réel, nous avons travaillé avec un rejet contenant les deux colorants considérés. Afin d'améliorer les performances des deux matériaux choisis nous les avons fait subir des traitements chimiques afin de les activer. Un matériau hybride nouveau qui est le résultat d'un mélange des deux adsorbants a aussi été testé.

En conséquence, nous avons subdivisé ce présent mémoire en huit parties :

- Une introduction générale qui pose la problématique du travail
- Le premier chapitre est destiné à une présentation de différents types de pollution de l'eau, une étude détaillée sur les colorants (surtout le NET et RB), leur classification, propriétés physico-chimiques et domaine d'utilisation ainsi que les pollutions engendrées par ces colorants.
- Un deuxième chapitre où sont décrites les méthodes de traitement des effluents colorés avec une recherche détaillée sur les aspects théoriques essentiels sur la méthode choisie dans cette étude qui est l'adsorption. Une étude bibliographique sur les supports testés s'est avérée nécessaire.

- Dans le troisième chapitre nous exposons une synthèse bibliographique sur les différents travaux effectués dans le cadre de l'élimination du NET et du RB.
- Le quatrième chapitre décrit les supports utilisés, leur nature et la méthode de leur préparation, ainsi qu'une présentation des méthodes d'analyse physiques. Les procédures expérimentales mises en œuvre au laboratoire ont été détaillées.
- Le cinquième chapitre présente la composition chimique des deux supports utilisés, ainsi que les résultats de caractérisation des matériaux.
- Les résultats expérimentaux obtenus avec des discussions, ont été regroupés et détaillés dans le sixième chapitre.
- En dernier lieu, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures et perspectives.

LA POLLUTION PAR LES COLORANTS

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons présenté plusieurs types de pollution de l'eau, un aperçu sur la chimie des colorants et une recherche détaillée sur les colorants testés à savoir: le Noir d'Eriochrome T (NET) et Rose Bengale (RB). Nous avons exposé également l'impact de ces substances sur l'homme et l'environnement.

1.1 Pollution des eaux

1.1.1 Définition

Lorsqu'on modifie les caractéristiques naturelles de l'eau (physicochimiques, biologiques et bactériologiques) en ajoutant certaines matières solides (matières en suspension), ou dissoutes, pour déséquilibrer biologiquement le milieu, on est entrain de polluer de l'eau, c'est à dire la rendre impropre à toute réutilisation (consommation humaine, usage industriel, etc.)[1].

1.1.2 Origine et cause de la pollution

La pollution des eaux de surface est la plus importante. Elles contiennent des grandes quantités de polluants résultants des rejets chimiques de nos industries, de notre agriculture, de nos activités quotidiennes, etc. Quels sont ? D'où viennent-ils ? Quels sont leur impact sur l'environnement et la santé ? [2]

a. Les rejets urbains

Les eaux usées des ménages, des tâches domestiques, artisanales, etc.

b. Les rejets agricoles

Les eaux de pluie dans les sols , décharge de produits chimiques sur les sols [3].

c. Les rejets industriels

Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. Ils se composent principalement de déchets organiques (industrie agro-alimentaire, papeterie, sucrerie,...), de polluants chimiques tels que les hydrocarbures (pétrochimie), métaux lourds (pétrochimie,

métallurgie, construction mécanique, tannerie,...), de colorants (teinturerie) et de dissolvants (phénols)[4]

1.1.3 Les principaux polluants

a. La pollution organique

Les rejets qui contiennent des matières organiques sont de gros consommateurs d'oxygène existant dans le milieu récepteur, pouvant même tuer les poissons .

b. La pollution par les matières en suspension

Les matières en suspension existant dans les eaux diminuent la photosynthèse qui favorise l'aération de l'eau, d'où un déficit d'oxygène pour les organismes vivants.

c. La pollution toxique

Elle est due aux produits d'origine minérale, tels que les métaux ou métalloïdes (mercure, cadmium, plomb, arsenic...), les produits d'origine organique (produits de synthèse, dérivés nitrés...). Ces derniers sont dangereux pour l'homme (baignade ou ingestion).

d. La pollution microbiologique

Elle est générée par des germes pathogènes venant des effluents infectés et non traités: eaux usées domestiques, lisier d'animaux qui sont toxiques pour l'homme et la faune aquatique..[3].

1.2 Les Colorants

La couleur est importante dans la vie et dans l'activité professionnelle de l'homme. La nature offre un riche choix de couleur, celles des fleurs, des insectes, des matières naturelles comme les fibres, etc.[5].

1.2.1 Historique

Les couleurs existent depuis des siècles et ont pour origine milieu naturel (animaux et végétaux). Leurs méthodes de fabrication sont gardées secrètes, et quelques unes d'entre elles étaient si rares que leur usage était noble. Donc le nombre des composés colorés naturels qui peuvent être utilisés pour colorer des matières, est très faible. L'ingéniosité des chimistes a pu de très bonne heure élargir le nombre de matières colorantes [6].

Comme la découverte de la Mauvéine synthétique (Figure 1.1) [7] par PERKIN en 1856 et de la Fuchsine synthétique (Figure 1.2) [7] par VERGUIN en 1858. [8].

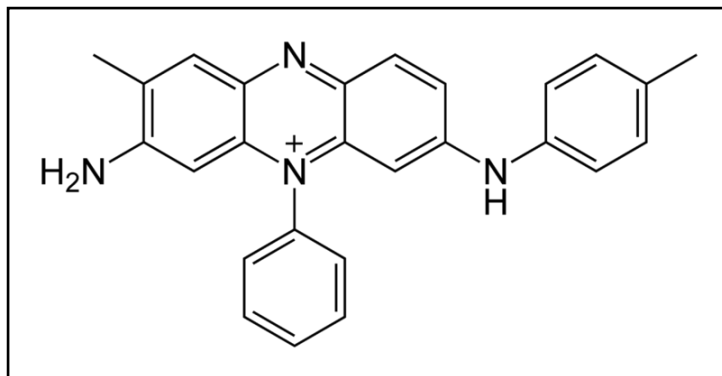


Figure 1.1 Structure chimique du colorant Mauvéine, P. Robert et *al.*[8]

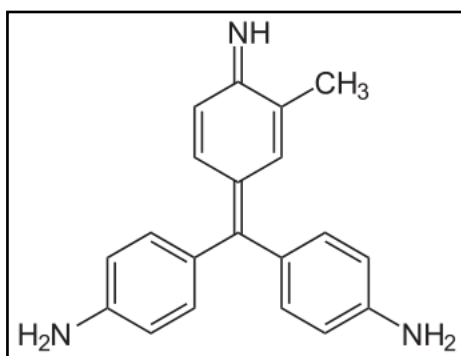


Figure 1.2 Structure chimique du colorant Fuchsine, P. Robert et *al.*[8]

1.2.2 Définition d'un colorant

Un colorant est une matière qui dispose de deux propriétés particulières : la couleur et la facilité à être fixé sur un support tel qu'un textile. C'est un composé chimique, coloré, naturel, organique ou synthétique, il est soluble dans l'eau ou dans les solvants. Les colorants ont un succès suite à leur gamme de couleurs et à la bonne teneur en application.

1.2.3 Classification des colorants (Couleur et structure chimique)

Une absorption liée aux groupes chromophores non saturés(électrons π et / ou des doublets libres d'électrons non liants), se trouve sur des hétéroatomes, comme l'azote et l'oxygène, dans l'UV (200 nm, 400 nm) .

Les spectres sont modifiés par des conjugaisons de liaisons multiples, qui fait déplacer l'absorption au maximum de longueurs d'ondes (visible). Si l'absorption se fait dans le domaine de l'UV, la substance est incolore, dans le cas du domaine du visible, la substance apparaît colorée.

Les molécules de colorants possèdent aussi des groupes dits auxochromes, la coloration se fait dans les doublets libres, qui participent aussi au système conjugué pour trainer les bandes d'absorption aux maximum de longueurs d'ondes.

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont regroupés dans le tableau suivant [9]:

Tableau 1.1 Les principaux groupes chromophores, R. Sophie et *al.* [9]

Groupe Chromophore	Groupe Auxochromes
$-\text{N}=\text{N}-$ (azo)	$-\text{NR}_2$ amine tertiaire
$-\text{CH}=\text{}$	$-\text{NHR}$ amine secondaire
$-\text{CR}=\text{}$ mèthine	$-\text{NH}_2$ amine primaire
$-\text{C}=\text{NH}$ azométhine	$-\text{OH}$ hydroxyle
$-\text{C}=\text{N}-$ azométhine N substitué	$-\text{OCH}_3$ méthoxyle
$-\text{N}=\text{O}$ nitro	$-\text{I}$ iodo
$>\text{C}=\text{O}$ carbonyle	$-\text{Br}$ bromo
$>\text{C}=\text{S}$ thiocarbonyle	$-\text{Cl}$ chloro
$-\text{NO}_2$ nitro	

1.2.4 Constitution chimique des colorants

a. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe $-N=N-$, découvert par P.Griess en 1858. Selon le nombre de chromophores il ya les mono azoïques, les bi azoïques et les polyazoïques.

b. Les colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après le premier type, le plus important groupe de matière colorante. Malgré leurs méthodes complexes de synthèse, ils trouvent une grande variété d'applications surtout lorsqu'ils possèdent une stabilité maximale

Ils sont classés parmi les colorants présentant les meilleures stabilités à la lumière. La molécule de base est l'anthraquinone (Figure 1.3), qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène. Ces types de colorant sont obtenus lorsqu'on ajoute sélectivement des hydrogènes des noyaux aromatiques de cette molécule.

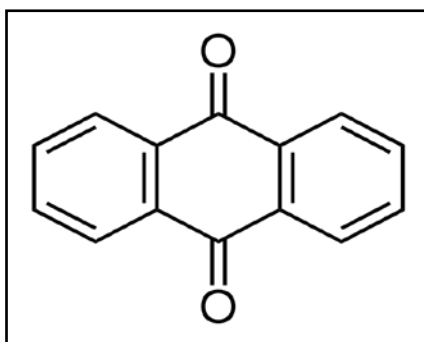


Figure 1.3 Structure chimique de l'anthraquinone, R. Sophie et *al.* [9]

c. Les colorants polyméthyniques

Le jaune 11 présente un groupe chromophore $-CH=$ ou $-CR=$ est (Figure 1.4).

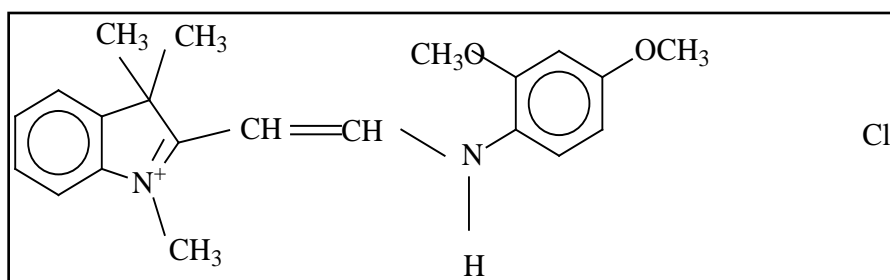


Figure 1.4 Structure chimique de polyméthyniques, R. Sophie et *al.* [9]

d. Les colorants du diphenylméthane et du triphénylméthane

La principale application est la coloration du papier. Un exemple d'un dérivé de ce colorant est le violet 1 (Figure 1.5).

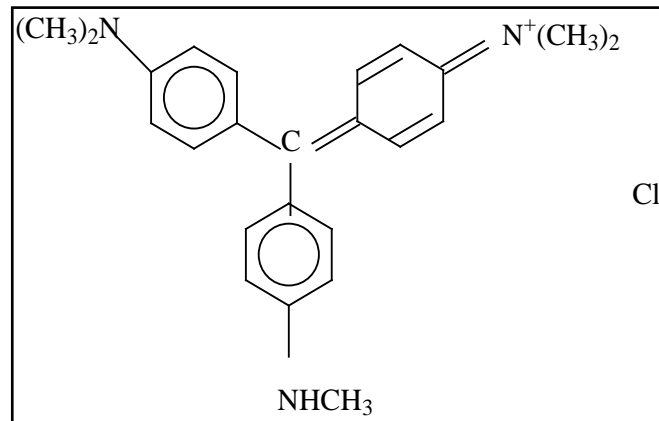


Figure 1.5 Structure chimique du colorant violet1, R.Sophie et *al.* [9]

e. Les colorants phtalocyanines

Le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine du cuivre pour sa stabilité. Il est utilisé dans le domaine des pigments.

f. Les colorants indigoïdes

Le plus important est l'indigo bleu 1 (Figure 1.6), ils sont utilisés pour la fabrication des bluejeans

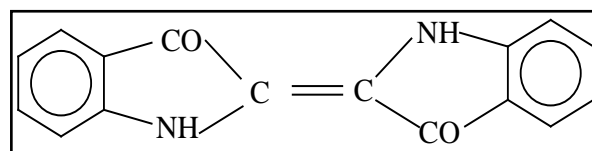


Figure 1.6 Structure chimique du colorant Indigo bleu1, R. Sophie et *al.* [9]

g. Les colorants au soufre

Se sont des composés macromoléculaires, le plus connu étant le noir 1 (Figure 1.7) [10].

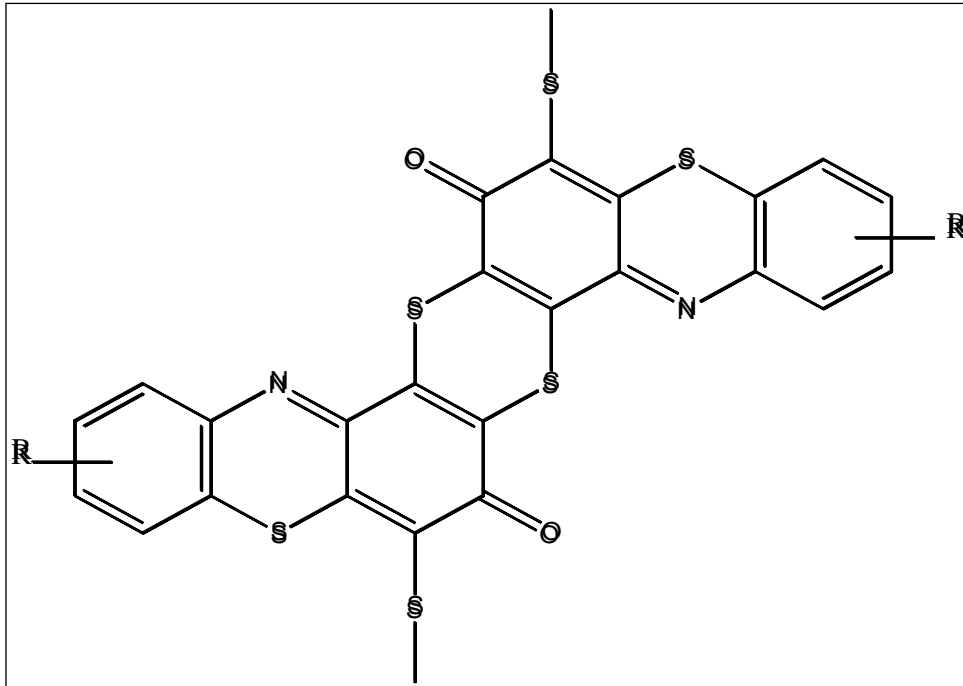


Figure 1.7 Formule chimique du colorant noir 1, H. Trabelsi [10]

1.2.5 Classification des colorants selon leurs utilisations

a. Les colorants acides

De nature solubles, ils sont exploités pour teinter des fibres animales légèrement alcalines, acides, voire très fortement acides.

b. Les colorants à mordant

Se fixe sur un sel métallique pendant la teinture et forme un complexe très solide.

c. Les colorants azoïques insolubles

Ils sont efficaces pour les fibres cellulosiques.

d. Les colorants cationiques

Autrement dit (colorants basiques), de nature solubles, on peut les appliquer sur la laine, le coton, etc.

e. Les colorants de cuve

Ils teintent les fibres cellulosiques.

f. Les colorants directs

De caractère soluble, ils sont efficaces pour les fibres d'origine cellulosique.

g. Les colorants réactifs

Exploités pour colorer les fibres cellulosiques [11].

1.2.6 Les colorants et leur impact environnemental

La toxicité des colorants (effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée sur des organismes aquatiques (poissons, algues, bactéries, etc.) ainsi que sur les mammifères.

Les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Un test été fait sur les poissons où avec 3000 colorants commerciaux il a été confirmé que les colorants basiques (les triphénylméthanes) sont les plus toxiques.

D'autre part, un examen de mortalité sur les rats a montré que 1% de 4461 colorants commerciaux ont des valeurs de DL_{50} inférieures à 250 mg.kg^{-1} (la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % des animaux, en milligrammes de substance par kilogramme d'animal). Donc la toxicité aiguë envers les humains par les colorants est très faible et quelques colorants peuvent provoquer des allergies ou autres.

L'exposition aux colorants azoïques fait augmenter le nombre de cancers chez les ouvriers de l'industrie textile. [12]. Face à ce problème de pollution, les entreprises du secteur de textile algérien respectent la réglementation diffusée dans le journal officiel 06-141. A cet effet les effluents liquides issus de ces dernières doivent répondre aux valeurs limites des rejets définies dans le tableau 1.2 [13]

Tableau 1.2 Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluent liquide de l'industrie textile , N. Boucherit[13]

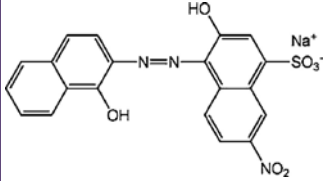
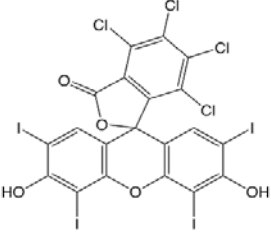
Paramètres	Unité	Valeurs limites
Température	°C	30
pH		6.5-8.5
DBO ₅	mg .L ⁻¹	200
DCO	mg .L ⁻¹	300
MES	mg .L ⁻¹	40
Oxydabilité	mg .L ⁻¹	120
Permanganates	mg .L ⁻¹	25

1.2.7 Propriétés physico-chimiques et domaine d'utilisation des colorants testés

Le Noir d'Eriochrome T (NET) et le Rose Bengale (RB) font partie de la famille des colorants acides (anionique) [14,15]. Suite à leur toxicité et leur impact sur l'environnement ils ont fait l'objet de la présente étude.

Leurs propriétés physico-chimiques et toxicologiques sont récapitulées dans le tableau 1.3 :

Tableau 1.3 Quelques propriétés physico-chimiques et risques toxiques du NET et RB, M.D.G. de Luna et *al.*[7,14,15,16,17,18,19,20,21]

Propriétés physicochimiques		
Nom usuel	Noir d'Eriochrome T	Rose Bengale
Aspect	Poudre noir	Poudre marron
Structure		
Nom IUPAC	(4Z)-4-[(1-hydroxynaphthalén-2-yl)hydrazinylidène]-7-nitro-3-oxo Y-naphtalène-1-sulfonate de sodium	4,5,6,7-tétrachloro-3',6'-dihydroxy-2',4',5',7'-tétraiodo-3H spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthén]-3-one
Formule brute	$C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$	$C_{20}H_2Cl_4I_4Na_2O_5$
Code	(C.I. 14645)	(C.I. 45440)
Masse molaire	461.38 $g \cdot mol^{-1}$	1017,64 $g \cdot mol^{-1}$
Solubilité	Soluble dans l'eau 50g $\cdot L^{-1}$ à 25°C	Soluble dans l'eau 1 g. L^{-1} à 25°C
Virage de la couleur	-Rose pale dans un pH acide et rouge orangé dans un milieu basique	-Incolore pale dans un pH acide et rose dans un milieu basique
Utilité	-Il peut servir d'indicateur lors d'un dosage par l'EDTA - Textile	-Il permet de visualiser les lésions - Textile
Identification Des dangers	-Irritation des yeux. -toxique pour l'environnement, les organismes aquatiques.	-Peut provoquer une irritation -peut causer de l'urticaire chez certaines personnes. -A forte dose, il peut causer des diarrhées, nausées et vomissements

THEORIE DE L'ADSORPTION

2. INTRODUCTION

Ce chapitre présente les méthodes de décoloration des eaux usées ainsi que les aspects théoriques de l'adsorption, ses types, l'influence de certains paramètres, les adsorbants les plus reconnus, les isothermes, les cinétiques, les principales applications de cette opération, etc. Une recherche bibliographique sur les supports étudiés à savoir : les épiluchures de pomme de terre et les coquilles d'œufs, est aussi rapportée.

2.1 Méthodes de décoloration des eaux usées

Les méthodes de traitement des eaux polluées des colorants se subdivisent en deux catégories. Les effluents les plus chargés sont orientés vers un prétraitement primaire, c'est le procédé de coagulation/floculation suivi d'une étape de séparation permettant de traiter la pollution particulière et/ou dissoute. Pour que le maximum de pollution soit éliminé, l'effluent prétraité est dirigé vers le traitement biologique. Par contre les effluents peu colorés sont envoyés directement vers le traitement biologique (ex : la bio filtration) pour assurer la dépollution chimique.

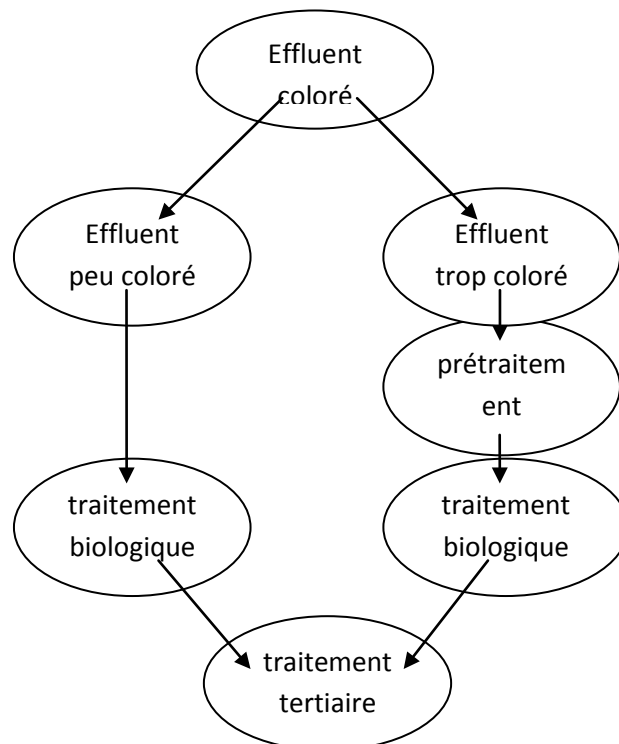


Figure 2.1 Schéma simplifié pour la décoloration des effluents, M.B. Pierre et al. [22]

Pour atteindre les normes de rejets il existe une étape complémentaire (traitement tertiaire), tels que les procédés d'oxydation de la couleur (ozonation), les méthodes électrochimiques (électrocoagulation), les procédés membranaires (ultrafiltration) et l'adsorption [22] ; la figure 2.1 ci-dessus représente les différentes étapes de la décoloration des eaux usées.

Le tableau 2.1, ci-dessous, regroupe les avantages et les inconvénients de plusieurs procédés utilisés dans la purification des rejets colorés.

Tableau 2.1 Avantage et inconvénients des technologies de dépollution des effluents textiles, N.Bouanimba [23].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun, FeCl ₃ , Chaux	<ul style="list-style-type: none"> •Appareillage simple •Réduction rapide de la couleur 	<ul style="list-style-type: none"> • présence de boues • Ajout de produits chimiques essentiel. • produits non valorisable • Décoloration particulière
Filtration sur membranes	Osiose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	<ul style="list-style-type: none"> •Application qui ne prend pas du temps. • On utilise pas de produits chimiques • Investissement important • Réduction de la couleur 	<ul style="list-style-type: none"> •contamination rapide des membranes • Prétraitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice	<ul style="list-style-type: none"> • Décoloration efficace • Technologie simple • Des adsorbants a prix bas. • Traitement de gros volumes 	<ul style="list-style-type: none"> • Régénérer des adsorbants onéreuse voire impossible. • Sélectif • création de boue • Investissements et coûts de fonctionnements très élevés • Efficacité faible pour certains colorants
Oxydation chimique	Réactif de Fenton	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction rapide de la couleur • traitement simple • Oxydant puissant 	<ul style="list-style-type: none"> • Produits final inconnus • Coûts élevé • Formation de sous produits.
Réduction chimique	Chlorure d'étain, hydrosulphite	<ul style="list-style-type: none"> • Décoloration efficace des Azoïques 	<ul style="list-style-type: none"> • Elimination faible.
Procédés Biologiques	Aérobie, Anaérobie	<ul style="list-style-type: none"> •spécialisé pour les colorants insolubles 	<ul style="list-style-type: none"> • présence de boues • Grandes quantités de boue générées • Consomme une grande énergie. • Beaucoup de produits toxiques non dégradés • Se fais dans des grands réservoirs d'aération

2.2 Introduction à l'adsorption

Elle fût proposée pour la première fois par Kayser en 1881, pour distinguer entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz. Après, le terme large de la sorption a été proposé en 1909 par MC. Bain[24].

2.3 Définition de l'adsorption

a. Définition 1

C'est une opération physique de séparation des mélanges qui a lieu ,lorsqu'un volume d'un fluide et une masse d'un solide sont mis en contact.[25].

b. Définition 2

L'adsorption définit le pouvoir des matériaux appelés adsorbants de retenir au niveau de leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) dites adsorbats et ceci d'une manière plus ou moins réversible [26,27].

2.4 Le mécanisme d'adsorption

Les différentes étapes de transfert de masse de l'adsorbat de la phase fluide vers la surface des pores de l'adsorbant sont montrées par la figure 2.2:

- a. le transfert externe : se fait au sein de la phase fluide jusqu'au voisinage de la surface externe de l'adsorbant [27]par convection ou diffusion, selon le mouvement de la phase du milieu ambiant.
- b. Transport par diffusion dans la couche limite entre la phase ambiante et la surface externe de l'adsorbant.
- c. transfert interne : Transfert par diffusion dans les pores de l'adsorbant [28].
- d. Adsorption des molécules de l'adsorbant
- e. Transfert de l'adsorbant au sein de même phase des régions de concentration élevée vers celles de faible concentration [27].

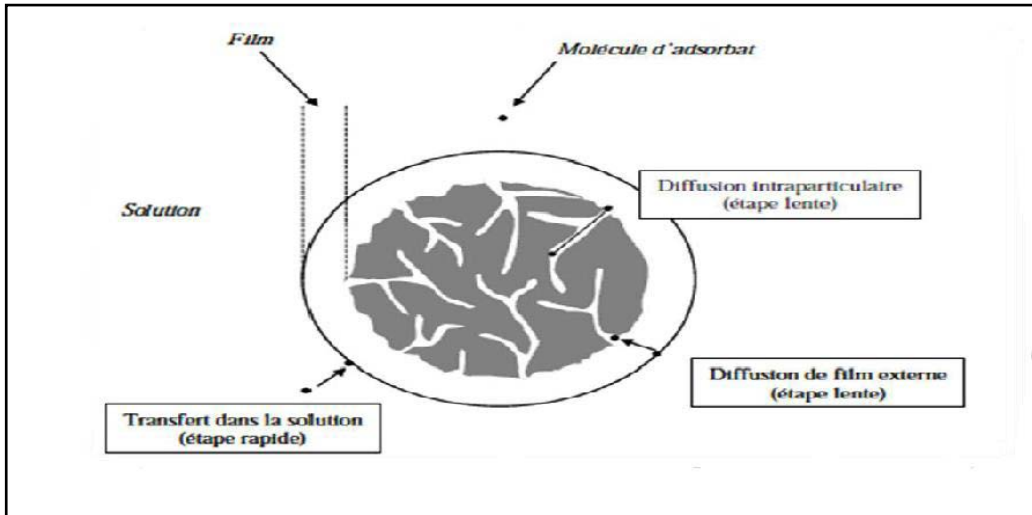


Figure 2.2 Le mécanisme de l'adsorption, S. Boullajoul[29]

2.5 Les différentes interactions entre les paramètres de l'adsorption

Les trois éléments de l'adsorption sont l'adsorbant, l'adsorbat et la solution, chacun avec ses caractéristiques propres [22].

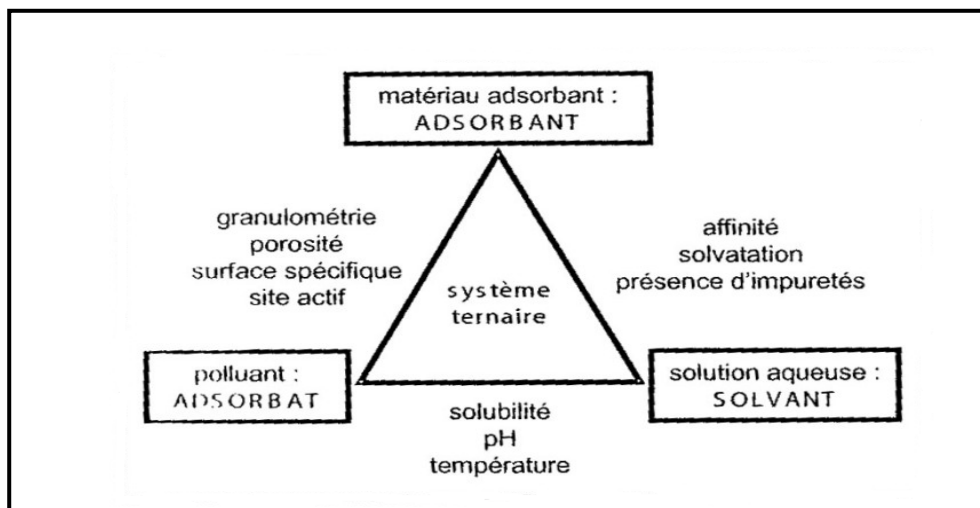


Figure 2.3 Caractéristiques et paramètres intervenant dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant,

M.B.Pierre et al. [22]

L'équilibre d'adsorption entre adsorbant et adsorbat dépend des paramètres suivants [30, 31, 32]:

- La nature de l'adsorbant (surface spécifique, porosité, charge de surface, etc.)
- La nature de l'adsorbat: sa structure, surface, volume, groupements fonctionnels (polarité), solubilité, etc.
- pK_a , selon le pH se trouve la molécule de l'adsorbat (ionisée ou neutre).
- La température
- L'adsorption multi composants (sélectivité): la sélectivité représente l'affinité relative entre l'adsorbant et chacun des composés adsorbables dans le même mélange (adsorption compétitive)

2.6 Les types d'adsorption On distingue deux types d'adsorption :

2.6.1 La physisorption

Elle est causée par les forces d'attraction, dite de van der Waals, qui sont des forces attractives similaires; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, la chaleur d'adsorption est faible, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation, un phénomène physique réversible, pas de température, de pression, une adsorption multi couches, etc [24].

2.6.2 La chimisorption

Elle résulte d'une interaction chimique qui se traduit par des liaisons covalentes et ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant et crée une nouvelle espèce chimique sur la surface de l'adsorbant avec formation d'une seule couche (monocouche). Ce type d'adsorption est généralement irréversible.

- La persorption

C'est un cas particulier de la chimisorption où les molécules retenues dans le réseau cristallin de l'adsorbant jouent le rôle d'un tamis moléculaire [33].

L'adsorption physique permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores ainsi que leur distribution.

La chimisorption se trouve dans la plupart des réactions comme une étape intermédiaire de la réaction catalytique. L'identification et la connaissance du

comportement des espèces chimisorbées, sont directement impliquées dans la compréhension du mécanisme de la catalyse hétérogène [24].

2.7 Critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption

Expérimentalement, il est fréquemment possible de différencier entre ces deux types d'adsorption et les principaux critères de distinction sont les suivants :

a. La chaleur d'adsorption

Elle peut être le critère le plus important. Durant l'adsorption physique, la chaleur libérée par mole de gaz adsorbé est généralement de l'ordre de 2 à 6 kcal.mol⁻¹, elle est sensiblement de même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé. Les chaleurs de chimisorption sont fréquemment comparables à celles des réactions chimiques (20 à 50 Kcal.mol⁻¹).

b. La vitesse d'adsorption

L'adsorption physique est très rapide et ne nécessite pas d'activation, contrairement à plusieurs types de chimisorption qui mettent en jeu une énergie d'activation et une vitesse appréciable au-dessus d'une certaine température.

c. L'effet de la température sur la quantité adsorbée

La quantité de substance adsorbée de façon physique décroît avec l'élévation de la température. En ce qui concerne la chimisorption, il y a augmentation de la quantité adsorbée avec la température, mais l'effet de ce paramètre demeure assez complexe.

d. La réversibilité

L'adsorption physique est complètement réversible et l'équilibre est établi rapidement. Contrairement, la chimisorption est irréversible et l'établissement de l'équilibre est assez lent .

e. La spécificité

En retenant que la chimisorption est une réaction chimique, elle se produit à la surface du solide et il est important de remarquer qu'un constituant ne peut pas être chimisorbé de la même façon sur une surface d'un autre adsorbant, d'où la spécificité du phénomène ,contrairement à la physisorption.

f. La surface spécifique

La surface spécifique de l'adsorbat peut être une indication car la chimisorption n'excède pas la monocouche où seulement une petite quantité est adsorbée. Par contre l'adsorption d'une plus grande quantité est une indication de la physisorption, car c'est une adsorption multicouche[24].

2.8 Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption d'une substance sur un solide, dépend de plusieurs facteurs tel que :

a. La surface spécifique

La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface du solide et non pas à son volume. Un adsorbant doit présenter une grande surface avec un petit volume, similairement aux les poudres très fines comme le charbon actif, à titre d'exemple[34].

b. La nature de l'adsorbat

Plus la solubilité d'une substance est faible dans le solvant en contact de l'adsorbant, mieux elle est adsorbée. [31].

c. La concentration

L'adsorption d'une substance augmente avec l'augmentation de sa concentration dans la solution jusqu'à saturation du support [32].

d. La nature de l'adsorbant

L'adsorption est caractérisée par une grande sélectivité qui fait qu'un adsorbant dans toutes les conditions, adsorbe préférentiellement certaines substances par rapport à d'autres [32].

e. Le pH

L'adsorption est influencée par le point isoélectrique ou pH_{PZC} , car la charge de la surface de l'adsorbant change : Le pH_{pzc} est la valeur de pH où la charge nette de la surface du matériau est nulle, lorsque le $pH_{pzc} > pH$, la surface du support est chargée positivement, dans le cas contraire elle, est chargée négativement [31].

2.9 Les adsorbants

Le cœur de tout procédé de séparation est un agent qui peut être de nature massique ou énergétique. Pour le cas de l'adsorption, l'agent de séparation est l'adsorbant qui est plutôt massique. Les adsorbants les plus courants sont les suivants:

2.9.1 Les tamis moléculaires

a. Les polymères de synthèse

Ils forment des réseaux où sont piégées des molécules dont la taille est inférieure à celle des mailles du réseau.

b. Les zéolites

Ce sont des groupes de minéraux, sous forme cristalline, composés de silicate d'alumine hydraté ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$) et des métaux alcalins et alcalino-terreux. Ils ont une densité qui varie entre 1.9 et 2.8 et se trouvent souvent dans les rochers magmatiques. Les plus utilisés sont la stibine et la natrolite. Les zéolithes sont aussi utilisées pour adoucir l'eau [34].

2.9.2 Gel de silice

Il a une forme de grains durs et poreux et une surface spécifique $320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Le gel de silice est obtenu par action de l'acide chlorhydrique (HCl) sur une solution de silicate de sodium (Na_2SiO_3). Il est essentiellement utilisé pour la déshydratation des gaz et liquides. Il absorbe l'humidité d'où sa présence dans certains bouchons dessiccateurs. Il est aussi utilisé comme agent asséchant pour caméra, chaussures, etc.[28].

2.9.3 L'alumine activée

L'alumine activée est préparée par traitement thermique de certaines Bauxites, qui sont des tri-hydrates d'alumine de synthèse ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$) [31]

2.9.4 Le lignite

Le lignite est une variété de charbon, habituellement de couleur noire, qui se désintègre rapidement quand il est exposé à l'air. Il contient une quantité élevée de matière volatile [33].

2.9.5 Les adsorbants organiques

Ce sont des résines macromoléculaires à surface spécifique entre 300 et 750m².g⁻¹ dont la capacité est très médiocre par rapport au charbon actif, mais qui possèdent une bonne capacité d'adsorption [26].

2.9.6 Les divers nouveaux adsorbants

Ce ont des solides qui présentent des propriétés très intéressantes, avec des ses applications pour la recherche des:

a. Le tamis moléculaire carboné

Il fût-découvert en 1948 que la décomposition thermique de certains polymères chlorés (copolymère de chlorure de vinyle) menait à des charbons actifs dont le diamètre des micropores est autour de 0.8nm, équivalent aux tamis moléculaires. Cette possibilité de préparer de tels tamis ayant ce diamètre est intéressante étant donné qu'il n'existe pas.

b. Silicate

En 1978 un tamis moléculaire formé uniquement de silice et ne comportant plus de cations, avec une structure poreuse de diamètre 0.52a 0.57nm, fût découvert. Il est hydrophobe d'où ses applications dans le domaine des purifications de l'eau. Ce sont des polymères non ioniques, utilisables comme adsorbants hydrophobes. Ils se présentent sous forme de grains sphériques de diamètre 0.5 à 1.5nm, avec des surfaces qui peuvent atteindre 750m².g⁻¹. L'application de ces adsorbants se développe surtout dans le traitement des eaux.

c. Les adsorbants à base d'amidon

L'amidon apparaît dans des végétaux comme le maïs, le riz, la pomme de terre ,etc., sous forme de granules insolubles dans l'eau. L'amidon est partiellement cristallin, c'est un mélange de deux polymères, l'un linéaire et l'autre ramifié. La réactivité chimique de l'amidon est due à la présence d'un grand nombre de groupements fonctionnels tels que la fonction alcool.

2.9.7 Terres décolorantes (Montmorillonite)

Ces argiles naturellement décolorantes et possèdent un bon pouvoir adsorbant pour l'eau, ce qui permet leur utilisation dans la déshydratation des gaz et en particulier dans

l'adsorption de l'humidité des emballages. Après usage, elles peuvent être régénérées par un chauffage à température modérée.

En dehors de ce pouvoir décolorant et déshydratant, il a été mentionné que les montmorillonites, après un traitement adéquat, présentent une grande sélectivité d'adsorption de certains composés organiques en phase liquide, où la surface interne globale est de 750 à 800 m² .g⁻¹.

Enfin les montmorillonites sont généralement traitées par une solution d'un acide minéral (acide chlorhydrique, sulfurique) pour obtenir une argile activée dont le pouvoir décolorant est en général bien supérieur à celui des terres naturelles. Alors que la bentonite naturelle ne présente qu'une surface spécifique externe (mesurée avec la méthode du BET) de l'ordre de 50 à 90 m² .g⁻¹, celle de la montmorillonite activée est de 200 à 300 m² .g⁻¹ [34].

2.9.8 Les biosorbants

Les biosorbants de nature biologique possèdent une grande capacité d'adsorption dont le procédé est devenu le plus utilisé dans le traitement des effluents chargés en polluants inorganiques ou organiques, à cause de la valorisation de matériaux naturels abondants et sans coût. A titre d'exemples, beaucoup de travaux sont rapportés dans la littérature, concernant l'utilisation des adsorbants issus de sous-produits agricoles tels que les déchets du café, paille de soja, déchet de thé, la sciure, cendres volantes, épis de maïs, pour la sorption de différents polluants de l'eau usée. [35]

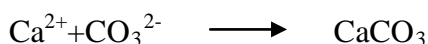
Parmi les biosorbants, les épluchures de pomme de terre et les coquilles d'œufs ont suscité notre intérêt et ont fait l'objet de notre thèse.

a. Coquilles d'œufs

Les coquilles d'œufs possèdent une structure régulière de cristaux minéraux qui consiste surtout en carbonate de calcium (CaCO₃), en molécules organiques et aussi en protéines qui existent au niveau de la membrane coquillière [36].

-Le carbonate de calcium

Le carbonate de calcium (CaCO₃) est composé d'ions carbonate (CO₃²⁻) et d'ions calcium (Ca²⁺) avec une masse molaire de 100.1 g .mol⁻¹. Le composé de base pour le calcaire est le carbonate de calcium et le marbre est le constituant principal des coquilles d'animaux marins.



L'aragonite et la calcite sont les deux formes cristallines du carbonate de calcium . [37]

b. Les épluchures de pomme de terre

L'Algérie peut être considérée comme un producteur de la pomme de terre, générant de grandes quantités d'épluchures. Ceci a encouragé le test de cette biomasse en tant qu'adsorbant pour l'élimination de colorants dans la présente étude. Les épluchures de pomme de terre se composent principalement d'amidon, de cellulose et d'eau. [38].

-L'amidon

Utilisé anciennement par les Egyptiens pour la fabrication du papyrus et par les Chinois pour le couchage du papier. L'amidon se trouve dans les graines de céréales (maïs, blé, etc.), les racines, les tubercules et rhizomes (pomme de terre, patate douce, manioc), les fruits (banane). Le terme de fécule est issu des tubercules et rhizomes.

De formule brute $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, l'amidon est un mélange de deux homopolymères marqués par leur taux de branchement et le degré de polymérisation:

-L'amylose, faiblement ramifiée avec de courtes branches, composés de 600 à 1 000 unités de D-glucose, englobant une masse molaire de 10^4 à 10^6 dalton (unité de masse atomique, 1/12 de la masse d'un atome neutre non liée du carbone 12).

-L'amylopectine, avec de longues ramifications, composés de 10 000 à 100 000 molécules de D-glucose, aboutissant à une masse molaire de 10^6 à 10^8 daltons. [39]

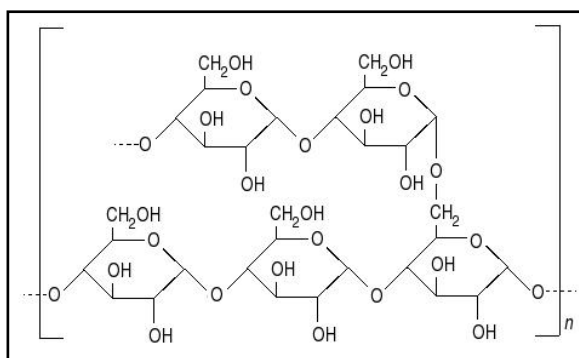


Figure 2.4 Structure chimique de l'amidon, S.A. Bahrani[37]

2.10 Critères de choix d'un adsorbant

Plusieurs critères entrent en jeu pour le choix d'un adsorbant :

a. Capacité d'adsorption du solide

C'est la quantité maximale d'adsorbat pouvant être adsorbée. Plus la capacité est grande, plus le rendement de l'opération est important et moins les coûts d'investissement sont élevés. Elle dépend de trois facteurs :

- La surface spécifique de l'adsorbant.
- La nature des liaisons adsorbant-adsorbat.
- Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant [26].

b. Sélectivité

Plus la séparation sera facile, plus les procédés seront efficaces au niveau des rendements.

c. Régénération

Il faut que les adsorbants soient régénérés. La régénération d'un adsorbant est la différence entre les quantités fixées à la fin de l'adsorption et à la fin de la désorption.

d. Cinétique

Un bon adsorbant doit présenter des propriétés thermodynamiques et cinétiques adéquates .

e. Résistance mécanique, thermique

Les adsorbants doivent montrer une résistance au changement (pression et température, imputées), pour assurer des durées de vie importantes.

f. Coût de fabrication

Un critère important pour l'investissement . [40]

2.11 Etude de la cinétique de rétention

La cinétique étudie la vitesse de la réaction d'adsorption. Elle est fondamentale pour l'application à grande échelle car une réaction lente ne sera pas assez rentable ni efficace, donc son étude est indispensable pour la mise en œuvre.

a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Selon ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant t , l'adsorption est réversible. Ce modèle fût décrit par Lagergren (1898) [41].

b. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Ho et McKay (1999) ont souvent utilisé l'équation du pseudo deuxième ordre avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des solutés sur des adsorbants [42].

c. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est satisfaisante dans les processus d'adsorption chimique et efficace pour les systèmes à surfaces adsorbantes hétérogènes [43]

d. Modèle de Freundlich modifié

Sa formule est similaire à celle de l'isotherme de Freundlich

e. Les étapes limitantes (Modèle de Weber et Morris)

Un modèle de la diffusion intra-particules (transport interne) a été présenté par Weber et Morris. Il exprime, la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps. Cette étape est limitante si la droite passe par l'origine. Dans le cas contraire, la diffusion dans les pores n'est pas la seule étape limitante [44].

f. Modèle de Boyd Ce modèle suppose que la diffusion intraparticulaire se fait en une seule étape [37].

2.12 Les isothermes d'adsorption**2.12.1 Classification des isothermes**

Les isothermes d'adsorption se divisent en cinq types distincts. La classification décrite initialement par Brunauer, Deming, Deming et Teller a été reprise par l'IUPAC en 1985 et reproduite sur la figure 2.5 où une isotherme d'adsorption dénotée VI a été ajoutée.

-L'isotherme d'adsorption de type I se caractérise par la présence d'une horizontale qui représente une saturation de l'adsorbant, en dépit de l'augmentation de la pression et où les adsorbants microporeux se remplissent à des pressions –plus faibles pour les petits diamètres des pores .

-L'isotherme d'adsorption du type II: elle est caractérisée par une augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre, caractérisant les adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement.

- L'isotherme d'adsorption de type IV porte la même allure que celle du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0.42 dans le cas de l'adsorption du diazote à 77 K). Pour les pressions les plus élevées, elle se caractérise par un palier de saturation où la longueur est parfois réduite à un point d'inflexion, pour les adsorbants mésoporeux où se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible, il ya généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

-Les isothermes d'adsorption de type III et V sont assez rares et différentes des isothermes d'adsorption de type II et IV aux pressions les plus faibles, à cause des interactions adsorbant/adsorbable qui sont assez faibles.

-L'isotherme d'adsorption VI est caractérisée par des surfaces d'énergie homogènes où des couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

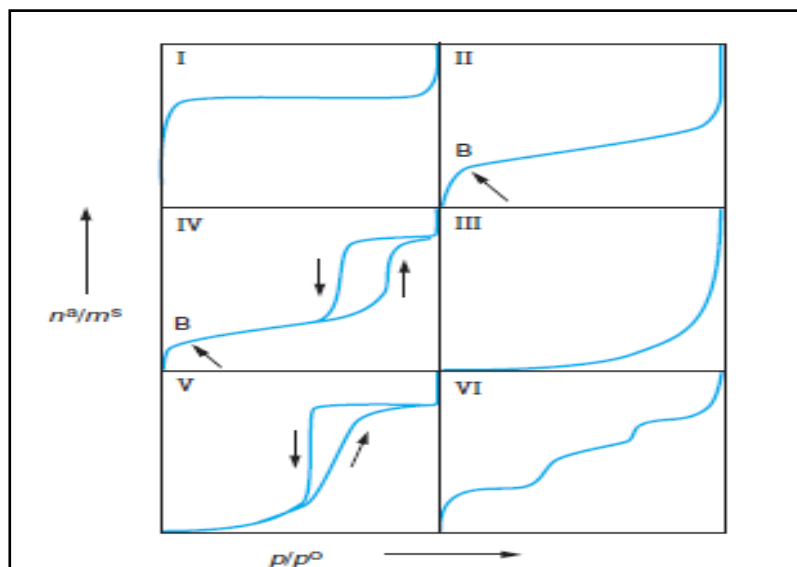


Figure 2.5 Classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption physique ,L. Philip [45]

-Hystérésis de l'isotherme d'adsorption-désorption et mésoporosité

Les différentes formes de la boucle d'hystérésis ont été classées par l'IUPAC comme le montre Figure 2.6.

- Les adsorbants mésoporeux se caractérisent par les boucles d'hystérésis H₁ et H₂ qui apparaissent sur des isothermes de type IV marquées par un palier de saturation;

- Les adsorbants mésoporeux se caractérisent par les boucles d’hystérésis H₁ marquant des branches d’adsorption et de désorption parallèles. La boucle d’hystérésis H₂ appartient aux adsorbants mésoporeux.
- Les isothermes de type II présentent des boucles d’hystérésis H₃ et H₄ qui ne possèdent pas un palier de saturation et où la branche de désorption dépend de la valeur maximale de la quantité fixée aux pressions proches de 1.
- Les agrégats possédant des boucles d’hystérésis H₃, liées à une condensation capillaire au sein d’une texture non rigide.
- La boucle d’hystérésis H₄ est marquée pour les adsorbants microporeux qui possèdent des feuillets liés entre eux d’une manière plus ou moins rigide où a lieu une condensation capillaire [45].

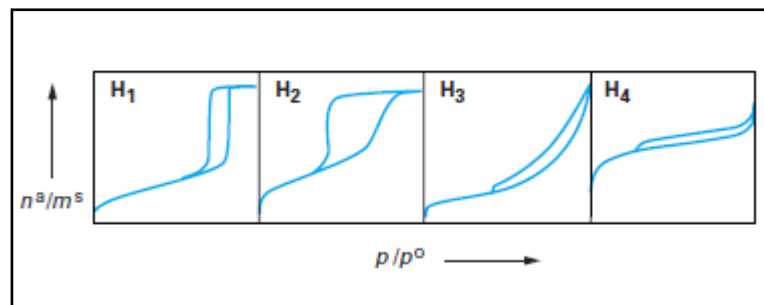


Figure 2.6 Classification par l’IUPAC des différentes boucles d’hystérésis observées, L. Philip [45]

2.12.2 La capacité d’adsorption

Avant d’entamer les différentes isothermes d’adsorption, il est préférable de rappeler la notion de capacité d’adsorption d’un adsorbant, qui peut être définie comme étant la masse de la substance adsorbée (adsorbat) par unité de poids d’adsorbant.

A n’importe quel moment du processus d’adsorption, la capacité d’adsorption après un temps t de contacte peut être présentée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \tag{2.1}$$

Où :

q : la capacité d’adsorption de l’adsorbant ($mg \cdot g^{-1}$).

C_0 : la concentration initiale de l’adsorbat en solution ($mg \cdot L^{-1}$).

C : la concentration finale de l'adsorbat à un temps t en solution ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

V : le volume de la solution (adsorbat) (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

2.12.3 Les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une expression mathématique non cinétique (n'est pas en fonction du temps) exprimant la quantité de substance adsorbée par unité de poids d'adsorbant (q_e) en fonction de concentration à l'équilibre de cette substance (C_e). Plusieurs modèles ont été exposés tels que les isothermes de Langmuir, de Freundlich, de B.E.T, etc. [46].

a. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir se caractérise par une capacité d'adsorption maximale liée à une formation d'une monocouche à la surface de l'adsorbant. L'isotherme de Langmuir est appliquée à une surface parfaitement uniforme avec absence d'interactions entre les molécules adsorbées. Cette théorie est comparable à celle de la loi des gaz parfaits. Dans la pratique la description des systèmes par une isotherme de type Langmuir n'est pas toujours fiable car la majorité des surfaces sont hétérogènes dû à l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées [24].

b. Isotherme de Freundlich

Ce modèle existe dans le cas de formation de multicouches à la surface de l'adsorbant où les sites sont hétérogènes (des énergies de fixation différentes). Il est aussi appliqué pour l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif (concentrations élevées dans l'eau et les eaux de rejets) [46,47].

c. Isotherme de Temkin

L'équation d'isotherme de Temkin suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire [48].

d. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich suppose une surface hétérogène.

e. Isotherme d'Elovich

Cette isotherme suppose que le nombre de sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à plusieurs couches.

f. Isotherme d'adsorption de Brunauer – Emmett – Teller(BET)

Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) suppose la formation de multicouches à la surface de l'adsorbant et une distribution homogène des sites d'adsorption. Cette isotherme explique le phénomène de saturation [49]

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

3. INTRODUCTION

La littérature concernant l'élimination du Noir d'Eriochrome T(NET) et le Rose Bengale (RB) de l'eau est assez . En général les travaux ont pour objectif d'explorer des matériaux naturels peu coûteux et les utiliser comme adsorbants afin d'éliminer la pollution de l'eau.

Ce chapitre de la synthèse bibliographique a pour centre d'intérêt de recenser et surtout de discuter les travaux les plus importants réalisés et publiés dans la littérature qui ont mis à profit les propriétés de différents matériaux naturels et/ou synthétiques d'origine minérale ou organique dans l'élimination des colorants. Une spécification pour l'adsorption de ces polluants sur les épluchures de pomme de terre et les coquilles d'œufs est présentée.

3. 1 Adsorption des colorants

3.1.1 Adsorption du NET

N. Barka et *al.*(2011)[50] ont étudié la biosorption du noir d'eriochrome black T(NET) à partir d'un biosorbant économique, naturel et respectueux de l'environnement, *Scolymushispanicus* L.L'étude a été réalisée par rapport à différents facteurs tels que la taille moyenne des particules biosorbantes, le pH, la dose de biosorbant, le temps de contact, la concentration initiale du colorant et la température. Les résultats expérimentaux ont montré que le pourcentage de la biosorption augmente avec une augmentation de la dose de biosorbant et une diminution de la taille des particules. La biosorption maximale s'est produite à pH=3. L'adsorption à l'équilibre a augmenté avec la concentration initiale en solution. Les données cinétiques de biosorption ont été correctement ajustées avec le pseudo-deuxième ordre comme modèle cinétique. Les données d'isothermes expérimentales ont été analysées en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich, Toth et Tempkin. Le meilleur ajustement a été obtenu par le modèle de Toth avec un coefficient de corrélation élevée ($R^2 > 0.99$). Le modèle de Langmuir a également donné un bon ajustement aux données expérimentales (R^2 autour de 0.98-0.99) avec une capacité maximale d'adsorption en monocouche de 165.77 mg .g⁻¹. L'adsorption du colorant est de

nature exothermique ($\Delta H = -8.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et la réaction accompagnée d'une diminution en entropie ($\Delta S = -23.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). L'énergie de Gibbs (ΔG) a augmenté de -1.32 à -0,41 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ lorsque la température a été augmentée de 20 à 60°C.

M.D.G. de Luna et *al.* (2013)[14] ont fait une étude sur l'élimination par adsorption du noir d'Eriochrome Black T (NET) à partir d'une solution aqueuse en utilisant les coques des grains de riz. Les effets de la concentration initiale en colorant, la dose d'adsorbant et du pH sur le pourcentage d'élimination ont été examinés. Une augmentation de la dose d'adsorbant et du pH et une diminution de la concentration initiale du colorant ont entraîné une augmentation de l'élimination de NET. Les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich ont été utilisées comme modèles d'équilibre. Le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption du colorant ce qui implique que l'adsorption du NET sur le charbon actif de la balle de riz est hétérogène. Les données cinétiques ont été étudiées en utilisant le modèle du pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et celui de la diffusion intraparticulaire. Le pseudo-deuxième ordre a montré le meilleur ajustement avec $R^2 = 0.9996$, ce qui indique que l'adsorption du NET est limitée par le processus de chimisorption. Le modèle de diffusion intraparticulaire a montré une relation linéaire ($R^2 = 0.9921$) insinuant que la diffusion dans les pores est également une étape limitante dans le processus d'adsorption.

N.Praghesh et *al.* (2011)[51] ont travaillé sur l'adsorption du NET sur les écorces d'eucalyptus. L'adsorption a été réalisée en batch et les écorces d'eucalyptus ont été traitées par NaOH 1%. Différents paramètres ont été testés à savoir la taille moyenne des particules biosorbantes, le pH, la masse de biosorbant, le temps de contact, la concentration initiale en colorant et la température. Les paramètres thermodynamiques ont été obtenus à partir des modèles de Langmuir et Freundlich, et une cinétique correspondant au pseudo premier ordre.

3.1.2 Adsorption du RB

V. Nandhakumar et *al.* (2015)[15] ont utilisé un charbon actif à faible coût, préparé à partir de coquilles de fruits d'amandes indiennes, et ont évalué son comportement d'adsorption vis à vis du colorant Rose Bengale (RB) avec une solution aqueuse en mode discontinu. Le charbon actif a été préparé en utilisant du chlorure de zinc comme agent d'activation. Cette étude a examiné l'effet du temps de contact, la dose de d'adsorbant, la concentration initiale en colorant, le pH et la température. Les données d'équilibre ont été obtenues à des températures de 303, 313, 323, 333 et 343K, et pour des concentrations

initiales en colorant de 10, 20, 30, 40 et 50 mg. L⁻¹. La capacité maximale d'élimination du colorant a été observée à pH 6. La cinétique a été bien déterminée par le pseudo deuxième ordre. Les données d'adsorption à l'équilibre ont été analysées par Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. L'étude thermodynamique d'adsorption a montré que la rétention est endothermique et spontanée avec une augmentation du désordre.

M. Vinuth et *al.* (2016)[52] ont utilisé Fe (III)-montmorillonite pour l'élimination du Rose Bengale comme polluant. Le composite Fe (III)-Mt a réagi avec la solution de Rose Bengale (RB) à différents pH (5-10), températures (0-40 ° C) et le rapport solide-liquide. La concentration d'élimination du RB a été estimée à partir de son absorbance à $\lambda_{\max} = 545$ nm en utilisant l'UV-Vis spectrophotomètre. En général, l'élimination du colorant était rapide en pH acide et a augmenté avec la température jusqu'à 50°C. Une réduction complète par adsorption a eu lieu en 3 min à pH 5 et 6. Le temps nécessaire pour l'adsorption complète à 0, 30 et 40°C sont respectivement 7, 5 et 3 min. L'adsorption suivie de l'immobilisation du colorant sur le minéral argileux épuisé a été mise en évidence à partir des analyses FT-IR et FESEM / EDX.

3.2 Adsorption des colorants sur des déchets végétaux et des sous-produits industriels

Les produits naturels disponibles avec une grande quantité où certains déchets industriels et agricoles peuvent présenter un pouvoir d'adsorption intéressant. Le choix de ces matériaux doit se faire rigoureusement, tout en prenant en compte leur pouvoir adsorbant et leur quantité disponible localement . Le tableau ci-dessous montre certains déchets végétaux utilisés dans l'élimination des métaux lourds[53].

Tableau3.1 Les déchets végétaux, K. Bellir [53]

Adsorbants végétaux	Références
Bagasse de canne à sucre	KUMAR et DARA (1982), MARSHALL et CHAMPAGNE (1995), GUPTA <i>et al.</i> (1998)
Déchets de riz	MARSHALL <i>et al.</i> (1993), MARSHALL et CHAMPAGNE (1995), TIWARI <i>et al.</i> (1995), KHAUD <i>et al.</i> (1999)
Déchets de thé et de café	TEE et KHAN (1988), ORHAN et BÛYÛKGÛNGÛR (1993)
Écailles d'arachides	RANDALL et HAUTALA (1975), RANDALL <i>et al.</i> (1975, 1978)
Écorces d'arbres	RANDALL (1977), KUMAR et DARA (1980), AOYAMA <i>et al.</i> (1993), SEKI <i>et al.</i> (1997), AL-ASHEH et DUVNJAK (1998)
Enveloppes de graines de soya	MARSHALL et CHAMPAGNE (1995)
Enveloppes et fibres de coton	GUTHRIE (1952), ROBERTS et ROWLAND (1973), MARSHALL et CHAMPAGNE (1995)
Enveloppes et fibres de noix de coco	ESPINOLA <i>et al.</i> (1998), QUEK <i>et al.</i> (1998)
Feuilles de conifères	WATANABE et KISHI (1991), CHO <i>et al.</i> (1999)
Mousse de tourbe	COUPAL et LALANCETTE (1976), COUILLARD (1994), HO et MCKAY (1999, 2000)
Pailles d'orge	LARSEN et SCHIERUP (1981)
Pelures d'oignons et d'ail	KUMAR et DARA (1980, 1982)
Résidus de betterave à sucre	DRONNET <i>et al.</i> (1997)
Résidus de canola	AL-ASHEH et DUVNJAK (1996)
Résidus de maïs	BOSINCO <i>et al.</i> (1996)
Résidus de transformation d'olives	GHARAIBEH <i>et al.</i> (1998)
Sciures de bois	BHARGAVA <i>et al.</i> (1987), VAISHYA et PRASAD (1991), BRYANT <i>et al.</i> (1992), AJMAL <i>et al.</i> (1998)

3. 2.1 Adsorption sur les épiluchures de pomme de terre

K. Guechi *et al.*(2016)[54] ont travaillé sur les épiluchures de pomme de terre comme biosorbant pour éliminer le Vert de Malachite (VM) dans diverses conditions de fonctionnement. Les effets des facteurs tels que la concentration initiale en colorant, la dose de biosorbant, le pH initial, la vitesse d'agitation, la température, la force ionique, la taille des particules du biosorbant ont été étudiés. La température a montré un effet restreint sur la cinétique d'élimination. La cinétique d'adsorption à diverses concentrations

initiales de colorant correspond à une cinétique du pseudo-nième ordre et cale bien les données expérimentales. Les données d'équilibre ont été analysées en utilisant l'isotherme de Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson. L'isotherme de Langmuir et Redlich-Peterson représentent bien les données de sorption expérimentales, mais le modèle de Redlich-Peterson a été le meilleur. La capacité maximale a été trouvée de 32.39, 34.62 et 35.61 mg .g⁻¹ à 25, 35 et 45°C, respectivement. On peut conclure que les épluchures de pomme de terre peuvent être un biosorbant économique à utiliser pour réduire le taux des colorants dans les eaux usées.

G.Z. Kyzas et *al.*(2014)[55] ont utilisé des matériaux respectueux de l'environnement (à faible coût) comme adsorbants pour le traitement des effluents pharmaceutiques qui est une catégorie de polluants très difficiles à éliminer. Les épluchures de pommes de terre (déchets issus des restaurants) ont été utilisées pour produire des échantillons de pyrolyse: un traitement thermique. Après activation avec du KOH, les matériaux susmentionnés ont été utilisés pour l'élimination de deux composés médicamenteux (dorzolamide et pramipexole) à partir d'effluents aqueux synthétiques. L'évaluation de l'adsorption a été faite avec une série d'expériences d'adsorption-désorption étudiant les paramètres majeurs comme l'effet du pH, la température, la concentration initiale du médicament, le temps de contact et la capacité de régénération (pH de désorption, cycles de réutilisation).

K. Bouhadjra et *al.*[56] ont travaillé sur les propriétés d'un déchet agricole telles que les épluchures de pommes de terre (PPT), étudiant les isothermes d'adsorption du colorant bleu turquoise (BT) à 25°C. L'équilibre d'adsorption a eu lieu pour une masse en adsorbant (m= 0.15g) en milieu fortement acide (pH= 2.1). L'étude a pu déterminer le type d'adsorption qui obéit à l'isotherme de Freundlich avec une quantité d'adsorption maximale d'adsorption, déterminée par le modèle de Langmuir de Type I égale à 76.92mg .g⁻¹. Les chaleurs d'adsorption obtenues (< 40 kJ .mol⁻¹) montrent que c'est une adsorption physique.

F.W. Abdulrahman et *al.*(2008)[57] ont utilisé le charbon actif des pelures de pommes de terre irlandaises, traitées avec H₃PO₄ et ZnCl₂. L'étude a été conçue pour modéliser l'adsorption d'un colorant, bleu de méthylène, en utilisant le modèle de l'isotherme de Freundlich. Le charbon actif présente une adsorption favorable, avec des valeurs constantes de Freundlich, n <1.

N. Gupta et *al.*(2016)[58] ont fait une étude sur un déchet agricole provenant de la tige de la plante de pomme de terre, et poudre de feuilles de pomme de terre, qui ont été utilisés comme adsorbant pour l'élimination du Bleu de Méthylène (MB) et du Vert de

Malachite (VM) à partir d'une solution aqueuse. Les matériaux adsorbants ont été caractérisés par la microscope électronique à balayage (MEB) et l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le résultat du MEB des deux échantillons a montré la rugosité de la surface des deux échantillons qui fournit des sites de liaison appropriés pour la molécule de colorant MB et VM. L'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est un outil important pour identifier les groupements fonctionnels qui sont capables d'adsorber les colorants. Les spectres infrarouge à transformée de Fourier des deux échantillons, avant et après l'adsorption du MB et du VM montrent l'existence du groupe hydroxyle lié à la cellulose et-, les groupements méthyle, carbonyle au lignine.

Des expériences ont été réalisées pour l'étude des paramètres, tels que pH_{pzc} , la force ionique, le dosage d'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale des colorants et la température. La cinétique d'adsorption a été étudiée en appliquant le pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et la diffusion intraparticulaire. Le modèle du pseudo-deuxième ordre est le plus représentatif et le mécanisme est a été contrôlé par l'adsorption de surface et la diffusion intraparticulaire. Les données d'équilibre ont été analysées en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich, avec des capacités de rétention maximale selon l'ordre: poudre de feuilles de pomme de terre -MB ($52.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > poudre de tige-MB ($41.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > poudre de feuilles de pomme de terre -VM ($33.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > poudre de tige -VM ($27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Les paramètres thermodynamiques tels que le changement d'enthalpie (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'énergie libre de Gibbs (ΔG) des systèmes d'adsorption ont également été déterminés indiquant que le système est exothermique et spontané.

3. 2.2 Adsorption sur les coquilles d'œufs

K.Z. El Wakeel et *al.*(2010)[59] ont testé des coquilles d'œufs traitées thermiquement à différentes températures. Les échantillons ont été étudiés au moyen de l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le spectre d'infrarouge a montré l'existence des groupements suivants: O–H, N–H, carbonyle (amide), C–H et C–O. Le comportement d'adsorption du malathion sur la coquille d'œuf et ses échantillons traités thermiquement a été étudié en utilisant la méthode discontinue et a donné des capacités d'adsorption allant jusqu'à $0.964 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

A.Mahtab et *al.*(2012)[60] ont évalué l'efficacité de la coquille d'œufs et des déchets coralliens pour l'élimination de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} en solutions. Des expériences d'équilibre ont été réalisées en utilisant des solutions de métaux lourds avec des coquilles d'œufs et les

poudres de corail. Les modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour la description de l'équilibre de sorption. Les quantités maximales de métaux adsorbés (Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+}) ont été de 32.3, 22.9 et 4.47 mmol.kg^{-1} pour la coquille d'œuf et 6.77, 5.52 et 1.03 mmol.kg^{-1} pour les déchets de corail, respectivement. A de faibles concentrations initiales, l'adsorption des métaux lourds sur les deux sorbants peut être décrite comme de type H (à l'exception de l'adsorption de Cd sur le corail), indiquant des isothermes de haute affinité et de forte interactions entre adsorbant-adsorbant telles que des complexes de sphères internes. Cependant, l'adsorption de métal est décrite par l'isotherme de type L à des concentrations initiales élevées. Basée sur les valeurs du coefficient de distribution (K_d) et le pourcentage de métal éliminé, la séquence de sélectivité des coquilles d'œufs et les déchets de corail a été : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Le pourcentage de métaux éliminés a été plus élevé pour les coquilles d'œufs.

N. Yeddou et *al.* (2007)[61] ont étudié la sorption du Fe (III) sur les coquilles d'œufs. Les expériences de la sorption ont été faites sous l'influence de la concentration en soluté, le temps de contact, le dosage d'adsorbant et la température. Les résultats ont montré que la capacité de sorption décroît avec une augmentation de la température de 20 à 50 ° C avec une solution initiale du Fe (III) de 5 mg.L^{-1} . Le modèle de pseudo-deuxième ordre décrit mieux la cinétique de la sorption du Fe (III), les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libres de Gibbs ont montré que le système est réversible et exothermique. Les modèles d'adsorption de Freundlich et Langmuir ont été appliqués avec ce dernier décrivant mieux l'adsorption avec R^2 (0.997-0.998).

K. E. Guzide (2015)[62] a fait une recherche sur l'efficacité de la coquille d'œuf pour l'élimination de l'acide de stockage dans les sites miniers abandonnés à proximité du comté de Çan (Çanakkale, Turquie). Les concentrations de certains contaminants chimiques dissous tels que Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Ni et Zn ont été plus élevés que la limites recommandées et donc impropres à la consommation. Presque toutes les sources d'eau de surface et souterraines ont été touchées par ces contaminants chimiques et il a été constaté que 0.5 g de la coquille d'œuf en poudre était suffisante pour éliminer de nombreux contaminants tels que Fe (99.2%), Cu(75.0%), Zn (73.0%), Pb (54.6%), Ni (31.6%) et Co (22.0%).

Les résultats du MEB ont montré que les coquilles d'œuf ont une texture adhésive avec formations de fissures représentant le processus de désintégration des matériaux après adsorption. La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation. Elle a été

réalisée avec des angles de (2θ) entre 2 et 70° , avec une vitesse de balayage de $0.05^\circ\text{min}^{-1}$. il est remarqué que le pic autour de 30° (2θ) est similaire aux résultats des analyses DRX pour les minéraux de carbonate de calcium.

W.T. Tsai et *al.* (2006)[63] ont utilisé la coquille d'œuf de poule et les particules de membrane de coquille d'œuf pour l'adsorption du colorant basique (bleu de méthylène) à partir d'une solution aqueuse. La surface spécifique de la coquille d'œuf est de $1.023\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et celle des particules de membrane de coquille d'œuf est de $1.294\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, le volume total des pores des deux biomatériaux ($0.0065\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, $0.0063\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement). La densité réelle de la coquille d'œuf est significativement plus grande que celle de la membrane de coquille d'œuf ($2.532\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, $1.358\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement), impliquant des différences significatives dans la composition texturale.

Le spectre d'infrarouge montre que la composition des coquilles d'œuf est fortement associée à la présence de minéraux carbonés, contrairement au résultat des particules de membrane de coquille d'œuf qui contient les amines et les amides. A partir des données isothermes du bleu de méthylène à 25°C , le modèle de Freundlich a donné un meilleur ajustement que le modèle de Langmuir ($R^2 = 0.939$ et 0.794 pour la coquille d'œuf et les particules de membrane de coquille d'œuf, respectivement).

A. Rais et *al.* (2012)[64] ont étudié le comportement d'adsorption du Cu^{2+} sur une coquille d'œuf enduite d'oxyde de fer à partir d'une solution aqueuse. Les coquilles d'œufs ont subi une activation chimique avec $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et NaOH , pour faire précipiter l'oxyde de fer à la surface de la poudre. L'effet de divers paramètres opérationnels tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale d'adsorbat et la température d'adsorption ont été examinés. Le pH optimal pour le Cu^{2+} est de 6. La cinétique d'adsorption est mieux décrite par le modèle du pseudo-second ordre avec un $R^2 = 0.9923$ pour une concentration initiale de $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. L'adsorption a été bien représentée par le modèle d'isotherme de Freundlich indiquant la présence de sites hétérogènes. Les paramètres thermodynamiques ont montré que l'adsorption de Cu^{2+} sur le support utilisé était spontanée et exothermique. Des études de régénération ont été réalisées en utilisant HCl , HCOOH , EDTA et NaOH comme agents d'éluion pour la désorption de Cu^{2+} et la régénération maximale a été observée avec HCl .

METHODES D'ANALYSES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

4. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la présentation de la procédure expérimentale et la méthode d'analyse utilisées dans l'étude de l'adsorption des colorants considérés à savoir le Noir d'Erichrome T (NET) et le Rose Bengale (RB) sur des supports naturels. Dans le but de la valorisation des déchets agricoles, deux supports abondants, pas coûteux et très abondants sont proposés: les épiluchures de pomme de terre et les coquilles d'œufs. Ces matériaux naturels vont être testés à l'état brut et après des traitements consistant en des activations thermiques et chimiques, dont le but d'examiner l'effet de ces derniers sur la performance du procédé d'adsorption dans la dépollution des milieux aqueux.

Une description des supports utilisés ainsi que les méthodes de traitement physiques et chimiques appliquées sur ces derniers sont présentées.

4.1 Les épiluchures de pomme de terre

La pomme de terre avec une cinquantaine de centimètres possède des fleurs blanches ou violettes accompagnées de baies vert jaunâtre qui contiennent plus de 300 graines. Par division de ses tubercules la pomme de terre se multiplie[65].

D'origine andine, la pomme de terre appartient à la famille des Solanacées. La solanine, un alcaloïde, présent dans les tubercules selon des pourcentages allant de 0.002 à 0.010 %. Si le taux dépasse 0.02 % ,il devient dangereux, dans le cas où les pommes de terre sont exposées à la lumière et commencent à verdir.

Plus de 300 000 millions de tonnes par an sont produites dans 130 pays, ce qui fait d'elle le légume le plus cultivé au monde (Figure 4.1). La pomme de terre est consommée à travers tous les continents car elle contient des glucides, protéines, vitamine C, etc. Sa culture est assez simple et est considérée comme un aliment important pour l'humanité [66].



Figure 4.1 Epluchures de pomme de terre, F. Benabdallah[66]

4.1.1 Structure interne et externe du tubercule (pomme de terre)

Une coupe longitudinale d'un tubercule mature (Figure 4.2) permet de distinguer de l'extérieur vers l'intérieur: le péricorème, le cortex ou parenchyme cortical et l'anneau vasculaire.

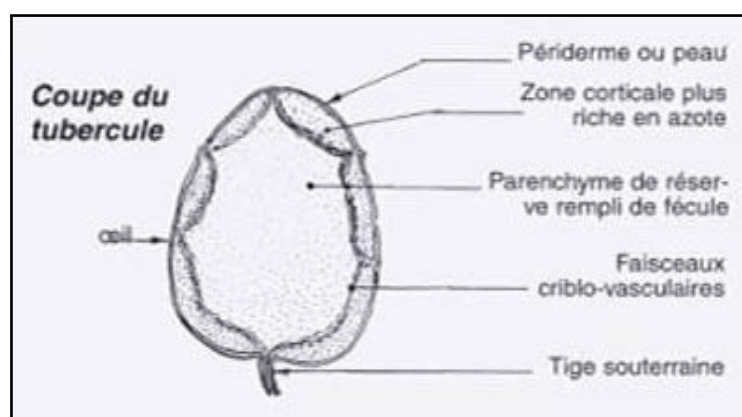


Figure 4.2 Structure interne et externe du tubercule, K. Boufares[67]

4.1.2 Composition biochimique du tubercule

La pomme de terre est un légume fort nutritif, sa teneur en eau est de 77.5%. Les glucides surtout constitués d'amidon, représentent 19% (Figure 4.3). Les protéines ne se présentent qu'à un taux de 1% à 2%. Il n'existe que des traces de lipides, les vitamines B₁, B₂, et C localisées au niveau de la pelure [67].

a. Les glucides

C'est la partie la plus importante de la matière sèche où les trois quarts sont constitués d'amidon (féculé).

b. Les protides

Ils sont constitués essentiellement de protéines, d'acides libres et de base azotée.

c. Les lipides

Lipides sont classés en trois catégories:

- 35% phospholipides.
- 40% glycolipides.
- 25% lipide neutres. [68].

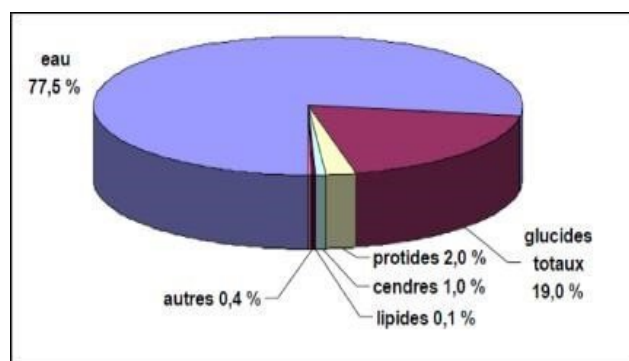


Figure 4.3 Composition biochimique du tubercule, K. Boufares [67]

4.2 Les coquille d'œufs

Le secteur de la volaille se trouve dans de nombreuses régions du monde où l'urbanisation a été un facteur important ayant favorisé cette croissance. Le pourcentage le plus élevé se trouve dans le continent asiatique avec plus de 60% de la production mondiale avec la Chine 45% du marché mondiale, les Etats-Unis (8%), le Japon (4%), puis de la Russie, le Mexique, de l'Inde et du Brésil (3%). En Afrique 13 % de la population mondiale vit de ce secteur avec une production représentant de 4 %.

Les coquilles d'œufs possèdent une structure régulière de cristaux minéraux qui consiste surtout en carbonate de calcium (CaCO_3) et de molécules organiques, notamment les protéines [63].



Figure 4.4 Les coquilles d'œufs

4.2.1 Structures interne et externe des œufs et composition

Les structures interne et externe des œufs sont illustrées dans la figure 4.5:

a. La coquille

Elle est riche en calcium.

b. Le blanc ou Albumine

Le blanc d'œuf protège le jaune est constitué de 88 % d'eau, et 10.6 % de protéines globulaires. Le constituant de base est l'albumine (plus de 50 % de toutes les protéines).

c. Le jaune

Le jaune d'œuf sert de réserve de nourriture pour l'embryon et il est constitué essentiellement de lipides neutres.

d. Le chalaze

C'est un tissu à l'intérieur des œufs , qui attache ou suspend le jaune au sein d'une structure plus grande.

e. Le germe

Le germe donnera l'embryon. [69]

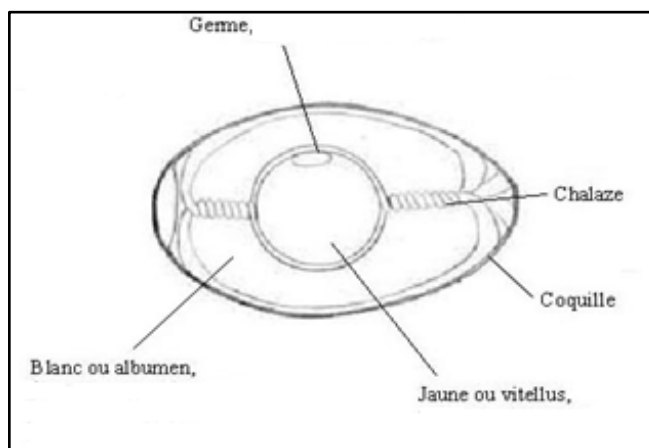


Figure 4.5 Structure interne et externe des œufs, Wikipedia(Structure_de_l'œuf_d'oiseau)[69]

4.3 Préparation et caractérisation des matériaux

Les sorbants utilisés dans cette étude proviennent soit des épluchures de pomme de terre soit des coquilles d'œufs ou du mélange des deux. Six différents sorbants ont été préparés à partir des matériaux précurseurs à savoir :

EPTB : Les épluchures de pomme de terre brutes,

COB : les coquille d'œufs brutes,

EPTC : Les épluchures de pomme de terre calcinées,

COC : Les coquilles d'œufs calcinées,

EPTA : Les épluchures de pomme de terre activées chimiquement,

COA : Les coquilles d'œufs activées chimiquement,

M (50%) : support hybride préparé à partir de : 50%(EPTB) +50%(COB)

Les étapes de préparation de chaque sorbant sont présentées ci-dessous.

4.3.1 Les épluchures de pomme de terre brute (EPTB) et les coquilles d'œufs brutes (COB)

-Lavage des EPTB et COB avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés.

-Coupe en petits morceaux.

-Mise dans une étuve (WTC Binder 109)à une température de 60°C pendant 3jours.

-Broyage dans un broyeur de type(**Fritsch , Pulverisette7**).

-Tamisage avec un tamiseur de type(**ANALYSENSIEB- RETSH-5657 HAANW**).



Figure 4.6 L'étuve



Figure4.7 Le broyeur



Figure 4.8 Les épluchures de pomme de terre brutes (EPTB)



Figure 4.9 Les coquilles d'œufs brutes (COB)

4.3.2 Epluchures de pomme de terre (EPTC) et coquilles d'œufs calcinées (COC)

- Lavage des EPTB et les COB avec de l'eau distillée pour enlever les impuretés.
- Coupe en petits morceaux.
- Mise dans un four(**Neve HF120**) à une température de 600°C pendant 2h30min.
- Broyage et tamisage [70].



Figure 4.10 Le four



Figure 4.11 Les épluchures de pomme de terre calcinées (EPTC)



Figure 4.12 Les coquilles d'œufs calcinées (COC)

4.3.3 Les épluchures de pomme de terre activées chimiquement (EPTA)

- Lavage des EPTB avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés;
- Séchage à l'air ambiant pendant 5 -7 jours.
- Mise en contact de 1mg de chaque biomasse en contact avec 5ml de l'acide (HCl) de concentration 0.01M pendant 30 min.
- Lavage de la biomasse avec de l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale de l'acide en mesurant le pH des eaux de lavage (jusqu'à un $\text{pH} \approx 7$).
- Séchage dans l'étuve à une température de 90°C pendant 24h.
- Broyage et tamisage
- Stockage de la poudre obtenue dans un dessiccateur pour des utilisations [71].



Figure 4.13 Les épluchures de pomme de terre activées chimiquement (EPTA)

4.3.4 Les coquilles d'œufs activées chimiquement (COA)

- Lavage des COB avec de l'eau distillée,
- Séchage à 100°C.
- Broyage et tamisage.
- Lavage de la poudre précédente en utilisant de l'eau distillée, sécher à 100°C.
- Agitation de 10g de la poudre (adsorbant) dans une solution de $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ (10g/50mL d'eau) et 20mL de NaOH (5N) pendant 1h, pour faire précipiter l'oxyde de fer à la surface de la poudre.
- Filtration et séchage à 100°C [64].

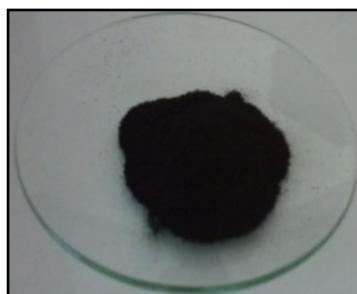


Figure 4.14 Les coquilles d'œufs activées chimiquement (COA)

4.3.5 Mélange M (50%)

Le support hybride M(50%) est un mélange qui contient la même masse de l'épluchure de pomme de terre brute et les coquilles d'œufs brute: $M(50\%) = 50\%(EPTB) + 50\%(COB)$.



Figure 4.15 M (50%)

4.4 Méthodes d'analyses physiques

4.4.1 Mesure du taux d'humidité

C'est la quantité d'eau présente dans l'adsorbant, déterminée par la norme américaine ASTM D3173-03 [72]. Une masse connue de l'adsorbant est déposée dans une étuve, dont la température est maintenue entre 104 et 110°C durant 1 heure de temps. Le taux d'humidité est calculé comme suit :

$$\text{Taux d'humidité}(\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \cdot 100 \quad (4.1)$$

avec m_0 et m_f les masses initiale et finale de l'adsorbant, respectivement.

4.4.2 Taux de cendre

C'est la fraction inorganique contenue dans le charbon actif, souvent composées de sels, de calcium et d'oxydes métalliques comme la silice. Le taux de cendres est variable, suivant les matériaux et la méthode de préparation. Il est déterminé pour tous les échantillons, par la norme américaine ASTM D3174-02 [73]. Une masse connue de l'adsorbant (taux d'humidité connu) est mis dans un creuset en porcelaine dans un four à moufle à une température entre 700 et 750°C, lié à l'oxydation totale de la matière organique en CO_2 et H_2O . Il ne reste donc plus que des composés inorganiques qui sont le plus souvent des métaux.

$$\text{Taux de cendres}(\%) = \left(1 - \left(\frac{m_{0s} - m_f}{m_{0s}} \right) \right) \cdot 100 \quad (4.2)$$

avec:

m_{0s} : masse initiale de l'échantillon sec .

m_f : masse finale après un chauffage à une température de 750 °C, en général pour les charbons actif c'est 3h jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

4.4.3 Les matières volatiles (MV)

Les matières volatiles sont les produits dégagés lors d'une pyrolyse (excluant l'humidité). Le taux de matières volatiles pour tous les échantillons est déterminé par la norme américaine ASTM D 3175-02 [74]. Pour cela l'échantillon est déposé dans un creuset fermé par un couvercle et placé dans un four chauffé à $950^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, pendant 7 minutes exactement. Les résultats sont exprimés selon la relation suivante:

$$MV(\%) = \frac{m_{0s} - m_f}{m_{0s}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

avec:

m_{0s} : masse initiale de l'échantillon sec.

m_f : masse finale après un chauffage à une température de 950°C pendant 7min.

4.4.4 Taux de carbone fixe(CF)

Le taux de carbone fixe est le pourcentage solide non volatile résultant de l'essai de détermination des matières volatiles défini par la norme ASTM.

$$CF(\%) = 100 - ((Cdr(\%) + MV(\%))) \quad (4.4)$$

CF(%) : taux de carbone fixe ;

Cdr (%) : taux de cendres ;

MV(%) : taux des matières volatiles

4.5 Méthodes d'analyses des solutions colorées

Pour la caractérisation quantitative des solutions un spectrophotomètre à double faisceau de type (SHIMADZU UV-160A) (cuves en quartz) a été utilisé et couvre le domaine de la longueur d'onde de 200 à 800 nm.

4.5.1 Principe de la spectroscopie UV-Visible

Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée (UV-visible) avec des transitions électroniques possédant les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 KJ.mol^{-1}). Comparable aux énergies de liaison des molécules, ces rayonnements peuvent parfois craquer les liaisons et provoquer des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

4.5.2 Domaine spectrale

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 200 nm .

-visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)

-proche-UV : 400 nm - 200 nm[75]

4.5.3 La loi de Beer Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une matière colorée (Figure 4.16), on observe un faisceau incident de faible intensité 'I'[76]. Cette absorption monochromatique correspond à la loi de Beer Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = k C L \quad (4.5)$$

A : l'absorbance ;

I : intensité du faisceau (intensité transmise) (A) ;

I_0 : intensité du faisceau incident (A) ;

k : coefficient spécifique d'absorption massique dépend du composé et de longueur d'onde considérée ($L \cdot cm^{-1} \cdot g^{-1}$) ;

C: concentration massique du composé dosé ($g \cdot L^{-1}$) ,

L : épaisseur de la cuve (cm).

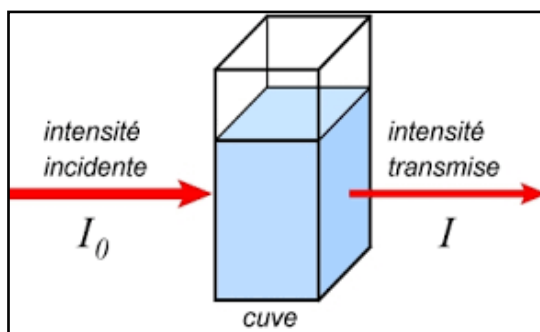
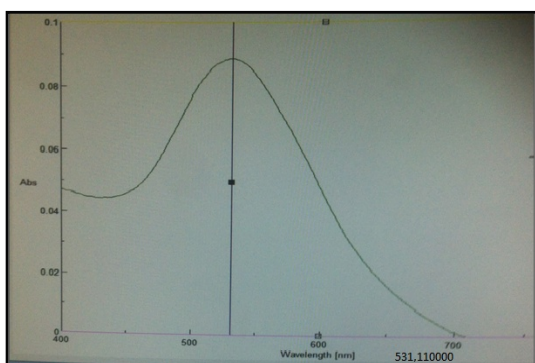


Figure 4.16 La loi de Beer Lambert, I. Medjaoui [76]

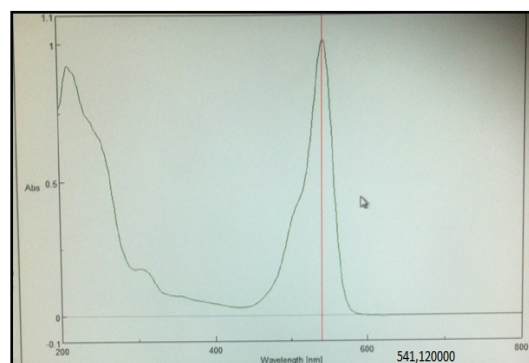
Les spectres d'absorption en UV-visible du NET et du RB (Figure 4.17) ont été obtenus par un balayage spectral, entre 200 et 800 nm. Ces spectres montrent bien les longueurs d'onde du maximum d'absorption qui sont montrées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Les longueurs d'ondes maximales.

Colorant	NET	RB
Longueur d'onde λ (nm)	531	541



(a)



(b)

Figure 4.17 Spectre d'absorption du :(a)NET,(b)RB.

4.6 Procédure expérimentale

4.6.1 Préparation des solutions

-Tous les produits chimiques utilisés dans la procédure expérimentale sont de qualité analytique reconnue (**Panreac, Cheminova, Fluka, Merck, Labosi et Biochem**). Leurs propriétés sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau 4.2 Les propriétés de différents produits chimiques utilisés

	Masse molaire (g. mol ⁻¹)	Densité (g.cm ⁻³)	Masse volumique (Kg.m ⁻³)	Solubilité (g. L ⁻¹)
HCl	36.46	1.18(20°C)	1190(20°C,37%)	700
NaOH	40	2.13(20°C)		1090
NaCl	58.44	2.16(20°C)	1140	358(20°C)
ZnCl ₂	136.29		2900	bonne(25°C)
Na ₂ CO ₃	105.99	2.52-2.53(20°C)	1100	212.5
NaHCO ₃	84		2220	87(20°C)

-Pour les colorants(NET, RB), les solutions mères de concentration 1g.L⁻¹ pour les colorants sont préparées à partir d'une dissolution de sa poudre dans l'eau. Les solutions

étudiées ont été préparées par dilutions de la solution mère jusqu'à l'obtention des concentrations désirées.

-Les pH des solutions colorées dont les concentrations initiales sont connues, ont été ajustés aux valeurs désirées par la soude NaOH 0.1M (1M) ou l'acide chlorhydrique HCl 0.1M (1M) en utilisant un pH-mètre de type (**Jenway 3505-pH Meter**).



Figure4.18 Le pH -mètre

4.6.2 Protocole suivi et détermination des concentrations des polluants (batch)

L'étude de l'élimination des colorants sur les différents types de support étudiés (les épiluchures de pomme de terre et coquilles d'œufs naturelles et traitées) sous l'effet de certains paramètres a été réalisée en batch. Le principe consiste à la mise en contact d'une solution colorante de concentration initiale 25 mg.L^{-1} à un pH de 6.4 avec une masse d'adsorbant selon un rapport égale à 6 g. L^{-1} , sous une agitation de 500tr/min pendant un temps nécessaire (120min) et une température de 20°C , pour atteindre l'équilibre dans un réacteur. Des prélèvements avec une seringue d'un volume de 5mL à des intervalles de temps préalablement définis sont effectués. Les échantillons obtenus sont par la suite filtrés avec un filtre millipore de diamètre $0.2\mu\text{m}$ et puis centrifugés si nécessaire à l'aide d'une centrifugeuse de type (**Rotofix 32 Hettich zentrifugen**). Ceci afin d'avoir des solutions limpides prête aux dosages. Les concentrations résiduelles en colorant ont été déterminées par mesure de leurs absorbances en utilisant un spectrophotomètre UV-visible de type (**Jasco V-630 Spectrophotomètre**). Une dégradation de couleur après chaque prélèvement a été remarquée (les particules du colorant se fixent sur l'adsorbant durant le temps de contact).

La quantité de colorant adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V \quad (4.6)$$

avec:

q : Quantité adsorbée du colorant par unité de masse de solide (en mg g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale (mg L^{-1})

C : Concentration résiduelle « instantanée » (mg L^{-1})

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

sachant que :

$$m/V = r \quad (4.7)$$

r : rapport de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat (g L^{-1}).

Le pourcentage de décoloration (rendement) est exprimé comme suit:

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (4.8)$$

4.7 La désorption du mélange de colorant (NET+RB)

La désorption est le phénomène inverse de la sorption (adsorption), par laquelle les molécules adsorbées se détachent du support. Les adsorbants non régénérables utilisés dans la sorption sont directement incinérés, par contre ceux qui sont régénérés, peuvent être réutilisés.

-Introduction d'une masse de support (M : 50%) chargée en polluant (NET+RB) avec une concentration initiale de 25mg. L^{-1} dans un bécher;

-Une solution de HCl (0.1N) est préparée (agent de désorption) ;

-Agitation pendant 60 min avec des prélèvements, à des intervalles de dix minutes à une vitesse d'agitation de 190 tpm ;

-Analyse des échantillons par l'UV-Visible [77].

RESULTATS DE LA CARACTERISATION DES ADSORBANTS

5. INTRODUCTION

Afin de connaître les propriétés morphologiques et structurales ainsi que la composition chimique des épluchures de pomme de terre et des coquilles d'œufs testées dans le présent travail, plusieurs techniques d'analyse et de caractérisation qualitatives et quantitatives ont été utilisées:

- Analyse physico-chimique globale.
- Spectroscopie IR à transformée de Fourier (FTIR).
- La fluorescence des rayons X (XRF)
- La diffraction des rayons X.
- Analyse de surface (MEB).
- Physisorption d'azote à 77 K (BET).

5.1 Composition chimique

D'après la littérature, les pourcentages massiques de la composition chimique de l'épluchure de pomme de terre et les coquilles d'œufs sont montrés dans les tableaux 5.1 et 5.2, respectivement. Pour les épluchures de pomme de terre il peut être remarqué que les pourcentages de l'eau et de l'amidon sont les plus élevées, ce qui confirme la nature organique de ce composé; Pour les coquilles d'œuf le pourcentage le plus élevé est celui du CaO. Comme mentionné dans le chapitre précédent, les épluchures de pomme de terre sont constituées d'eau et surtout d'amidon alors que les coquilles d'œufs possèdent une structure régulière de cristaux minéraux qui consistent surtout en carbonate de calcium (CaCO_3).

Tableau 5.1 La composition chimique de l'épluchure de pomme de terre d'après la littérature, V. Decruyenaere et *al.*[78].

Matière sèche	Matière azote total	Cellulose	Amidon	Ca	P	K	eau
13.5%	17.4%	9%	20.60%	0.3%	0.24%	/	38.96%

CHAPITRE V

Tableau 5.2 La composition chimique des coquilles d'œuf d'après la littérature ,K.E. Guzide [62].

Les éléments (%)																	
SiO ₂	Al ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	BaO	F	Perte au feu					
0.1	<0.1	0.1	51.5	0.5	0.2	0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	47.3					
Les traces d'éléments (ppm)																	
Cu	As	Sr	Pb	Zn	V	Cr	Rb	Y	Mo	Be	Cd	Co	Li	Ni	Sb	Se	Tl
18	16	150	<15	30	<10	30	120	<10	<5	<5	<5	5	10	10	<10	<10	<10

5.2 Analyse physico-chimique globale

5.2.1 Analyse physique

Le tableau 5.3 présente quelques caractéristiques physiques de différents supports utilisés qui sont les épluchures de pomme de terre à l'état brut (EPTB), calcinées (EPTC) et activées (EPTA); les coquilles d'œufs à l'état brut (COB), calcinées (COC) et activées (COA) et le mélange entre EPTB (50%) et COB (50%): M (50%) .

D'après les résultats, les EPTC et COC présentent des taux d'humidité les plus faibles de (3.85%) et de (0.57%), respectivement , ainsi que des taux en matière volatile les plus faibles de (35.8%) et (30.4%), respectivement . Il peut être constaté que le traitement par calcination a fait diminuer les taux d'humidité de 8.61 à 3.85% pour l'épluchure de pomme de terre et de 1.3 à 0.57% pour les coquilles d'œufs et ceux de la matière volatile de 40.7 à 35.8% pour l'épluchure de pomme de terre et de 35.5 à 30.4% pour les coquilles d'œufs. La calcination se fait à températures élevées (pour cas c'est 600°C; voir chapitre IV), où des matières vont être volatilisées réduisant le taux de matière volatile et de l'eau qui va disparaître diminuant le taux d'humidité.

Le taux de cendres représente la fraction inorganique non-poreuse de l'adsorbant. Il est observé que ce taux augmente avec la carbonisation, par exemple de 56.49 à 60.44% pour l'épluchure de pomme de terre . La même remarque pour le taux de carbone fixe avec des valeurs de 3.78 à 4.12 pour les coquilles d'œufs.

L'activation chimique pour l'épluchure de pomme de terre a induit une augmentation des taux d'humidité et de matière volatile de 8.61% à 9.5 % et de 40.7% à 45.2%, respectivement, contrairement aux coquilles d'œufs. L'activation chimique a diminué le taux de cendre des épluchures de pomme de terre et celui des coquilles d'œufs, mais le taux de carbone fixe augmente pour les épluchures de pomme de terre de 2.81 à 3.99 et

CHAPITRE V

pour les coquilles d'œufs de 3.78 à 4.90. En effet N. Gupta et *al.*(2016)[58] ont déterminé un taux d'humidité pour les EPTB de 8.19%, une valeur proche de celle trouvée. Concernant le taux de carbone fixe pour EPTB, N. Gupta et *al.*ont trouvé une valeur du même ordre de grandeur que celle obtenue dans cette étude et qui est de 2.15%. T. Aman et *al.*(2008)[79] ont déterminé un taux d'humidité de 1.6 pour EPTB avec une température de séchage de 110°C, une valeur inférieure à notre valeur de EPTB qui est 8.61 avec une température de séchage de 60°C, ce qui est évident car l'augmentation de la température de séchage du support diminue l'humidité. D'après le tableau 5.4 pour le M(50%), toutes ces propriétés sont entre celles de EPTB et celles de COB;

Tableau 5.3 Propriétés physiques des différents supports utilisés.

	L'humidité (%)	Matière volatile (%)	Taux de cendre (%)	Taux de carbone (%)
EPTB	8.61	40.7	56.49	2.81
EPTC	3.85	35.8	60.44	3.76
EPTA	9.5	45.2	50.81	3.99
COB	1.3	35.5	60.72	3.78
COC	0.57	30.4	65.48	4.12
COA	0.7	34.9	60.2	4.90
M(50%)	6.57	36.8	60.2	3

Tableau 5.4 Propriétés physiques du support M(50%)

	L'humidité (%)	Matière volatile (%)	Taux de cendre (%)	Taux de carbone (%)
EPTB	8.61	40.7	56.49	2.81
COB	1.3	35.5	60.72	3.78
M(50%)	6.57	36.8	60.2	3

5.2.2 Analyse chimique

a. Le pH du point zéro charge (pHpzc)

- pH de contact

Le pH de contact, nous donne une information sur la nature de l'adsorbant (acide, basique, etc.). Une masse de 100 mg d'adsorbant été mise en contact avec 10 mL d'une solution de

NaCl à 0.1 M, sous une agitation, pendant 3 jours, suivie d'une filtration avec une seringue équipée d'un filtre nylon à 0.2 μm puis la mesure du pH de contact. Le NaCl est un support électrolyte pour un courant de migration des espèces négligeable devant la diffusion [80], permettant une mesure de pH plus fiable et stable.

- Le pH à charge nulle (pH_{PZC})

La méthode utilisée, pour déterminer le pH_{PZC} est inspirée des travaux de Lopez-Ramon et al. [81].

-Préparation de quatre solutions à 0.1 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl avec une valeur de pH proche de celle du pH de contact, le $\text{pH}_{\text{initial}}$ est ajusté par l'ajout de NaOH ou HCl et mesuré par un pH-mètre (JENWAY 3505).

-Une masse de 100 mg de chaque adsorbant est mise en contact avec 20 mL de ces solutions.

- Les suspensions ont été laissées 48 heures sous une agitation à température ambiante.

-Chaque échantillon est filtré, à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre nylon à 0.2 μm et une nouvelle mesure du pH_{final} est faite.

- Le pH où ya pas un changement après contact avec l'adsorbant correspond au pH_{pzc} (c'est à dire : $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}} = 0$).

Après une lecture approfondie des résultats de la littérature [82,83 ,84], il a été observé que les valeurs du pH_{PZC} sont toujours proches de celles obtenues pour le pH de contact, ce qui a permis de réduire le domaine du $\text{pH}_{\text{initial}}$ et par conséquent réduire le nombre d'essais et améliorer la précision du test.

La figure5.1 montre les pH_{pzc} des supports où la charge de surface est zéro. Au-dessus du pH_{pzc} la charge extérieure de l'adsorbant est négative[85].

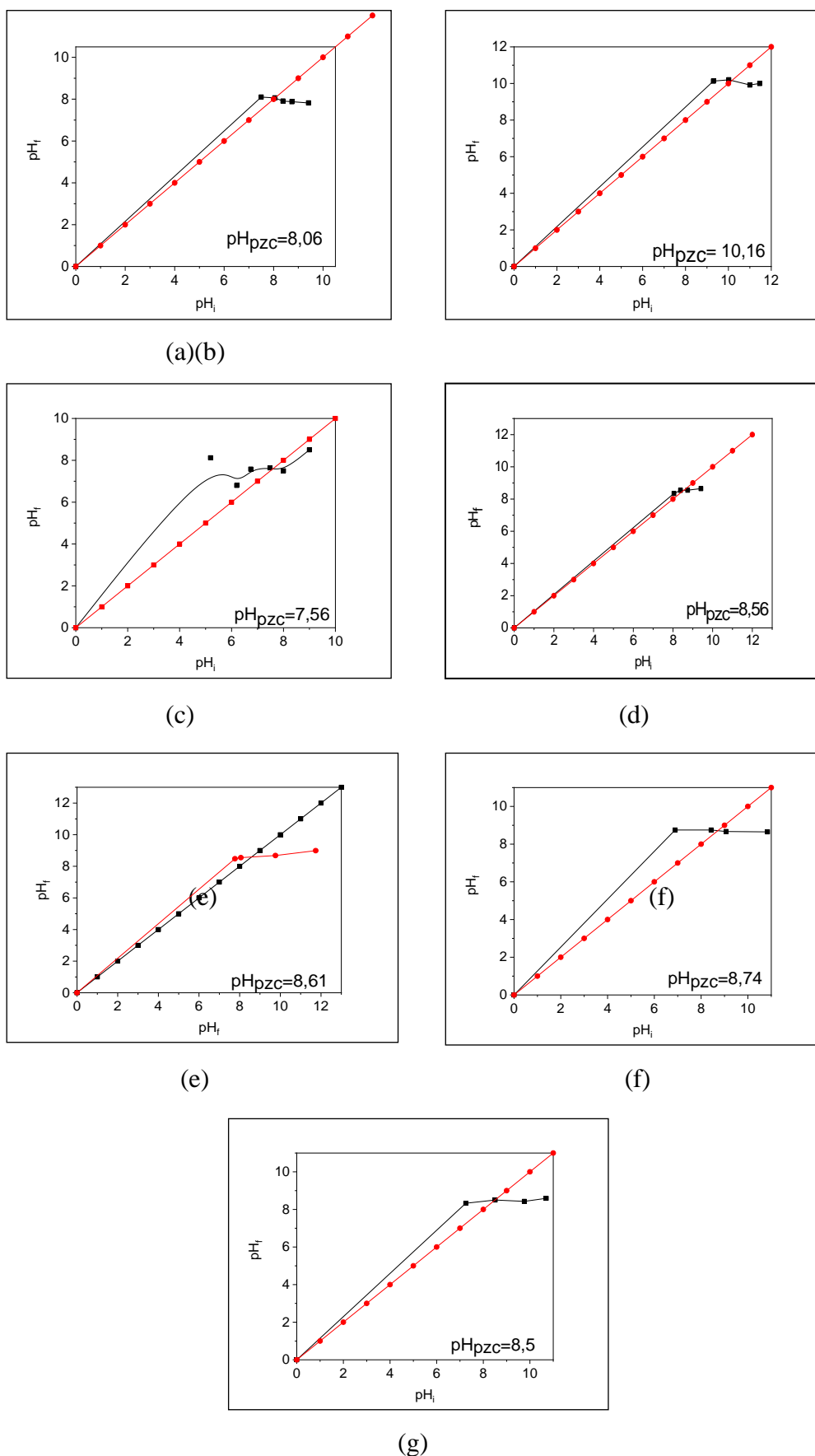


Figure 5.1 pH_{pzc} (a) EPTB,(b)EPTC,(c) EPTA,(d)COB,(e) COC,(f) COA,(g) M(50%)

CHAPITRE V

Le tableau 5.5 montre que les valeurs du pH_{pzc} sont du même ordre de grandeur que celles des pH d'équilibre(contact) pour les deux supports à l'état brut et après traitements chimique et physique. Les épluchures de pomme de terre brutes ont une surface de caractère basique qui a diminué avec le traitement acide subi avec le pH_{pzc} diminuant de 8.06 à 7.56, pour les coquilles d'œufs brutes. L'activation chimique n'a pas changé le caractère basique où les valeurs du pH_{pzc} ont légèrement changé de 8.56 à 8.74. Pour la calcination le caractère basique existe déjà selon les valeurs du pH_{pzc} qui augmentent pour les épluchures de pomme de terre de 8.06 à 10.16 et pour les coquilles d'œufs de 8.56 à 8.61. Pour le M(50%), le pH_{PZC} est compris entre celui des EPTB et des COB. En conclusion il est constaté que les supports utilisés possèdent un caractère basique.

Tableau 5.5 Comparaison entre le pH_{pzc} et le pH_{cont}

	pH_{cont}	pH_{PZC}
EPTB	8.37	8.06
EPTC	10.66	10.16
EPTA	6.38	7.56
COB	8.28	8.56
COC	8.66	8.61
COA	8.96	8.74
M(50%)	8.43	8.5

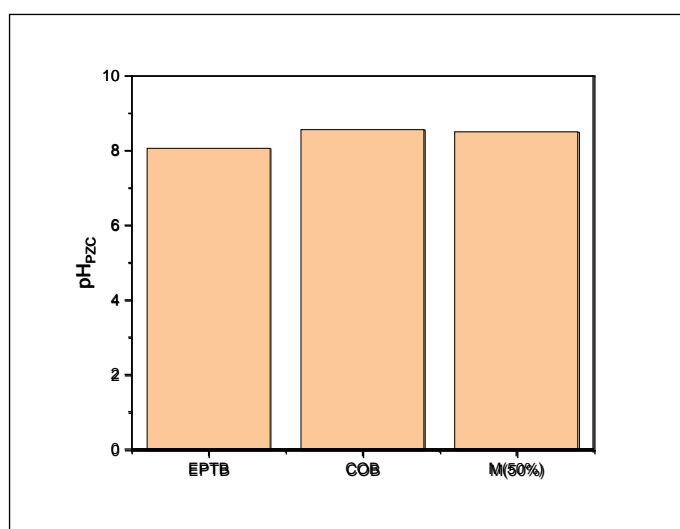


Figure 5.2 pH_{PZC} des EPTB, COB et M(50%)

D'après la figure 5.2 pour le M(50%), le pH_{PZC} est de 8.5 donc compris entre celui de EPTB($pH_{PZC} = 8.06$) et COB ($pH_{PZC} = 8.61$).

b. Les fonctions de surface (Boehm)

Cette méthode permet de déterminer les principales fonctions de la surface du matériau adsorbant tel que les fonctions carboxyliques, les lactones, etc., en utilisant des bases telles que $NaHCO_3$, Na_2CO_3 et $NaOH$, etc...

-La procédure expérimentale

La procédure expérimentale suivie dans ce travail, pour le dosage des groupements de surface est décrite par Goertzen et al. [86]:

-Des solutions de $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $NaOH$ et HCl (0,05 M) ont été préparées en utilisant de l'eau distillée (l'eau distillée est préalablement bouillie pour éliminer le CO_2 dissout) ;

900 mg de l'adsorbant ont été mélangés à 30 mL de chaque solution ;

-Les flacons sont ensuite agités, à température ambiante pendant 24 heures ;

-A la fin, les solutions ont été filtrées avec un filtre nylon à 0.2 μm , 10 mL de chacun des filtrats ont été pris par une pipette et placés dans un bécher.

-Les filtrats de $NaOH$ et $NaHCO_3$ ont été acidifiées par l'ajout de 20 mL de HCl (0.05M), pour assurer la neutralisation complète des deux bases ;

-Le filtrat de Na_2CO_3 a été acidifié par l'ajout de 30 mL de HCl (0.05M), pour assurer la neutralisation complète de Na_2CO_3 qui nécessite deux protons contrairement aux $NaOH$ et $NaHCO_3$ qui ne nécessitent qu'un seul proton ;

-Les trois filtrats acidifiés ont été ensuite titrés (titrage inverse) par une solution de $NaOH$ (0.05M) et le volume de $NaOH$ à l'équilibre est noté. Le titrage a été suivi par un pH mètre et le volume de $NaOH$ à l'équilibre a été déterminé à $pH=7.0$;

-Le filtrat de HCl a été directement titré (titrage directe) par une solution de $NaOH$ (0.05M), notant le volume de $NaOH$ à l'équilibre.

- Méthode de calcul

La méthode de calcul utilisée est tirée de [87]:

Pour le titrage inverse :

$$[Hcl]V_{Hcl} = [NaOH]V_{NaOH} + \left(\frac{n_{Hcl}}{n_B}\right) [B]V_B - n_{CSF} \frac{V_f}{V_B} \quad (5.1)$$

CHAPITRE V

Avec:

n_{CSF} : nombre de moles des fonctions de surface de l'adsorbant qui réagissent avec la base durant l'étape d'agitation ;

[B] : Concentration de la base mélangée avec l'adsorbant (0.05M) ;

V_B : Volume de la base mélangée avec l'adsorbant (30 mL) ;

V_f : Volume du filtrat pris du volume de la base V_B (10 mL) ;

[HCl] : Concentration de la solution de HCl utilisée pour acidifier les trois bases (0.05M) ;

V_{HCl} : Volume de la solution d'HCl utilisée pour acidifier les trois bases 20 ml dans le cas de NaOH et $NaHCO_3$ et 30 mL dans le cas de Na_2CO_3 ;

$\frac{n_{HCl}}{n_B}$: Rapport molaire de l'acide et de la base ;

[NaOH] : Concentration de la solution de HCl utilisée pour le titrage inverse (0.05M) ;

V_{NaOH} : Volume de la solution de NaOH à l'équilibre (le seul inconnu dans l'équation).

Pour la quantification des groupements acides à la surface de l'adsorbant, on considère que:

- NaOH réagit avec tous les groupements acides de l'adsorbant (carboxyliques, lactoniques et phénoliques), donc :

Groupements acides totales (mol) = $n_{CSF}(NaOH)$

- Na_2CO_3 réagit avec les groupements carboxyliques et lactoniques, donc la différence entre le n_{CSF} déterminé par NaOH et le n_{CSF} déterminé par Na_2CO_3 représente la quantité des groupements phénoliques de surface :

Groupements phénoliques (mol) = $n_{CSF}(NaOH) - n_{CSF}(Na_2CO_3)$

- $NaHCO_3$ réagit seulement avec les groupes carboxyliques, donc :

Groupements carboxyliques (mol) = $n_{CSF}(NaHCO_3)$

Groupements lactoniques (mol) = $n_{CSF}(Na_2CO_3) - n_{CSF}(NaHCO_3)$

Pour le titrage direct :

$$n_{CSF} = [A]V_A - [NaOH]V_{NaOH} \cdot \frac{V_A}{V_f} \quad (5.2)$$

Avec :

n_{CSF} : nombre de moles des fonctions basiques de surface de l'adsorbant qui réagissent avec l'acide durant l'étape d'agitation ;

[A] : Concentration de l'acide (HCl) mélangé avec l'adsorbant (0.05M) ;

V_A : Volume de l'acide (HCl) mélangé avec l'adsorbant (30 mL) ;

CHAPITRE V

V_f : Volume du filtrat pris du volume de l'acide V_A (10 mL) ;

$[NaOH]$: Concentration de la solution de NaOH utilisée pour le titrage direct (0.05M) ;

V_{NaOH} : Volume de la solution de NaOH à l'équilibre (le seul inconnu dans l'équation)

Considérant que le HCl réagit avec l'ensemble des groupements basiques de surface, donc:

Groupements basiques totales (mol) = $n_{CSF}(HCl)$

Les résultats de dosage des fonctions de surface des supports par la méthode de Boehm sont résumés dans le tableau 5.6 où il peut être remarqué que pour les épiluchures de pomme de terre la calcination a diminué les groupements acides de 0.5 à 0 et les groupements basiques de 0.7 à 0.16. Pour les coquilles d'œufs, la calcination a augmenté les groupements acides de 0.11 à 0.278, mais les groupements basiques restent stables. L'activation chimique a diminué les deux groupements pour les deux supports. Pour le mélange M(50%) les groupements acides sont inférieurs aux groupements acides des deux supports EPTB et COB mais les groupements basiques sont supérieurs par rapport aux autres groupements basiques des deux supports précédents. Les résultats montrent clairement que les groupements basiques sont prédominants sur la surface de tous les biosorbants utilisés, où il y a une réduction de tous les groupements fonctionnels acides; ces résultats rejoignent les constatations précédentes relatives au pH du point zéro charge (pH_{pzc}).

Tableau 5.6 Fonctions de surfaces des matériaux à différents aspects.

	Fonctions carboxyliques (mmol.g ⁻¹)	Fonctions phénoliques (mmol.g ⁻¹)	Fonctions lactoniques (mmol.g ⁻¹)	Fonctions acides (mmol.g ⁻¹)	Fonctions basique (mmol.g ⁻¹)
EPTB	0.24	0.01	0.25	0.5	0.7
EPTC	n.d	n.d	n.d	0	0.16
EPTA	0.04	0.002	0.158	0.2	0.5
COB	0.1	0.0004	0.0096	0.11	1.67
COC	0.03	0.001	0.247	0.278	1.67
COA	n.d	n.d	n.d	0	0.3055
M(50%)	n.d	n.d	n.d	0	1.67

Tous les supports étudiés à savoir : EPTB, EPTC, EPTA, COA, COB et M(50%) ont un caractère basique .

5.3 Techniques de caractérisation des matériaux préparés

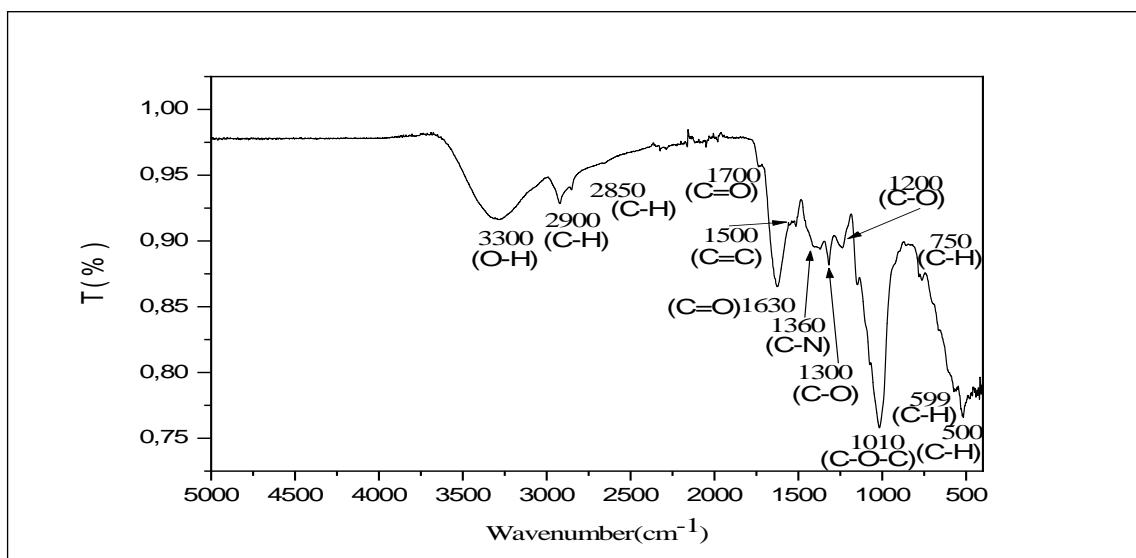
5.3.1 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet l'identification de différents groupements fonctionnels, résultants des traitements effectués et des réactions de surface (carbonisation, activation chimique, ...etc.), la méthode présente plusieurs inconvénients, car l'interprétation des spectres reste sensible en raison d'une superposition des bandes. A cet effet, la spectroscopie infrarouge est considérée dans la présente étude comme une méthode complémentaire pour confirmer les résultats des autres techniques de caractérisations de surface.

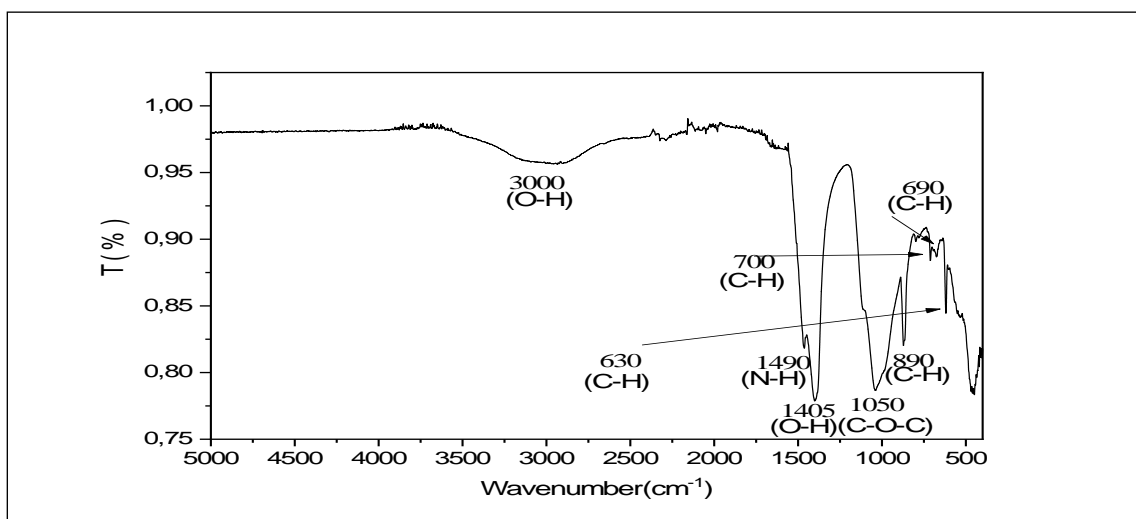
Par l'influence d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une énergie et vibrent (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, est divisé en trois zones [88]:

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5 mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

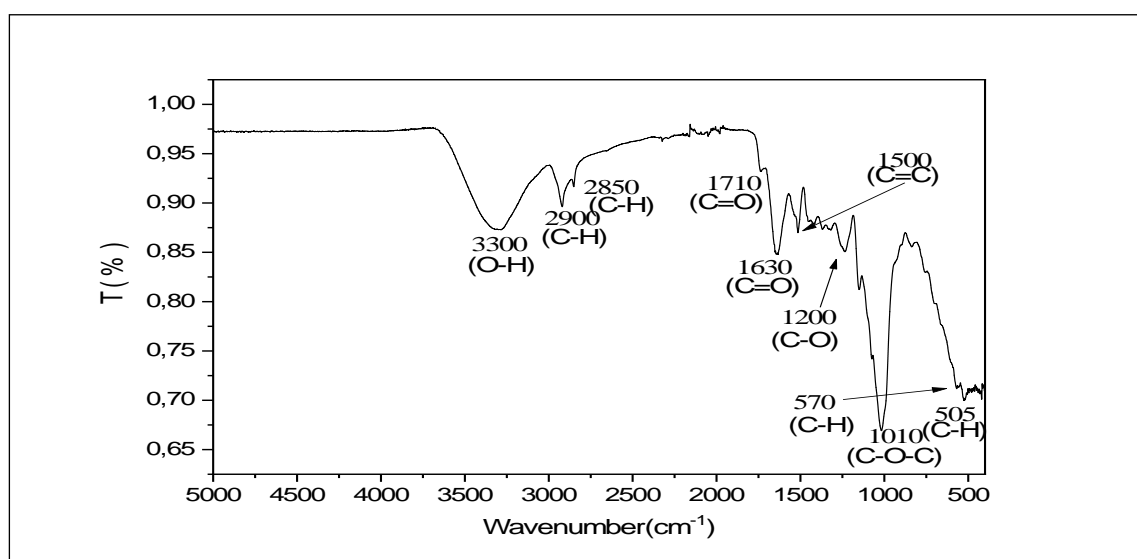
Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque BRUKER, réalisées au Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM) à l'université Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi. L'analyse a été faite sur des échantillons de différents adsorbants testés sous forme d'une poudre finement broyée servant à la préparation d'une pastille. Une petite quantité d'adsorbant est écrasée avec du bromure de potassium (KBr) pur et sec. Le mélange obtenu est comprimé sous l'effet d'une forte pression et sous vide, pour constituer une lame de faces parallèles ou pastille transparente, cette dernière est placée dans le trajet du faisceau lumineux. Les structures des épluchures de pomme de terre et les coquilles d'œufs ont été observées par spectroscopie infrarouge en vue d'une identification plus complète des fonctions de surface. Les spectres obtenus ont été enregistrés entre 500 et 5000 cm^{-1} , ils sont présentés sur les figures suivantes :



(a)



(b)



(c)

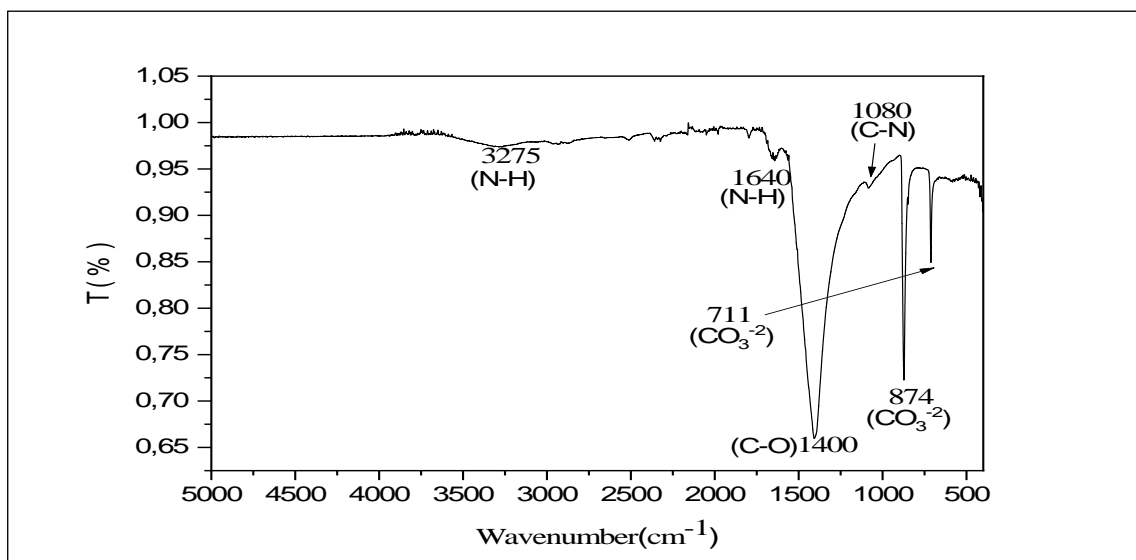
Figure 5.3 Spectres IR pour: (a) EPTB,(b) EPTC,(c) EPTA

CHAPITRE V

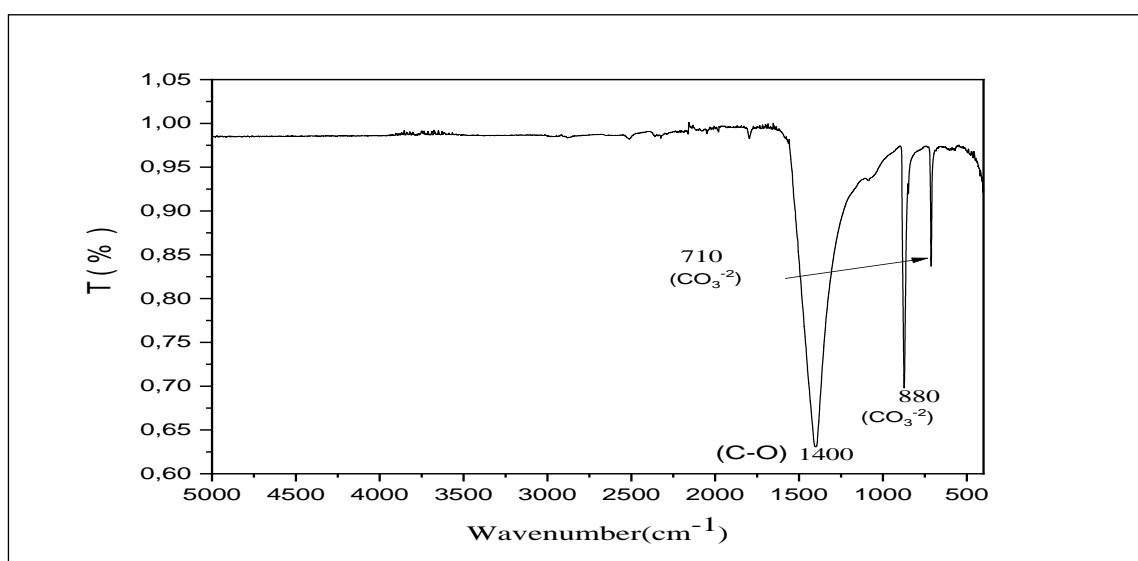
D'après la figure 5.3 et le tableau 5.7, la bande d'absorption à 3300cm^{-1} pour EPTB et EPTA et à 3000cm^{-1} pour EPTC signifie une élongation de la liaison O-H liée à la cellulose, la calcination a éliminé les groupements fonctionnels : le groupe de méthyle, la liaison C=O dans l'ester uronique d'hémicelluloses et l'ester dans la lignine et dans l'amide secondaire, la liaison C=C dans l'aromatique, suite à la décomposition totale de ces chaînes durant le processus d'activation à température élevée. Les trois supports présentent une bande d'absorbance avec une grande intensité à 1010cm^{-1} pour EPTB et EPTA et à 1050cm^{-1} pour EPTC liée à une élongation de la liaison C-O-C dans la cellulose (identique à la composition chimique des épluchures de pomme de terre dans le tableau 5.1), les principales bandes d'absorption sont montrées dans le tableau 5.7 :

Tableau 5.7 Principales bandes d'absorption IR de l'épluchure de pomme de terre

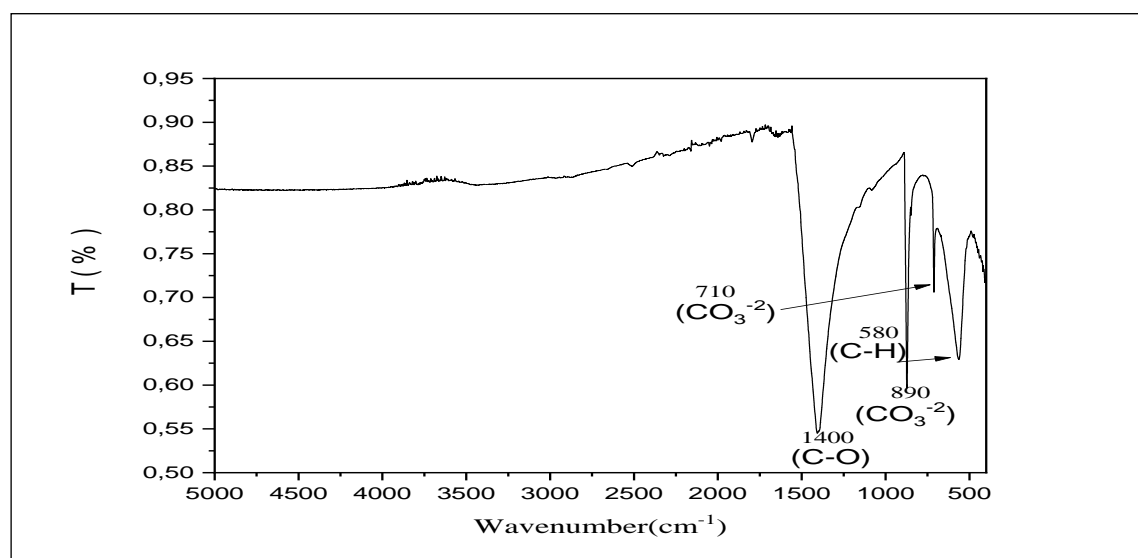
Nombre d'Onde (cm^{-1})			groupements probables	Ref.
EPTB	EPTC	EPTA		
3300	3000	3300	élongation de la liaison O-H liée à la cellulose	[89],[58]
2850-2900		2850-2900	élongation asymétrique de la liaison C-H dans le groupe de méthyle	[89],[58]
1700		1710	élongation du C=O dans l'ester uronique d'hémicelluloses et l'ester dans la lignine)	[89],[90]
1630		1630	élongation du C=O dans l'amide secondaire	[88],[91]
1500		1500	élongation de la liaison C=C dans l'aromatique	[88]
	1490		déformation de la liaison N-H dans l'amine secondaire	[88]
	1405		O-H (alcool, déformation dans le plan)	[88]
1360			élongation de la liaison C-N dans l'amine aromatique	[89]
1300			élongation de la liaison C-O dans l'acide	[89]
1200		1200	élongation de la liaison C-O liée à la lignine	[89],[58]
1010	1050	1010	élongation de la liaison C-O-C dans la cellulose	[58]
750	700-890		C-H (déformation dans le plan band caractéristiques du type de substitution, primaire aromatique)	[88]
500-599	630-690	505-570	C-H (déformation dans le plan, aromatique)	[88]



(a)



(b)



(c)

Figure 5.4 Spectres IR pour: (a) COB, (b) COC, (c) COA

CHAPITRE V

La figure 5.4(a), 5.4(b) et 5.4(c) sont identiques. Les trois supports présentent une bande d'absorbance avec une grande intensité à 1400cm^{-1} liée à une élévation de la liaison C-O caractéristique du carbonate CO_3^{-2} (identique à la composition chimique des coquilles d'œufs dans le tableau 5.2). Pour les COB il ya une apparition de fortes bandes d'absorbance à 3275cm^{-1} , 1640cm^{-1} , et 1080cm^{-1} liées à une élévation de la liaison N-H dans l'amine, flexion de la liaison N-H dans l'amine primaire, élévation de la liaison C-N dans l'amine respectivement. Pour les COA il apparait une bande d'absorption à 580cm^{-1} C-H liée à une déformation dans le plan band, aromatique. On remarque aussi la disparition des fonctions amines due à la décomposition totale de ces chaînes durant le processus de calcination. Les principales bandes d'absorption sont classées dans le tableau 5.8 :

Tableau 5.8 Principales bandes d'absorption IR des coquilles d'œufs

Nombre d'Onde (cm^{-1})			groupements probables	Ref.
COB	COC	COA		
3275			élévation de la liaison N-H dans l'amine	[92]
1640			flexion de la liaison N-H dans l'amine primaire	[88], [92]
1400	1400	1400	élévation de la liaison C-O caractéristique du carbonate CO_3^{-2}	[92]
1080			élévation de la liaison C-N dans l'amine	[92]
711-874	710-880	710-890	en raison des modes de déformation du carbonate hors du plan et dans le plan	[92]
		580	C-H (déformation dans le plan band, aromatique)	[88]

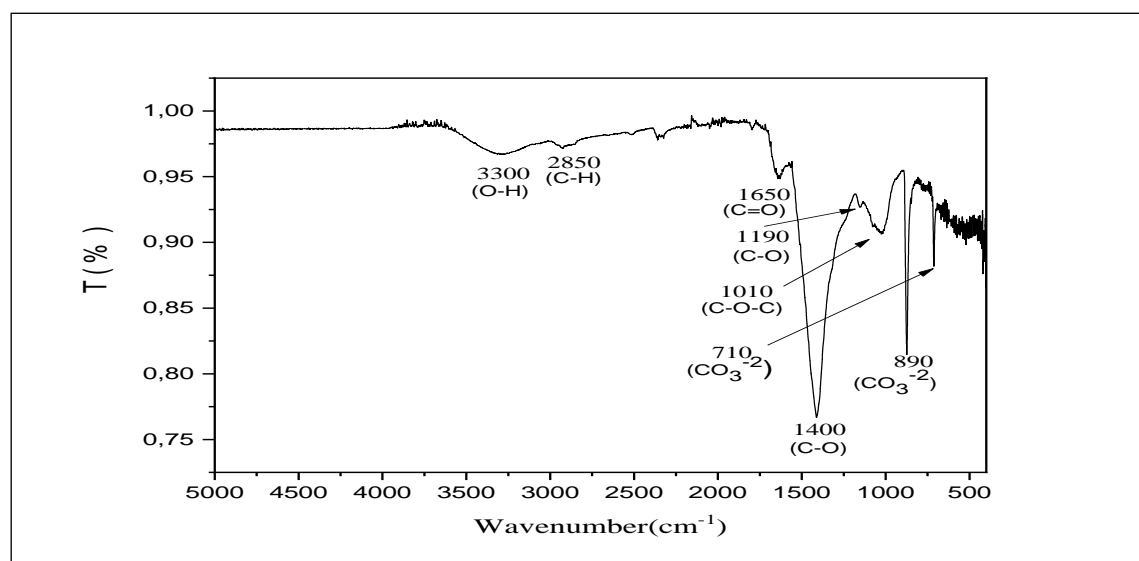


Figure 5.5 Spectres IR pour: M(50%)

D'après la figure 5.5 et le tableau 5.9, la composition du M(50%) est un mélange entre celle des EPTB et celle des COB .

Tableau 5.9 Attributions des bandes IR existants pour M(50%).

Nombre d'Onde (cm ⁻¹)	groupements probables	Ref.
3300	élongation de la liaison O-H liée à la cellulose	[89],[58]
2850	élongation asymétrique de la liaison C-H dans le groupe de méthyle	[89],[58]
1650	élongation du C=O dans l'amide secondaire	[88],[91]
1400	élongation de la liaison C-O caractéristique du carbonate CO ₃ ⁻²	[92]
1190	élongation de la liaison C-O liée à la lignine	[89],[58]
1010	élongation de la liaison C-O-C dans la cellulose	[58]
710-890	en raison des modes de déformation du carbonate hors du plan et dans le plan	[92]

5.3.2 La fluorescence des rayons X (XRF)

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique qui ne détruit pas la matière et sert à quantifier la composition élémentaire des échantillons solides et liquides. Les rayons X excite les atomes d'échantillon, ces derniers émettent des rayons X à énergie spécifique de chaque élément présent. Les intensités et énergies de ces rayons X sont mesurées. Le XRF peut détecter des éléments à des concentrations allant du ppm (parties par million) ,et traiter des profondeurs d'une taille de 10µm. Cette analyse peut quantifier avec rigueur la composition élémentaire d'échantillons à la fois solides et liquides. [93], par le biais d' un appareil de marque Oxford, ED2000 de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) d'Alger.

CHAPITRE V

Tableau 5.10 Résultats de XRF pour différents support étudiant

Echantillon	Les éléments	Les traces d'éléments	
EPTB	99,88%	Fe	340ppm
		Cu	59ppm
		Zn	180ppm
		Sc	101ppm
EPTC	98,76%	Fe	1,13 ppm
		Cu	167 ppm
		Zn	195 ppm
		Sc	241 ppm
		Zr	114 ppm
		W	304 ppm
EPTA	99,61%	Fe	0,12%
		Cu	201ppm
		Zn	789ppm
		W	405ppm
COB	99,96%	W	240ppm
		Cu	67ppm
		Sr	88ppm
COC	99,95%	Sr	102ppm
COA	83,5%	Fe	16,42%
		Ni	140ppm
		Cu	139ppm
		Zn	121ppm
		Sr	53ppm
		W	384ppm
M(50%)	99,96%	Fe	96ppm
		Zn	60ppm
		Sr	78ppm

D'après les tableaux 5.10, 5.1, et 5.2; on remarque pour les supports (EPTB, EPTC, EPTA, M(50%)) des traces de (Zn) et des quantités plus importantes pour les autres composants comme (l'amidon) exemple (EPTB: 98.76%), pour (COB, COC, COA, M(50%)). Similairement les éléments (Sr) sont présents en traces trouve à l'état de trace (ppm) alors que les autres composants comme (CaCO₃) sont en grande quantité, exemple (COA:83.5%).

5.3.3 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode qui sert à identifier la nature et la structure des produits cristallisés présentant les caractéristiques de l'état cristallin (arrangement périodique dans des plans tridimensionnels des atomes constitutifs). Les atomes sont localisés par le biais de leurs coordonnées (h, k, l) dans l'espace. L'analyse de diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type X Pert Pro Panalytical, réalisée à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) d'Alger.

L'anticathode est en cuivre (raie Cu K α) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40 kV, courant 40 mA). Basé sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, en utilisant de la loi de Bragg, illustrée dans la figure 5.6[94].

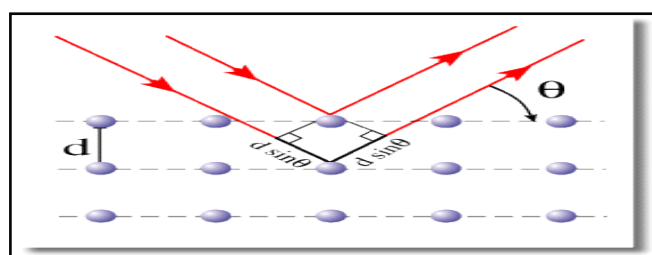


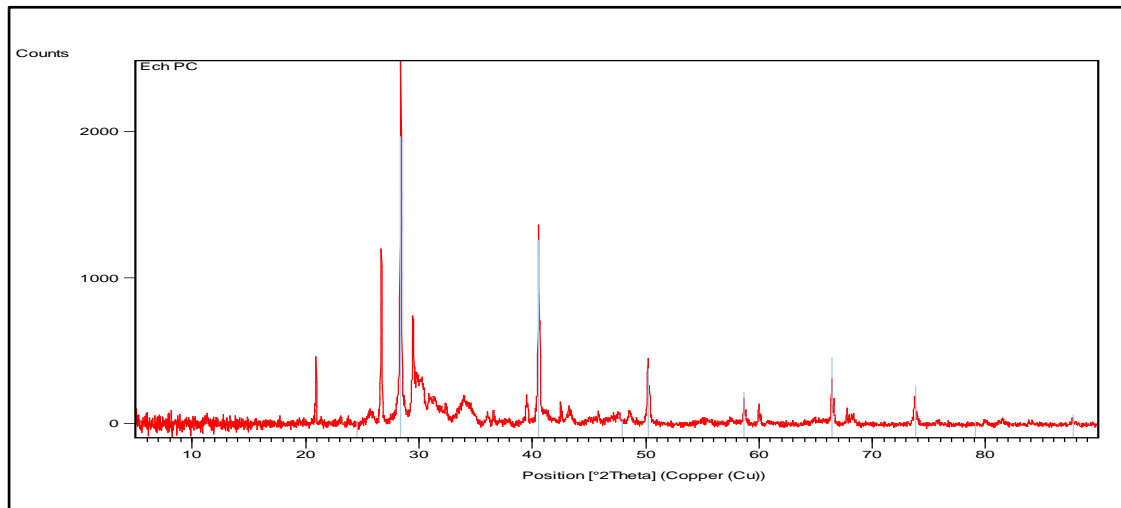
Figure 5.6 La loi de Bragg, G. Pierre [94]

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.3)$$

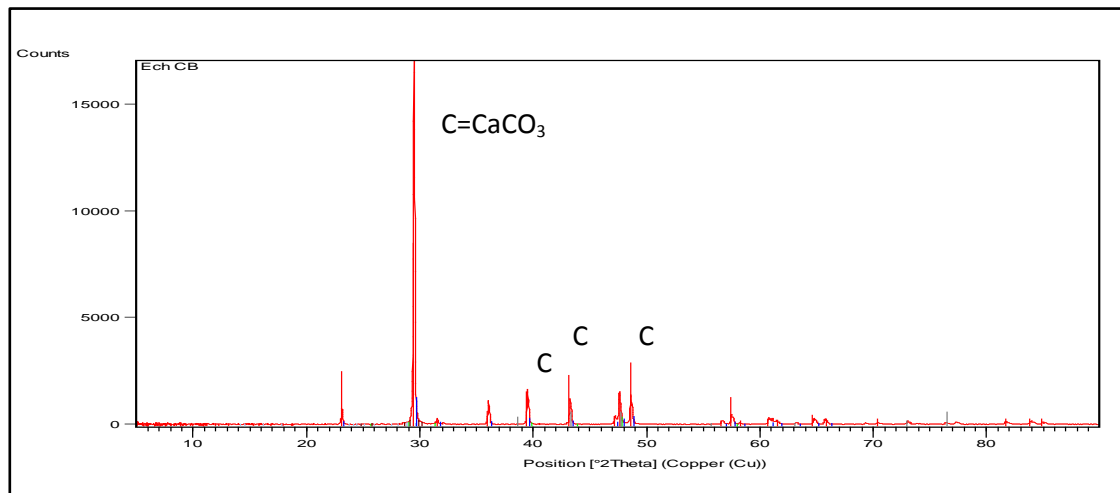
Avec : n : L'ordre de la diffraction, λ : La longueur d'onde du faisceau incident, d : La distance interréticulaire entre les plans diffractant,

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant. Le domaine de l'angle (2θ).

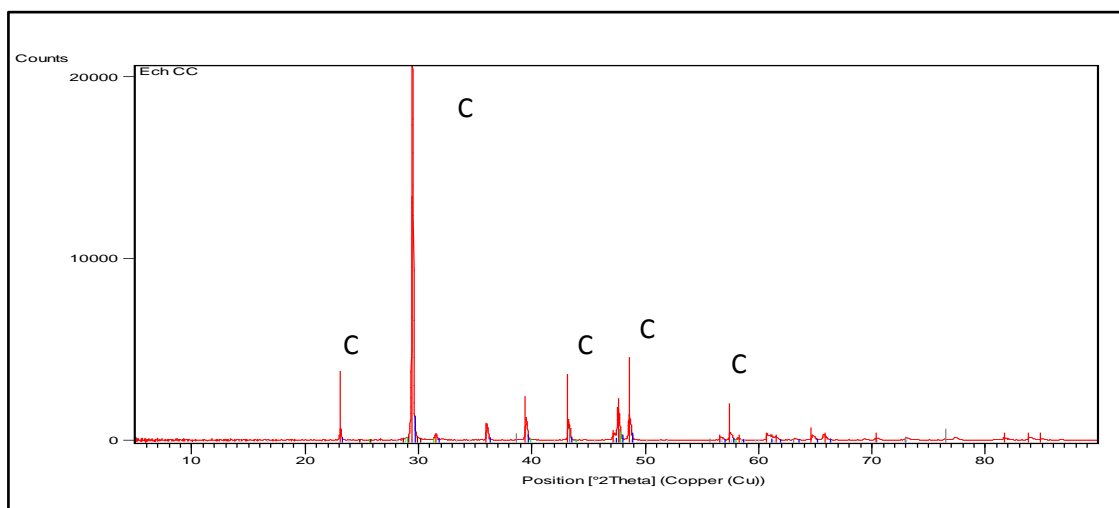
L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X[95].



(a) EPTC

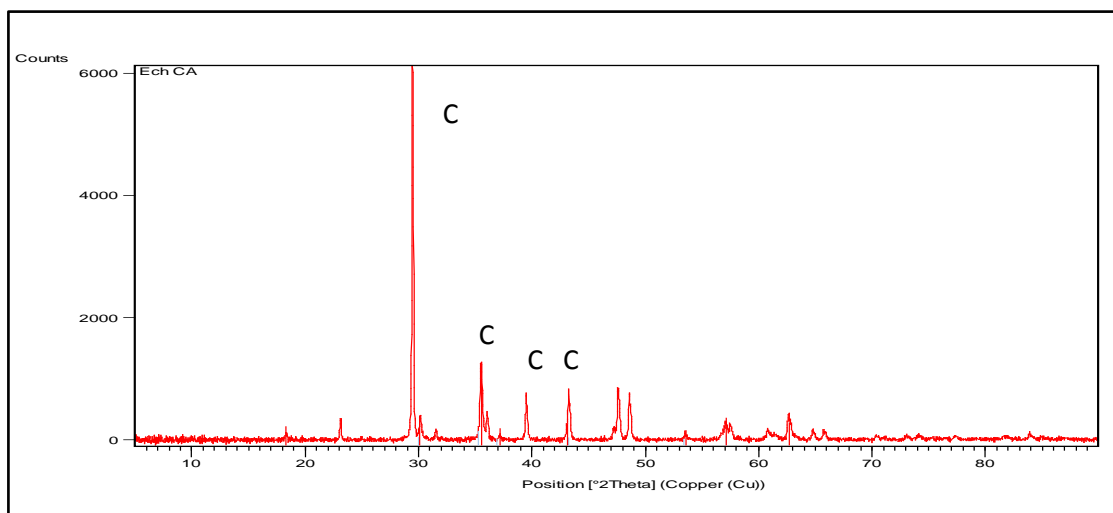


(b) COB

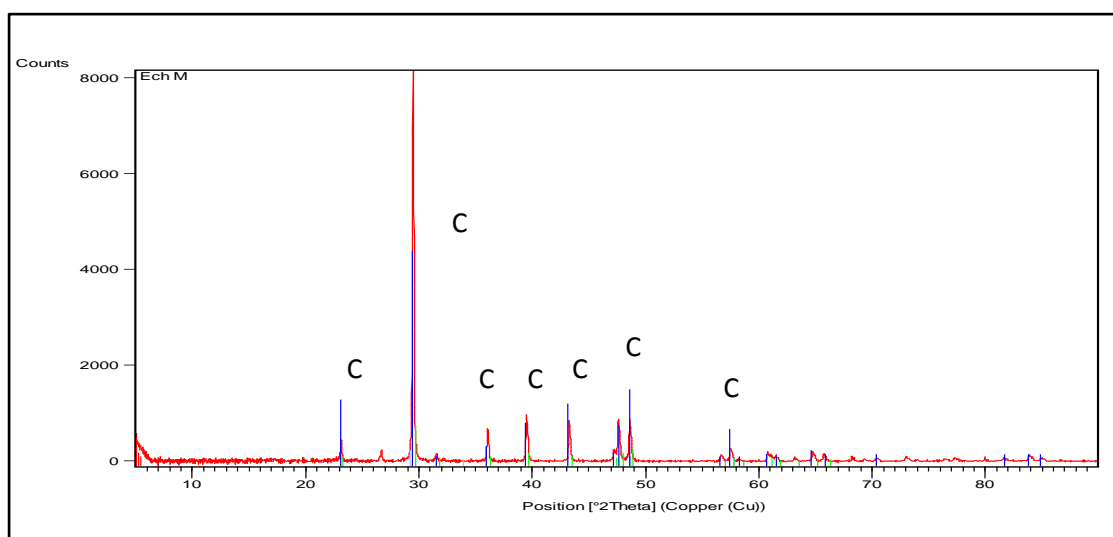


(c) COC

Figure 5.7 Représentation graphique du DRX(EPTC,COB,COC)



(a)COA



(b)M(50%)

Figure 5.8 Représentation graphique du DRX(COA,M(50%))

La superposition des spectres aux fiches normalisées ASTM a indiqué la présence des éléments représentés dans le tableau 5.11. On remarque que les spectres des figures 5.7 et 5.8 qui caractérisent les supports (COB,COC,COA,M(50%)) sont identiques et selon le tableau 5.11,ils se composent essentiellement en carbonate de calcium (CaCO_3) ce qui assure les résultats de l'analyse IR et la composition chimique des coquilles d'œufs dans le tableau 5.2) [92].

CHAPITRE V

La superposition du spectre de la figure 5.7 caractérisant le biosorbant EPTC aux fiches normalisées ASTM indique la présence des éléments représentés dans le tableau 5.11, tel que le potassium (K) ; ce résultat est conforme à la composition chimique des épiluchures de pommes de terre montrée dans le tableau 5.1.

Tableau 5.11 Les résultats du DRX des différents supports étudié

Eléments	EPTC	COB	COC	COA	M(50%)
Echantillons	KCl	CaCO ₃ ,	CaCO ₃ ,	Fe _{2.95} Si _{0.05} O ₄	Si _{11.4} TiO _{24.8}
	SiO ₂	(Ca, Mg) CO ₃	(Ca, Mg)CO ₃	Cu _{1.1} Ge _{0.1} Fe _{1.8} O ₄	CaCO ₃
	MnSiO ₃			CaCO ₃	(Ca, Mg) CO ₃
	Fe ₃ Tl ₅ S ₇				

5.3.4 Analyse de surface (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique qui produit des images de la surface d'un échantillon en se basant sur le principe des interactions.

En se basant sur les travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les années 1930, la MEB se traduit par un faisceau d'électrons qui fait balayer toute la surface de l'échantillon on se débarrassant de certaines particules qui sont analysées par des détecteurs qui peut reconstruire une image en 3D de la surface.[96].

Les images montrant la morphologie des épiluchures de pomme de terre brutes (EPTB), des coquilles d'œufs brutes (COB) et du mélange M(50%) ont été réalisées au moyen d'un appareil MEB type : VEGA3 TESCAN à l'Institut des Sciences et des Techniques Appliquées (ISTA) de l'université Larbi Ben M'Hidi d' Oum El Bouaghi.

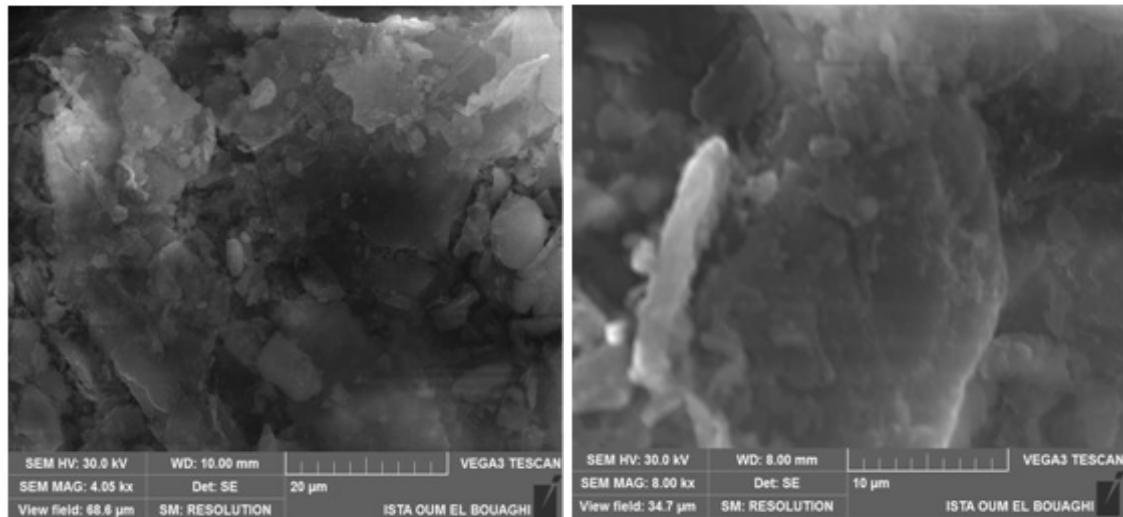


Figure 5.9 Clichés de la microscopie électronique des épluchures de pomme de terre brute (EPTB) à différents agrandissements (avant adsorption)

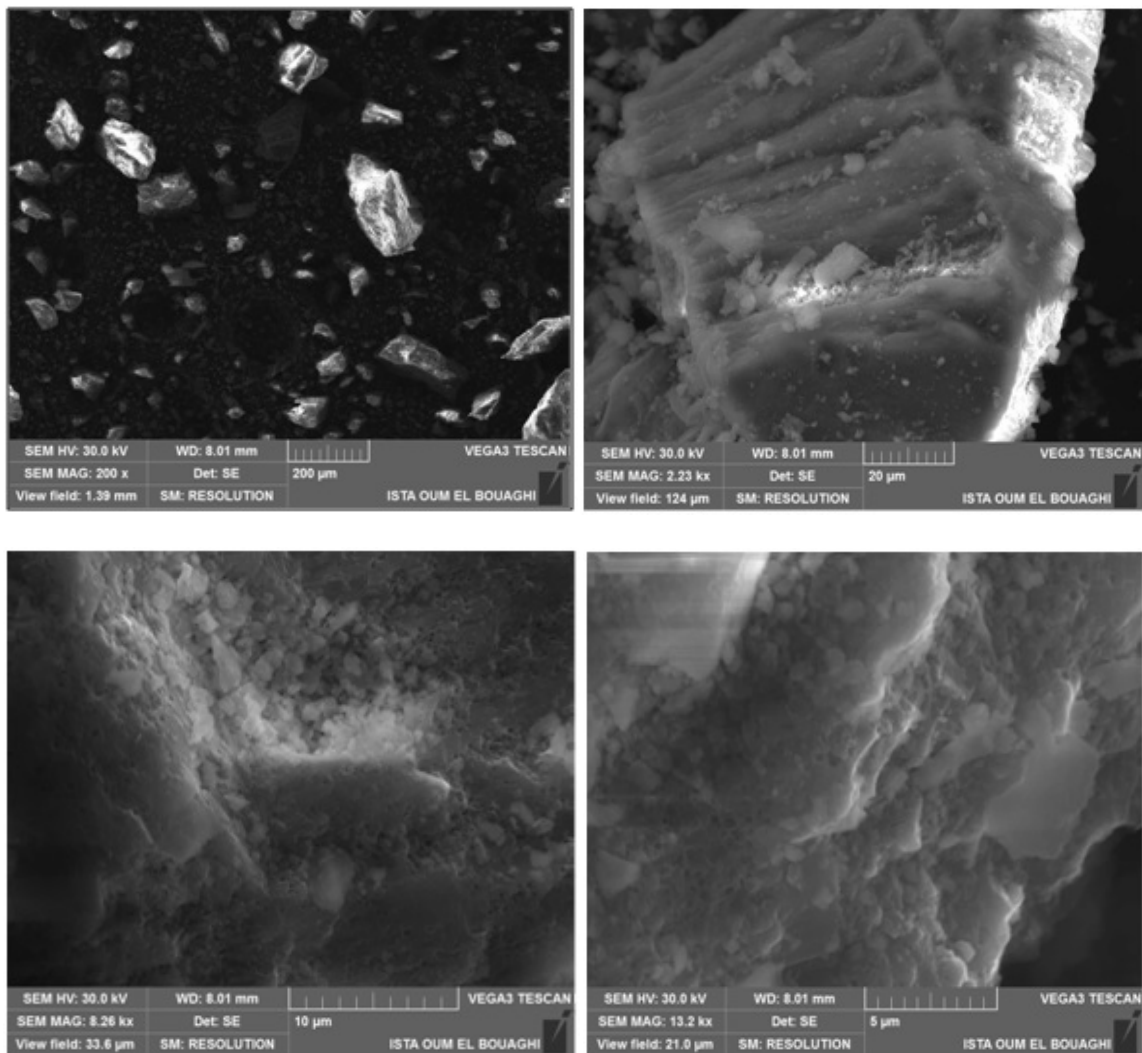


Figure 5.10 Clichés de la microscopie électronique des coquilles d'œufs brute (COB) à différents agrandissements (avant adsorption)

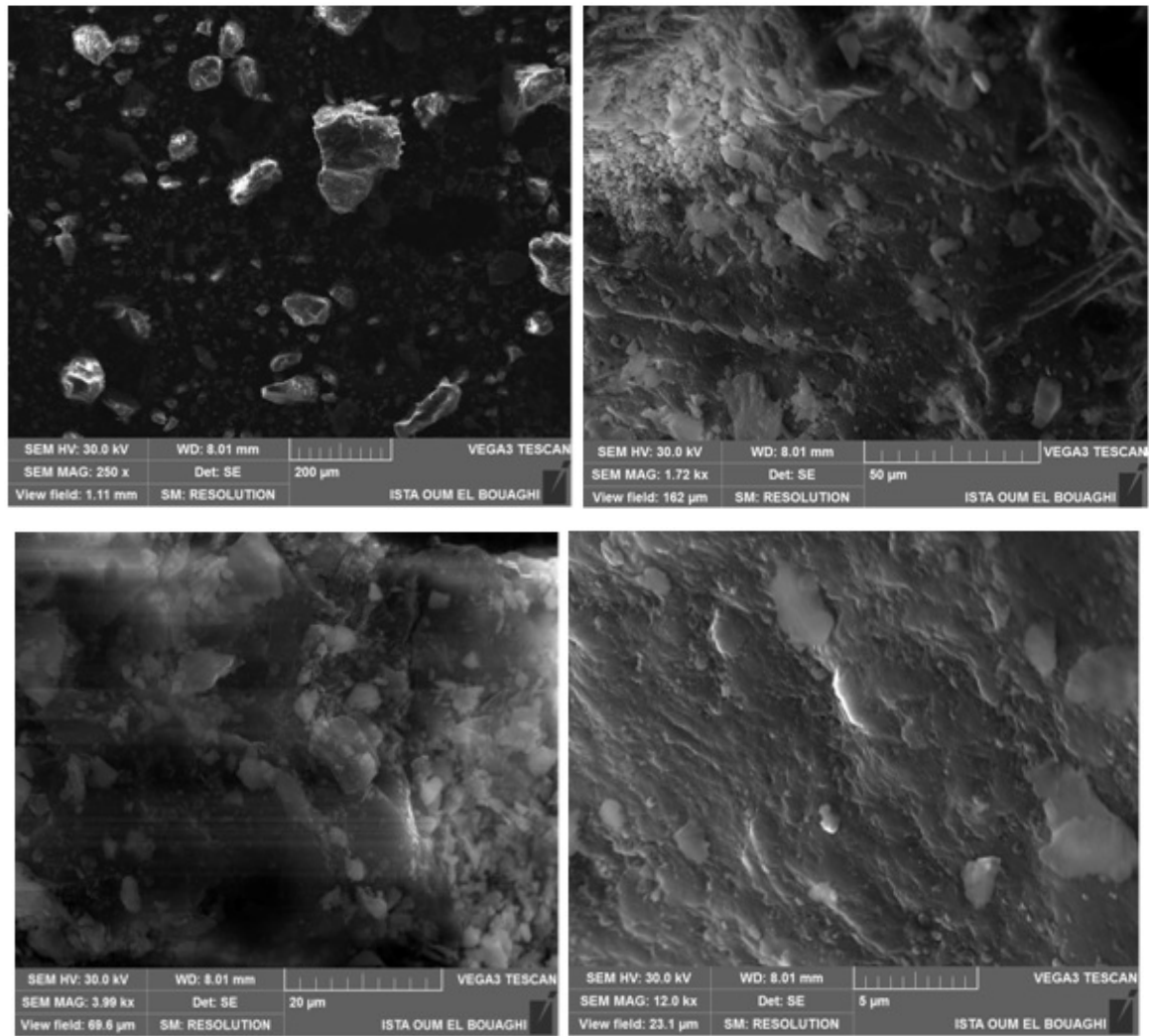


Figure 5.11 Clichés de la microscopie électronique du mélange M(50%) (avant adsorption)

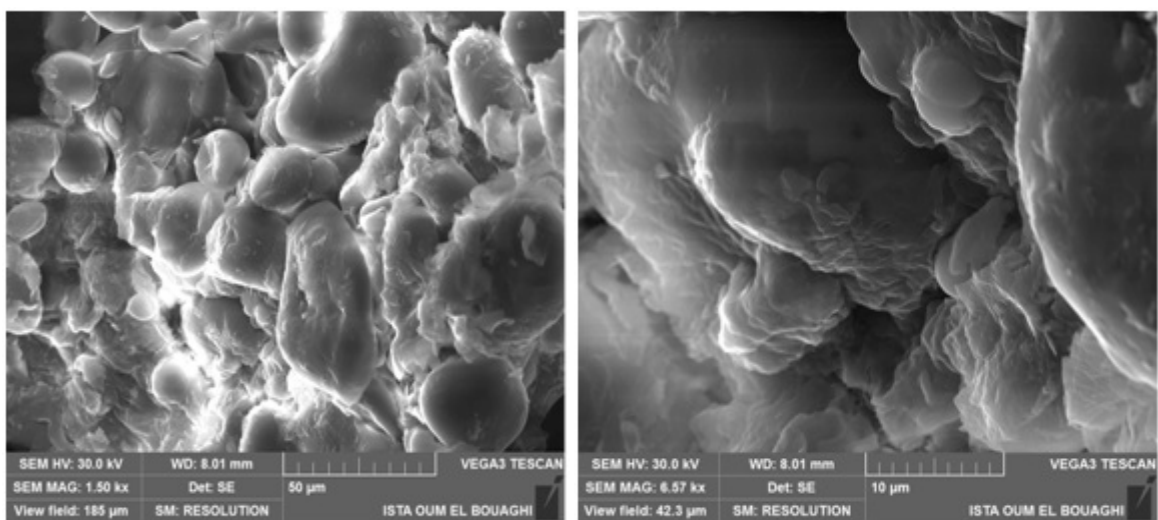


Figure 5.12 Clichés de la microscopie électronique des épluchures de pomme de terre brute (EPTB) à différents agrandissements (après adsorption)

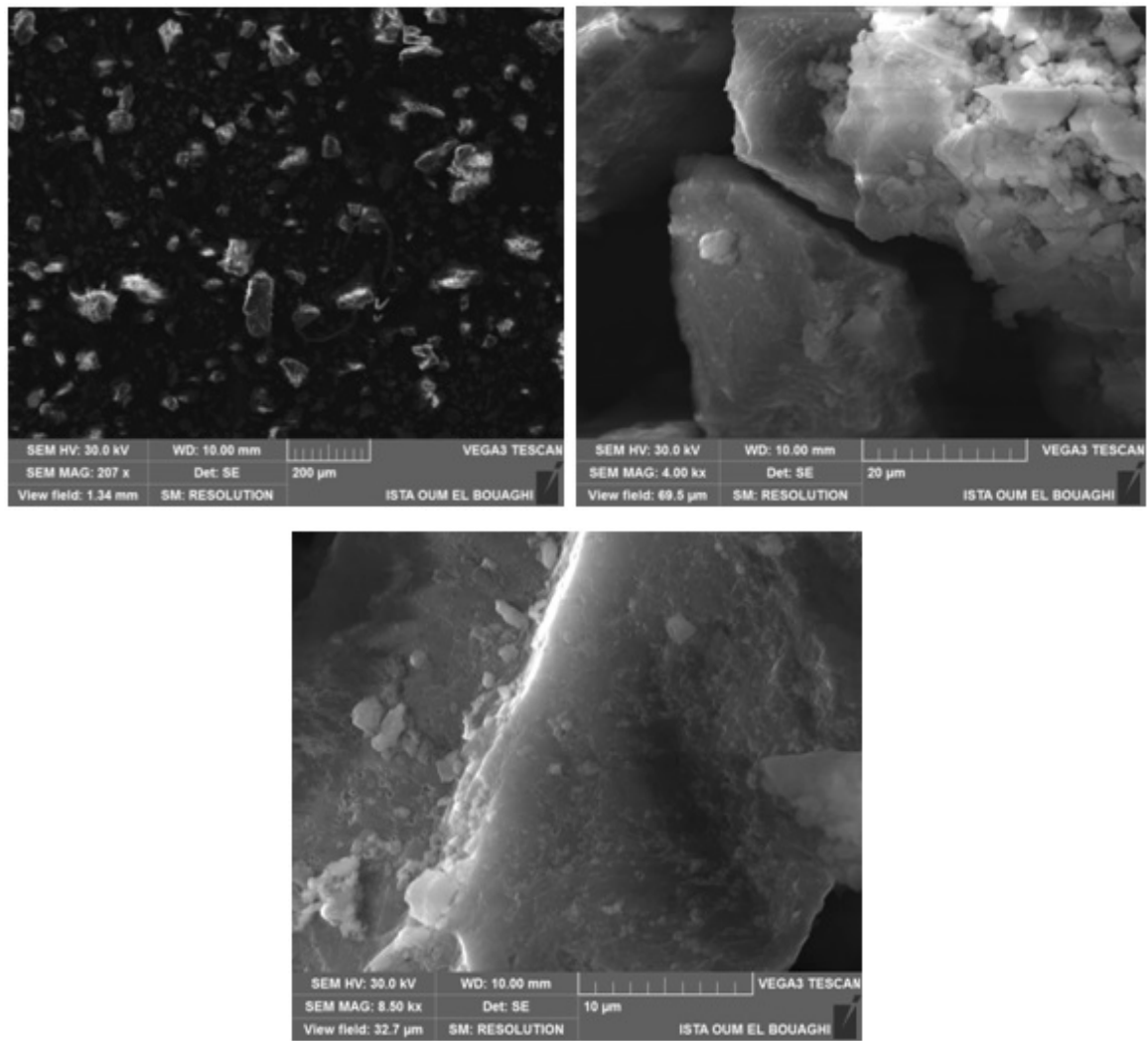


Figure 5.13 Clichés de la microscopie électronique des coquilles d’œuf brute (COB) à différents agrandissements (après adsorption)

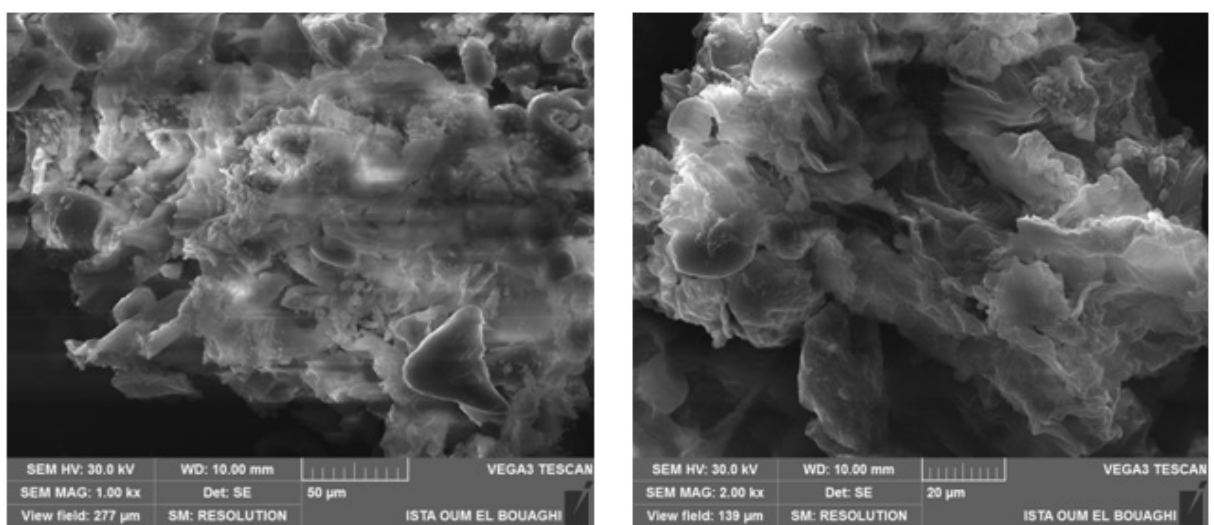


Figure 5.14 Clichés de la microscopie électronique du mélange (M(50%)) à différents agrandissements (après adsorption).

Les images du MEB, des EPTB, des COB et du mélange M(50%) avant adsorption (Figure 5.9, Figure 5.10 et Figure 5.11) montrent leur comportement morphologique avec une surface irrégulière et poreuse. Ce n'est pas le cas après adsorption (Figure 5.12, Figure 5.13 et Figure 5.14). En effet après adsorption du colorant, un changement de la structure a été observé et elle semble avoir une surface rugueuse des pores suite au recouvrement partiel par des molécules de colorant [97,98]. D'après les figures il est remarqué aussi que les COB ont une structure plus poreuse que les EPTB et donc une surface spécifique probablement plus grande (ce qui a été confirmé lors de la mesure de la surface spécifique par BET).

5.3.5 Analyses morphologiques des adsorbants utilisés

a. Mesure de la surface spécifique (BET)

On applique la méthode de B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller). Elle s'appuie sur l'adsorption physique d'un gaz (le diazote) sur un solide. Le gaz (l'adsorbat) entre dans une cellule qui contient l'échantillon solide avec masse connue (l'adsorbant). L'isotherme est représentée par l'entrée d'un gaz (N_2) à pression connue dans la cellule, et ensuite la mesure de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression du système. La température du système est fixée à (77 K). L'analyse de cette isotherme d'adsorption permet de quantifier le gaz adsorbé en monocouche (Figure 5.15), pour ensuite calculer sa surface et donc la surface spécifique du solide. L'équation générale pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide est :

$$V = \frac{V_m C' \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + (C' - 1) \frac{P}{P_0}\right)} \quad (5.4)$$

Avec :

P : pression d'équilibre d'adsorption (Pa).

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'adsorption (Pa).

V : volume adsorbé de gaz (cm^3).

V_m : volume de gaz nécessaire pour former une monocouche sur la surface (cm^3).

C' : constante d'adsorption du gaz utilisé.

L'équation de B.E.T. est mise sous une forme linéaire pour des faibles valeurs de pression relative (P/P_0) comprises entre 0,05 et 0,3.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C'} + \left(\frac{C'-1}{V_m C'}\right) \frac{P}{P_0} \quad (5.5)$$

Cette équation est appelée transformée linéaire B.E.T de l'isotherme d'adsorption. Les valeurs de V_m et de C' sont obtenues à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{P}{V(P_0-P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$. Si la surface occupée par une molécule d'azote, A_{N_2} , est connue ($16,2 \text{ \AA}^2$), la surface spécifique du solide, $S_{B.E.T}$, est obtenue à l'aide de l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{N_A A_{N_2} V_m}{V_{mol} m_{sol}} \quad (5.6)$$

Avec :

N_a : nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

V_{mol} : volume molaire du gaz N_2 à température et pression normale ($22414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

m_{sol} : masse de l'échantillon solide(g) [87].

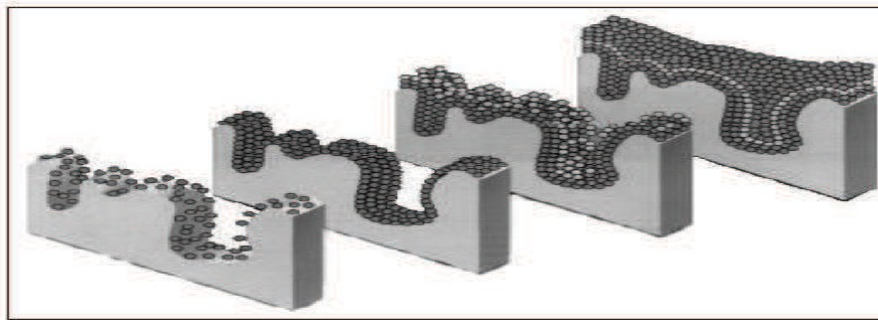
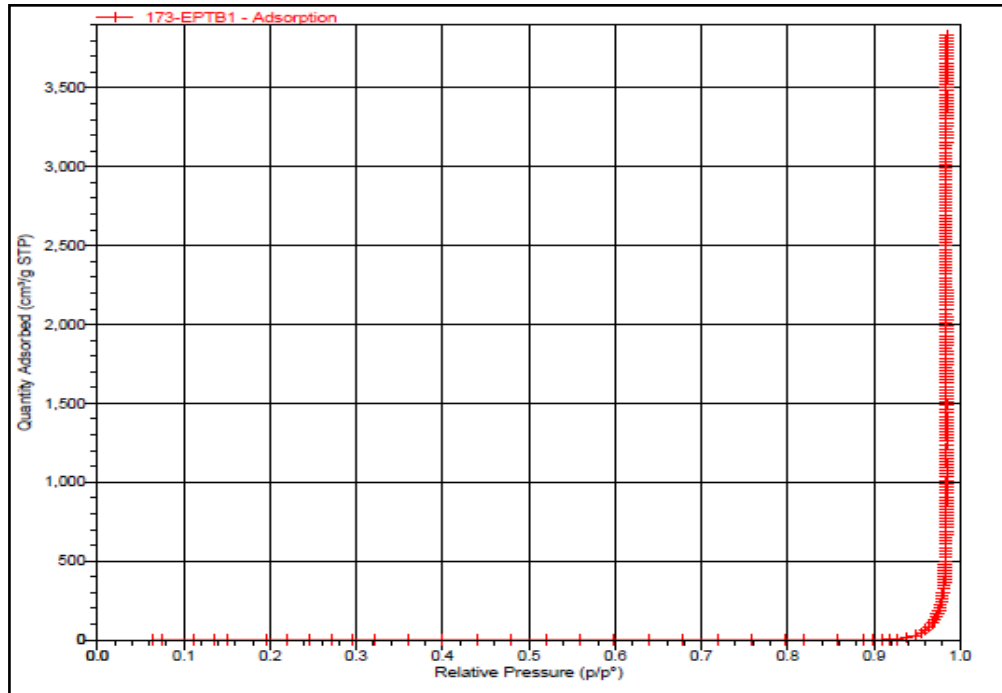
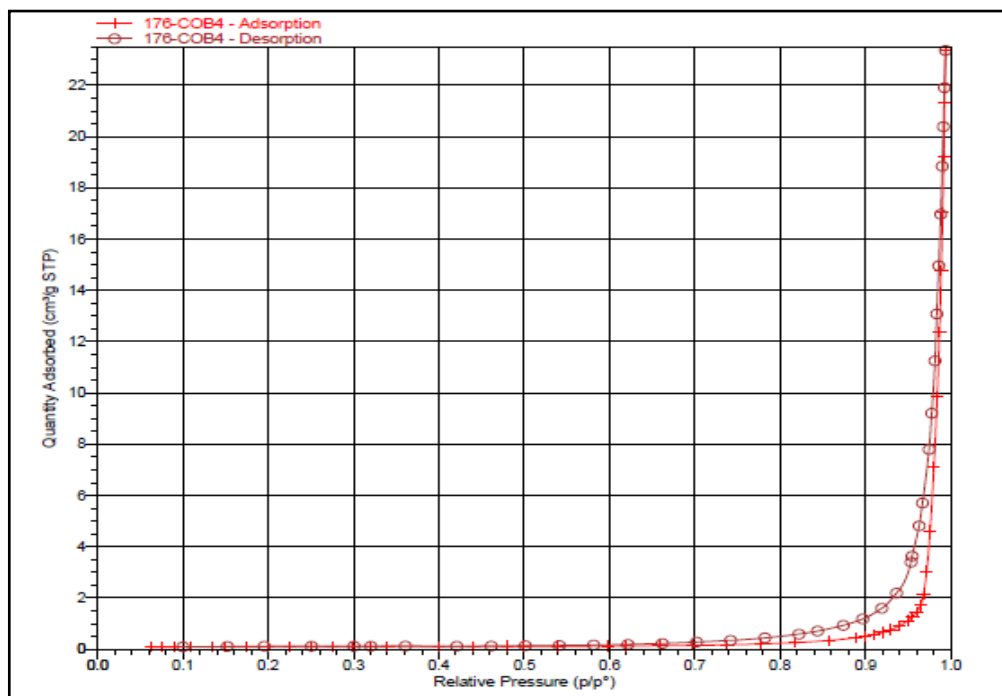


Figure 5.15 Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide ,E. ERRAIS [99]

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77.2K des trois échantillons (EPTB,COB,M(50%)), donnant la variation du volume STP d'azote adsorbé-désorbé ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) en fonction de la pression relative (P/P_0) sont présentées sur la figure suivantes :

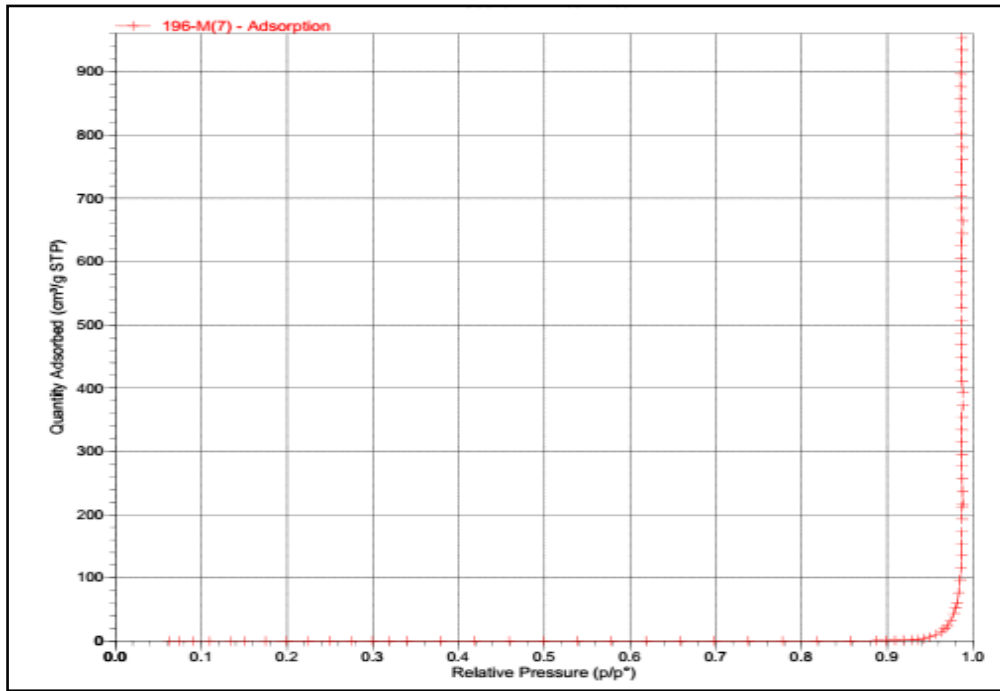


(a) EPTB



(b) COB

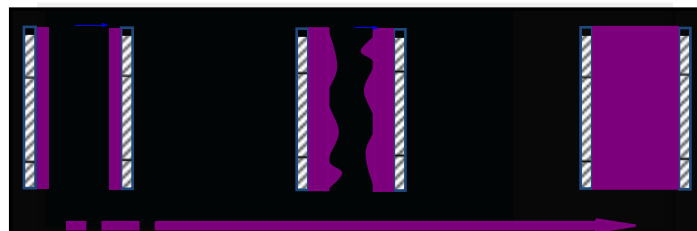
Figure 5.16 Isotherme d'adsorption pour EPTB, COB



M(50%)

Figure 5.17 Isotherme d'adsorption pour M(50%)

D'après les allures des courbes des figures 5.16 et , 5.17, et selon la classification de l'IUPAC (voir chapitre II), il peut être remarqué que les épluchures de pomme de terre brutes (EPTB) et le mélange M(50%) présentent une isotherme de type II qui se caractérise par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre: cette isotherme caractérise les adsorbants non poreux ou macroporeux ; les coquilles d'œufs brutes (COB) présentent une isotherme de type IV qui est caractérisée par une augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative, en observant en général une hystérésis de type H₁(voir chapitre II) entre les courbes d'adsorption et désorption, lorsque le rapport P/P₀ est proche de l'unité. Le phénomène de la condensation capillaire dans les mésopores (Figure 5.18) peut améliorer l'adsorption [100].

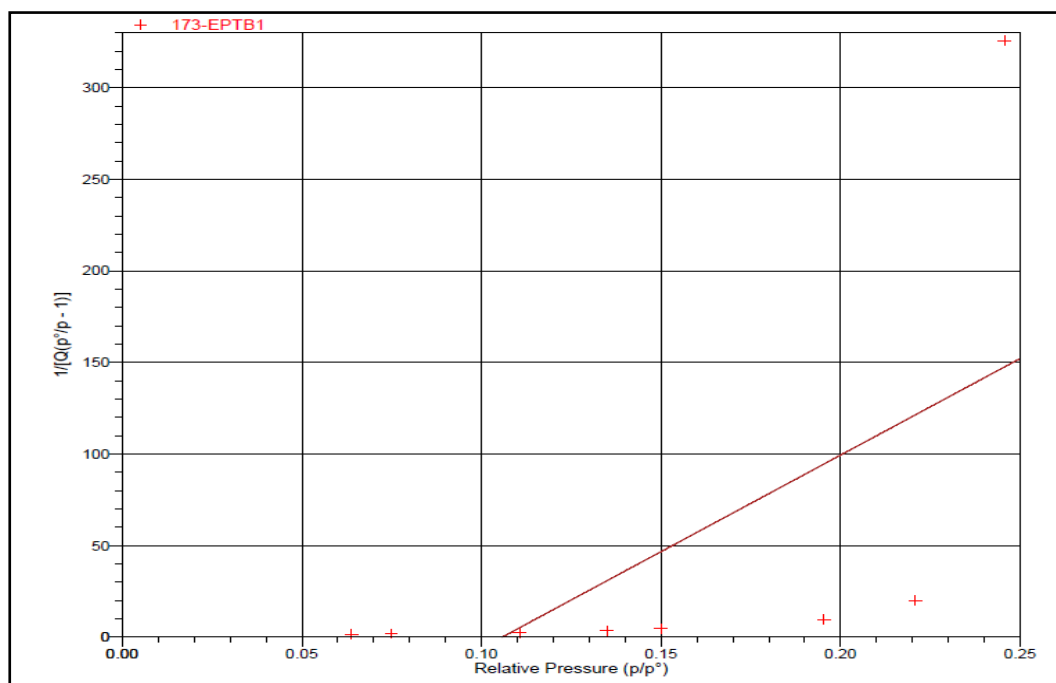


Augmentation de la pression

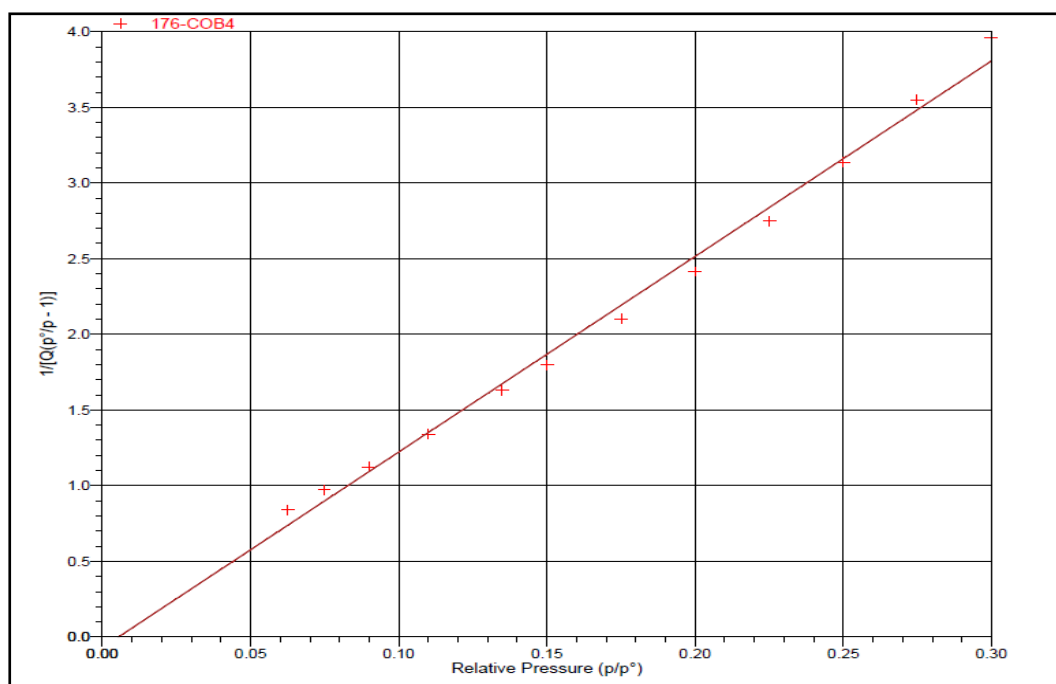
Figure 5.18 Phénomène de condensation capillaire, Plateforme d'analyse[101]

CHAPITRE V

Les valeurs de la surface spécifique (Tableau 5.12) confirment les résultats précédents de l'analyse par microscope électronique à balayage (MEB) suggérant que les COB possèdent une grande surface spécifique par rapport au EPTB. Ci-dessous les représentations linéaires trouvées.

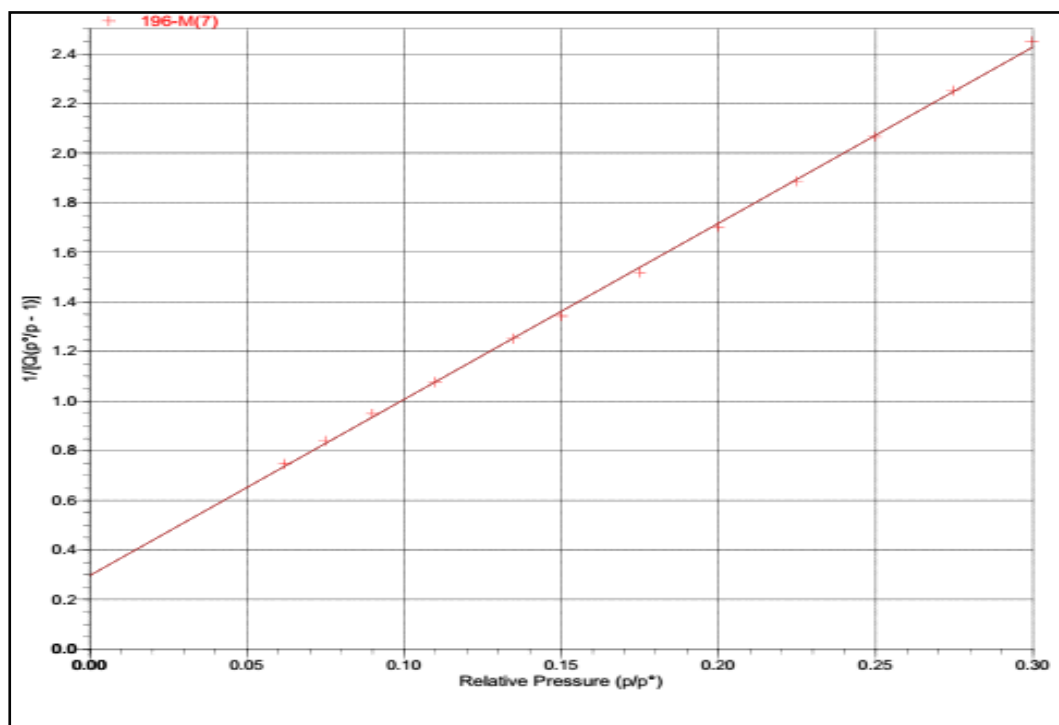


(a)EPTB



(b)COB

Figure 5.19 Forme linéaire de l'isotherme de BET d'adsorption de N_2 pour EPTB, COB



M(50%)

Figure 5.20 Forme linéaire de l'isotherme de BET d'adsorption de N₂ pour M(50%)

D'après ces résultats, il est remarqué que la surface spécifique des COB est plus grande que celle des EPTB mais la quantité de N₂ adsorbée est plus importante dans le cas des épiluchures de pomme de terre brutes. Ceci peut être attribué à la fois à la forte présence des groupements fonctionnels sur la surface des EPTB et aux éventuels échanges d'ions qui peuvent avoir un effet supérieur à celui de la surface spécifique[102]. La surface spécifique des EPTB, COB et M(50%) sont comparables à d'autres adsorbants (Tableau 5.12):

Tableau 5.12 La surface spécifique des supports utilisée ,N.Fiolet *al.*[103] ,N. H.Aydin et *al.*[104]

Matériaux	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
EPTB	0.0046
COB	0.3387
M(50%)	0.5882
Noyau d'olive [103]	0.187
Enveloppe de blé[104]	0.67
Enveloppe de riz[104]	0.83

b. Propriétés des pores

b.1 Méthode de BJH

La méthode la plus utilisée est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, souvent appelée méthode BJH. Elle suppose qu'il y a une condensation capillaire dans les mésopores. Elle sert à analyser les isothermes d'adsorption-désorption de type IV de N_2 à 77 K. Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes:

- Une texture poreuse, indéformable constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie ;
- L'adsorption multimoléculaire se fait sur les parois des mésopores comme si c'est une surface plane ;

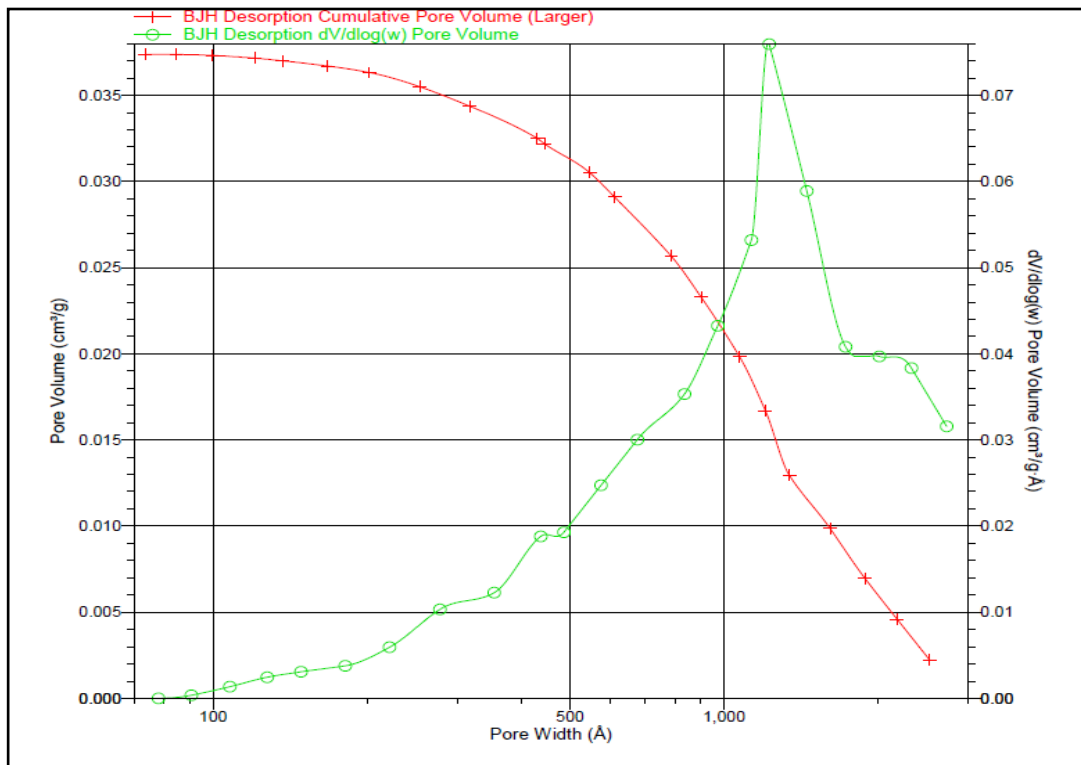
Le calcul des propriétés des pores est fait à partir de la branche de désorption [105].

b.2 Méthode de DH

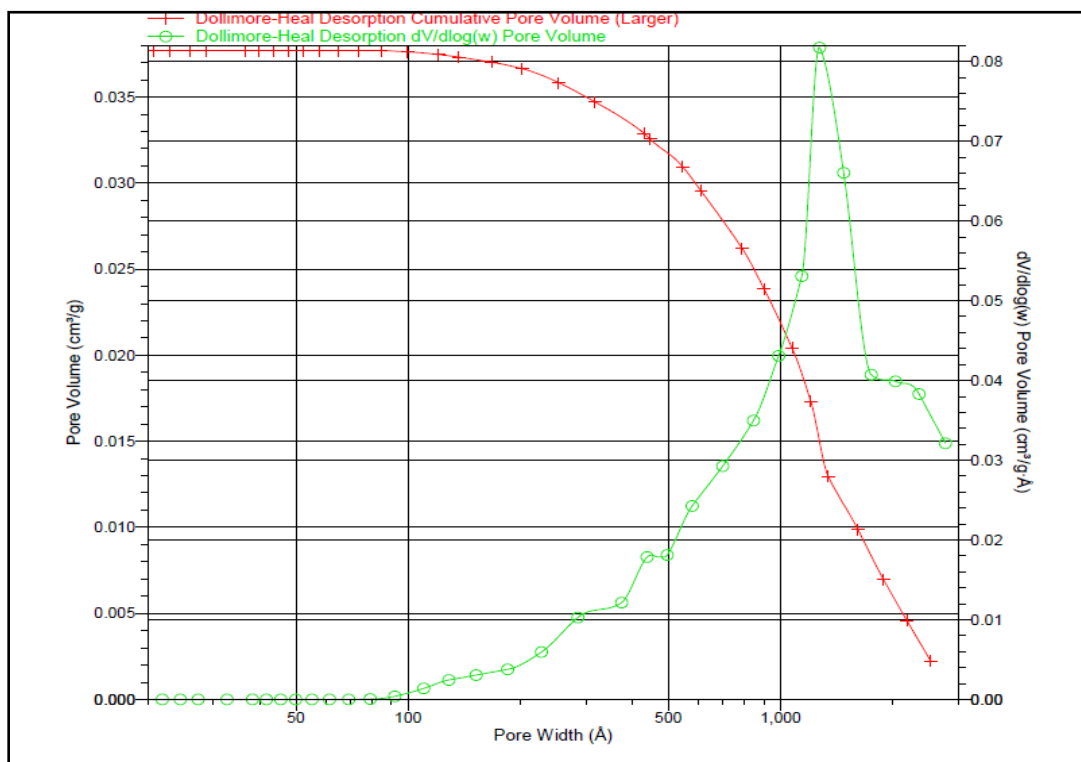
Méthode de Dollimore–Heal appelé méthode DH est basée sur l'approche de Wheeler, qui a proposé de prendre en compte l'épaisseur du film d'adsorption sur les parois de pores de l'adsorbat dans le calcul du rayon des pores. Pour le reste elle est similaire à la méthode de BJH [106,107].

Les mesures ont été réalisées avec un appareil de marque Micromeritics au sein du Laboratoire de Céramique, Faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri Constantine 1.

Les principaux résultats concernant les propriétés des pores (la variation du volume cumulé en fonction du diamètre des pores et la distribution en volume de la taille des pores) obtenus par l'application de la méthode BJH et DH pour les COB sont illustrés dans la figure 5.21 et regroupés sur le tableau 5.13:



(a) BJH



(b) DH

Figure 5.21 Variation du volume cumulatif en fonction du diamètre des pores et la distribution en volume de la taille des pores des COB .

CHAPITRE V

En fonction de leur taille, les pores se classifient en [106]:

- 1) macropores : diamètres supérieurs à 50 (500\AA) nm;
- 2) mésopores : diamètres compris entre 50 (500\AA) nm et 2 (20\AA) nm ;
- 3) micropores : diamètres inférieurs à 2 (20\AA) nm

Tableau 5.13 Propriétés des pores: BJH, DH

	COB	
	Volume poreux cumulatif ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diamètre moyen des pores (\AA)
BJH	0.037387	728.407
DH	0.037707	752.196

D'après ces résultats, il est remarqué que ces deux méthodes donnent des valeurs proches; le diamètre moyen des pores et selon la classification établie par l'UIPAC fait partie des macropores.[106]

La distribution du volume poreux des COB (BJH) sur les différentes classes des pores montrent également une certaine uniformité et homogénéité dans l'ensemble des tailles des pores, (Figure 5.22)

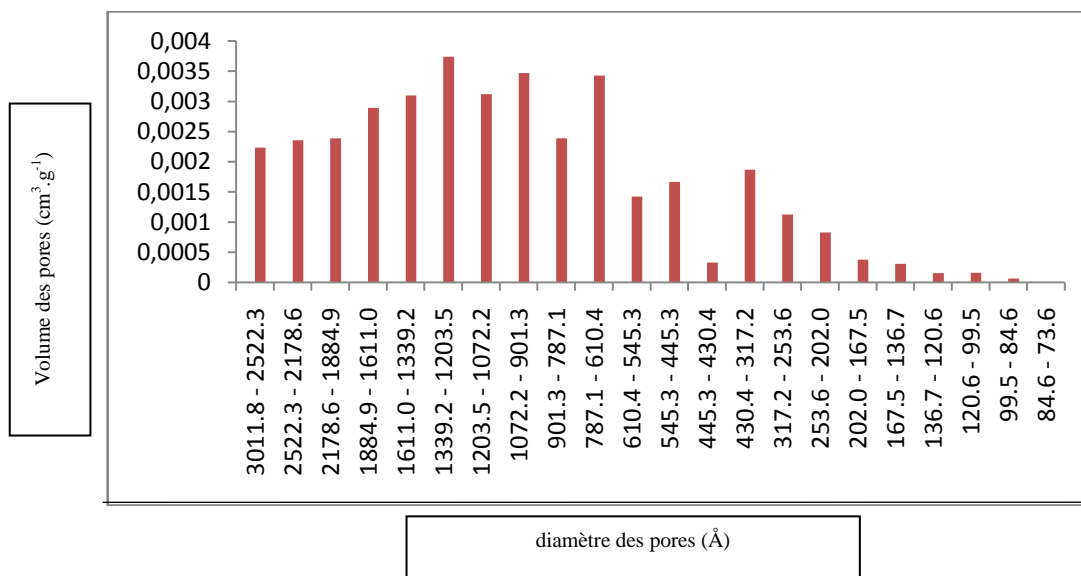


Figure 5.22 Répartition du volume poreux sur les différentes classes des pores des (COB)

CHAPITRE V

De la figure 5.22, donnant la distribution du volume poreux des coquilles d'œufs brutes (COB) sur les différentes classes des pores, un volume maximal est enregistré dans la région des macropores, particulièrement (de 545.3 à 3011.8 Å).

Une détermination de la distribution de la surface porale sur les différentes classes des pores, par un calcul statistique (Figures 5.23) a été déterminée, utilisant les résultats obtenus par l'utilisation de la méthode de BJH. Cette dernière montre qu'elle est composée essentiellement de macropores 81.63% et 18.37% de mésopores sur la base du volume total des pores.

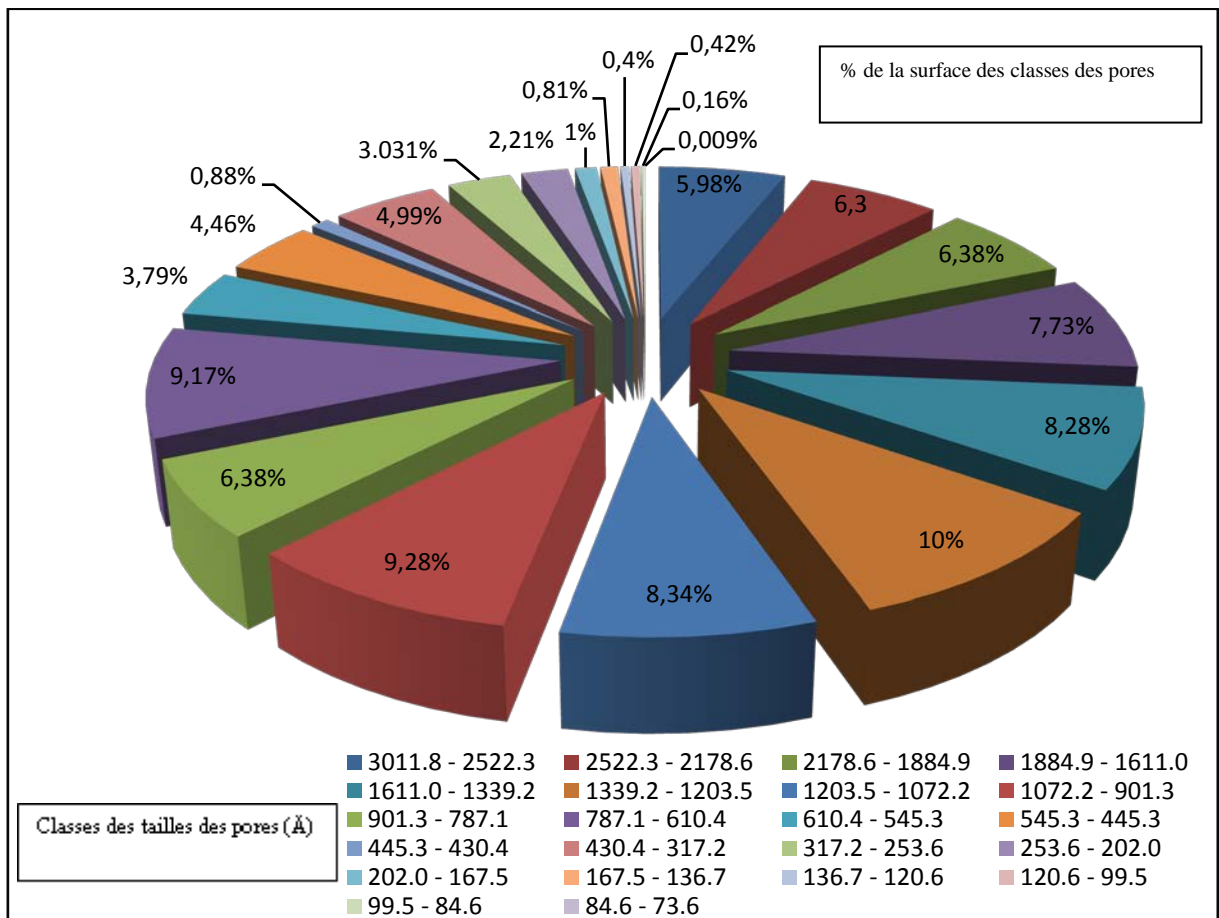


Figure 5.23 Répartition de la surface porale des (COB)

Il a aussi été observé une absence totale des micropores sur les courbes de distribution. Ceci peut être expliqué par le fait que la méthode BJH qui repose sur la condensation capillaire, est limitée en ce qui concerne l'étude des mésopores (diamètres de pores ≥ 20 Å). Les micropores, de dimensions inférieures, sont remplis à basse pression relative dès que les parois sont recouvertes d'un petit nombre de couches adsorbées.

RESULTATS ET DISCUSSION

6. INTRODUCTION

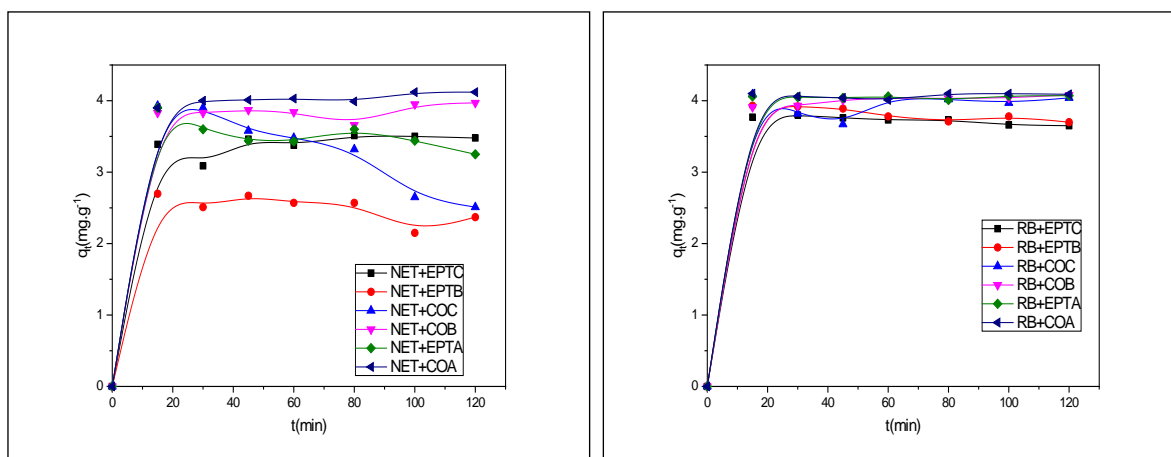
Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus et concernant l'élimination du Noir d'Erichrome T (NET) et du Rose Bengale (RB) par adsorption sur l'épluchure de pomme de terre (EPT) et les coquilles d'œufs (CO) à l'état brut et activé et sur un matériau hybride résultant d'un mélange des EPT et COB, sont présentés et discutés.

Les résultats du programme expérimental de cette thèse se sont articulés autour des parties suivantes :

- 1- Le choix de l'adsorbant et justification
 - 2- Les résultats de l'influence des paramètres physico-chimiques à savoir : le temps de contact, le pH de la solution, la vitesse d'agitation, la concentration initiale, et l'effet de sel sur le phénomène de rétention du (NET) et du(RB).
 - 3- L'étude de la cinétique d'adsorption du NET et RB sur le matériau hybride M(50%).
 - 4- La détermination des isothermes d'adsorption du NET et du RB, ainsi que sa modélisation.
 - 5 - L'étude thermodynamique de l'adsorption du NET et du RB sur le matériau hybride M(50%)..
 - 6- L'évaluation de la capacité des biosorbants testés par rapport à d'autres biomatériaux.
 - 7- Etude de l'effet de la compétition lorsque les deux molécules ; NET et RB sont présents simultanément (sélectivité et compétitivité).
- Finalement proposition d'une étude de la désorption du mélange des colorants(NET+RB).

6.1 Etude de l'affinité des supports vis-à-vis de l'adsorption du NET et du RB.

Afin d'étudier l'affinité de chaque support vis-à-vis des colorants considérés et d'apprécier leurs performances, l'étude d'élimination de chaque colorant sur chaque support indépendamment(Figure 6.1) a donné les courbes ci-dessous où il doit être précisé qu'un rapport solide liquide (r) de 6g.l^{-1} a été adopté s'inspirant du travail de Yeddou Mezenner et *al.* (2012)[108].



(a)

(b)

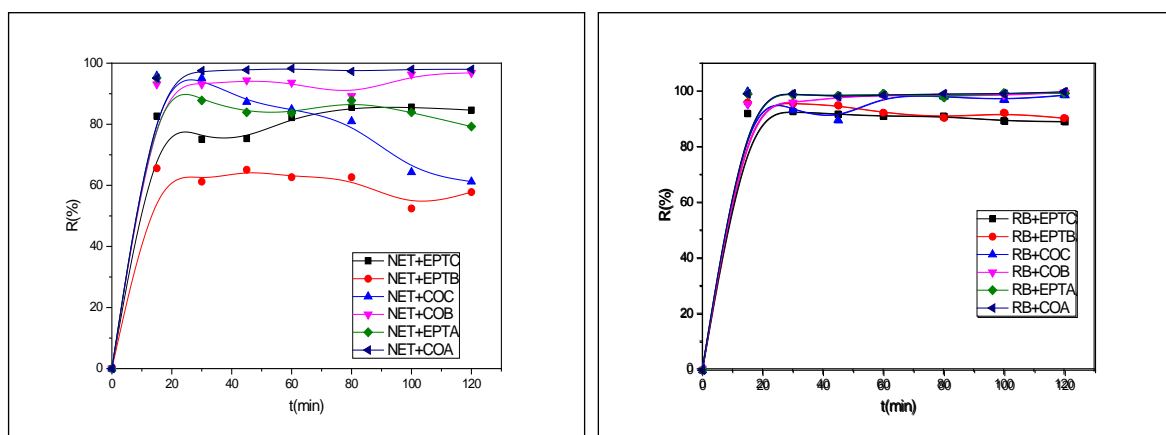
(a₁)(b₁)

Figure 6.1 L'affinité du NET et RB vis-à-vis de différents aspects des supports, Conditions : $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $V=500$ tpm, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d < 0.315\text{mm}$

D'après la Figure 6.1 il peut être remarqué que les deux colorants ont une bonne affinité vis-à-vis des coquilles d'œufs à l'état brut avec des rendements qui atteignent les 96.82 et 99.51% pour le NET et le RB, respectivement. Les rendements les plus faibles ont été enregistrés avec les EPTB et sont de 57.8 et 90.24%, pour le NET et le RB, respectivement.

L'activation chimique augmente légèrement la rétention du NET sur les coquilles d'œufs et les épluchures de pomme de terre brute, avec des rendements allant de 96.82

à 98% pour les COB et de 57.8 à 79.26% pour les EPTB. Malgré cette petite amélioration, le coût de l'activation ne justifie pas cet investissement.

La calcination et l'activation des épluchures des pommes de terre n'a pas un effet significatif sur la rétention du RB où les rendements sont presque similaires : 90.24% pour EPTB, 89.02% pour EPTC, et 99.02% pour les EPTA. Par contre pour le NET un écart significatif est noté dans les rendements d'élimination : 57.8% pour EPTB, 84.63% pour EPTC, et 79.26% pour les EPTA.

Le mélange de matériaux semble être une idée intéressante dans le domaine de l'adsorption car le résultat donne un adsorbant avec des propriétés améliorées dû à l'exploitation des avantages de chaque matériau dans le mélange .

Les épluchures de pomme de terre sont plus abondantes et moins utilisées que les coquilles d'œufs. Donc leur valorisation par enrichissement par un autre matériau induira de la valeur ajoutée.

En effet dans ce travail un enrichissement des épluchures de pomme de terre (support à faible capacité) par les coquilles d'œufs (support à capacité élevée) a été considéré afin d'aboutir un nouveau support hybride avec une capacité appréciable.

Pour cet objectif et afin d'avoir un matériau hybride plus performant des mélanges de coquilles d'œufs et d'épluchures de pommes de terre ,à différents ratios à savoir : 25,50, et 75% ont été préparés et testés avec les colorants considérés (NET et RB) mélangés afin d'avoir un matériau hybride plus performant. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 6.2. Concernant l'adsorption du NET et du RB (mélange) sur M(50%) et après chaque prélèvement, le pH (pH_f) a été mesuré à des temps bien définis de 15,45,80 et 120min, donnant des valeurs de 6.8,7.1,7.5 et 8.1, respectivement. Ces valeurs sont supérieures au pH_i de 6.4 et peuvent être justifiées par la nature du support voir chapitre(V).

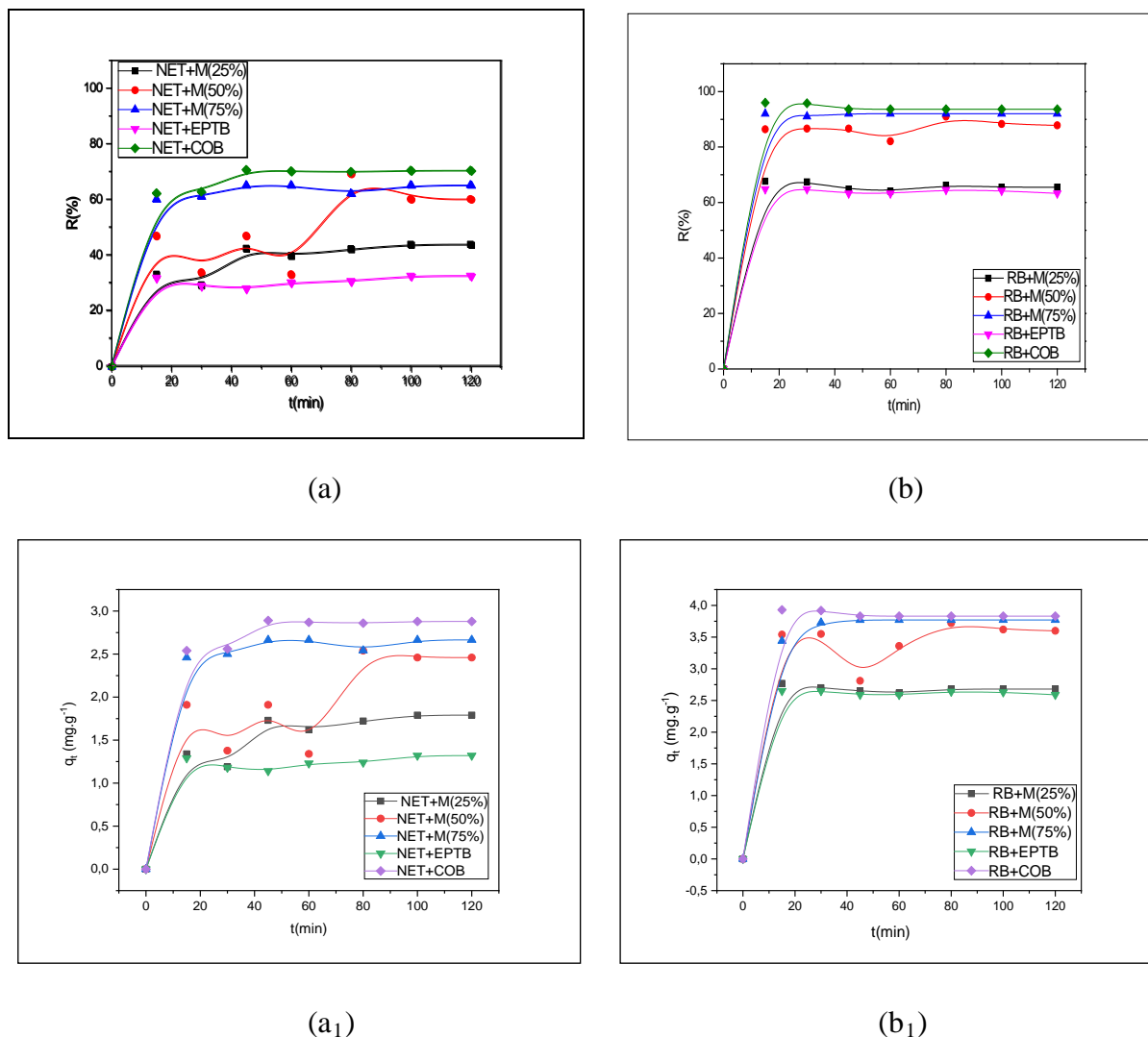


Figure 6.2 L'affinité du NET et RB mélangés vis-à-vis du support hybride à différents pourcentage .Conditions : $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $V=500$ tpm, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d<0.315\text{mm}$.

La figure 6.2 montre que l'utilisation d'un matériau hybride est assez intéressante. Le support hybride avec un ratio de 50/50 a clairement atteint la performance des COB pour les deux colorants. Il est aussi montré que l'adsorption sur l'EPTB est toujours la plus faible, mais au fur et à mesure qu'une quantité de COB est ajoutée progressivement au EPTB, le rendement d'adsorption augmente pour le NET de 35 à 63% et pour le RB de 60 à 90%.

Il est aussi remarqué pour les deux colorants que le support hybride mélangé avec un pourcentage M (50%) a atteint les performances des COB.

Dans ce qui suit le mélange M(50%) est considéré comme étant le mélange optimal .En conclusion l'ajout des COB à l'EPTB fait augmenter sa capacité d'adsorption et donc le valorise plus .

6.2 L'influence des différents paramètres physico-chimique

6.2.1 Le temps de contact

Le temps de contact est un paramètre nécessaire dans tout phénomène de transfert. L'étude de son influence a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbant depuis sa mise en agitation (batch) jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique. Les résultats sont montrés dans les figures 6.3:

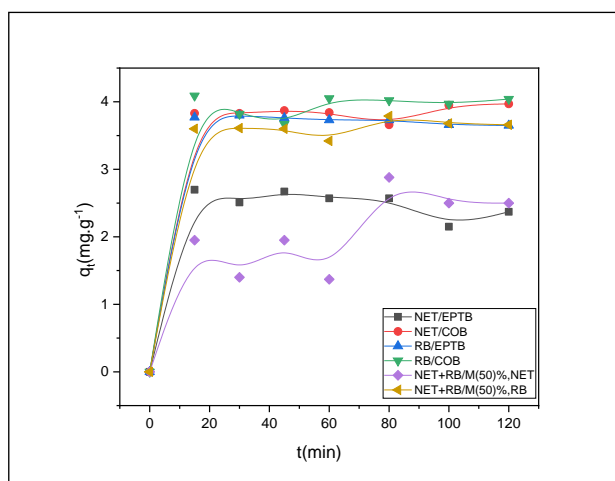


Figure 6.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption du NET et RB.

Conditions : $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $V=500\text{ tpm}$, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d<0.315\text{mm}$

La figure 6.3 représente la variation de la capacité d'adsorption $q(\text{mg/g})$ en fonction du temps de contact (t) où l'allure des courbes est similaire à celles de saturation. La capacité d'adsorption augmente au fur et à mesure qu'on avance dans le temps; le palier d'équilibre est marqué dès les premières 20min de contact sauf pour l'adsorption du NET dans le mélange de colorant NET+RB sur le support hybride M (50%), où l'équilibre est atteint après 80min de contact avec quelques fluctuations au niveau de la cinétique. L'équilibre prend beaucoup plus de temps pour s'établir dans ce dernier cas. Ce ralentissement est dû à la compétition ayant lieu dans le mélange entre les molécules du NET et du RB pour occuper les sites actifs vacants .

Initialement, le taux d'adsorption est assez élevé suite aux sites d'adsorption vacants-donc facilement accessibles aux molécules de colorants [109] en plus du fait que le gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-solide est assez élevé au début de la mise en contact des phases solides et liquides. Cependant, après la période initiale, les

espèces dissoutes migrent et diffusent lentement de la phase liquide vers la phase solide ce qui ralentit la rétention[35].

Les EPTB et le COB ont une bonne affinité pour le RB, la capacité maximale de rétention est de 3.65 et 4.04mg.g⁻¹pour les deux supports respectivement .Mais pour le NET les COB ont beaucoup plus d'affinité que les EPTB avec des capacités maximales de rétention de 3.97et 2.37 mg.g⁻¹pour les deux supports respectivement.

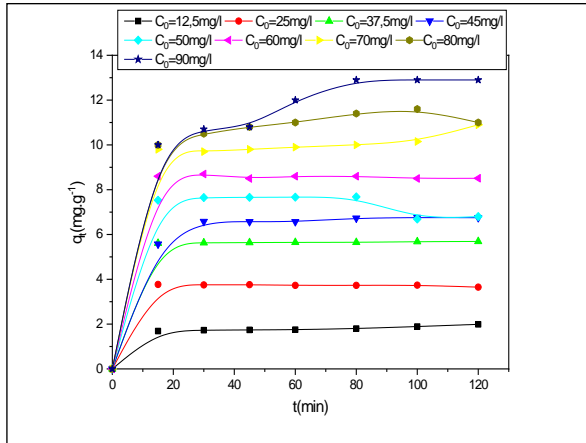
Le tableau6.1 montre la capacité d'élimination du NET et du RB pour certains temps de contact. Des valeurs très importantes ont été remarquées, montrant l'efficacité des matériaux utilisés.

Tableau 6.1 Capacité d'adsorption maximale q_m (mg.g⁻¹) pour chaque système.

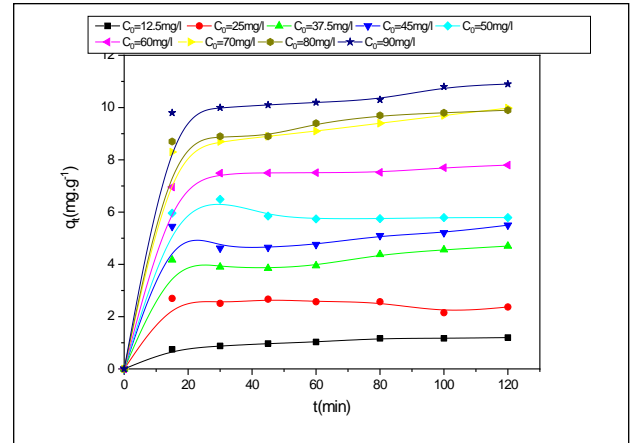
Système	q_m (mg.g ⁻¹)
NET/EPTB	2.37
NET/ COB	3.97
RB/EPTB	3.65
RB/COB	4.04
(NET+RB/M (50%)), NET	2.5
(NET+RB/M (50%)), RB	3.66

6.2.2 Effet de la concentration initiale

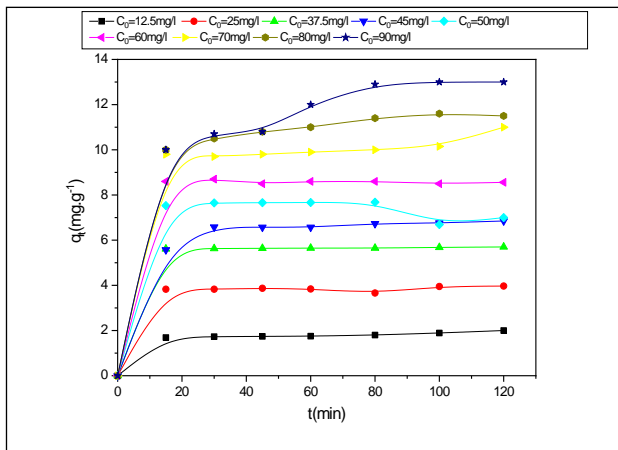
La concentration initiale du colorant a un effet important sur les quantités adsorbées sur les supports solides. Des valeurs de concentration de 12.5, 25, 37.5,45,50,60,70,80et 90 mg .L⁻¹ ont été considérées et les résultats sont montrés dans les figures suivantes:



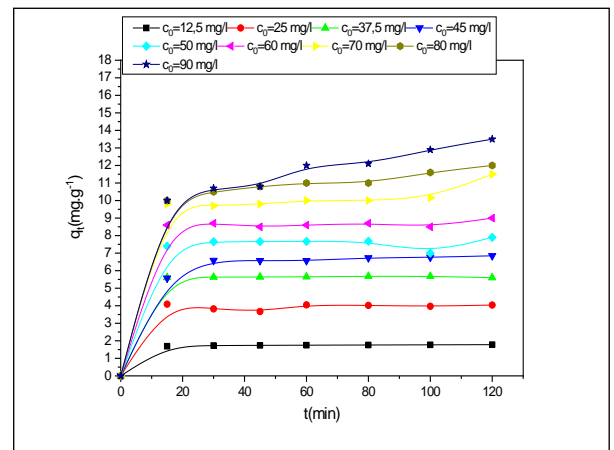
(a) NET/EPTB



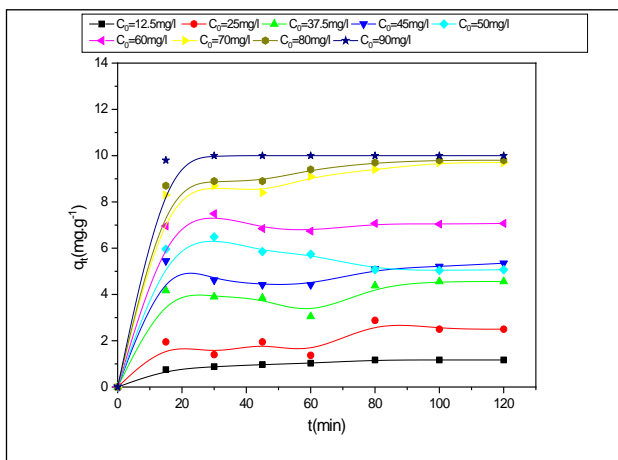
(b) NET/COB



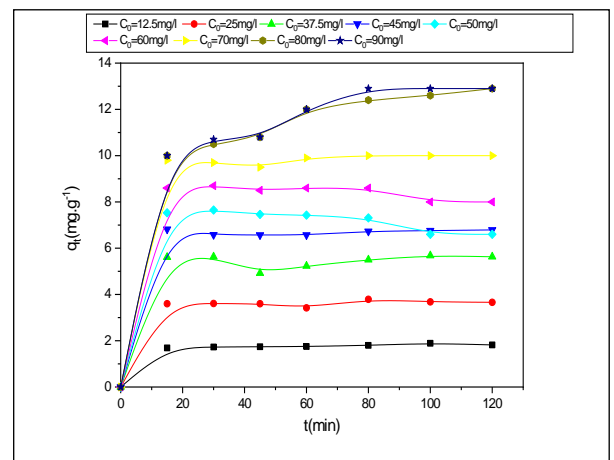
(c) RB/EPTB



(d) RB/COB



(e) (NET+RB/M (50%)), NET



(f) (NET+RB/M (50%)), RB

Figure 6.4. Effet de concentration initiale sur l'adsorption du NET et RB.
Conditions: $V=500$ tpm, $r = 6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d < 0.315\text{mm}$

Les courbes d'adsorption obtenues présentent une étape assez rapide de la variation de la capacité de rétention (en mg.g^{-1}) dans la région des faibles concentrations, suivie d'une variation lente dans la région des fortes concentrations. En effet avec le temps l'accessibilité aux sites actifs vacants devient assez difficile pour les molécules d'adsorbat[47]. Le tableau 6.2 donne la variation de la capacité de rétention à l'équilibre en fonction de la variation de la concentration initiale pour chaque système adsorbat-adsorbant.

Tableau 6.2 La capacité d'adsorption $q_e(\text{mg.g}^{-1})$ à l'équilibre en fonction de la concentration initiale.

Système	$C_0=12.5\text{mg.g}^{-1}$	$C_0=90\text{mg.g}^{-1}$
(a) NET/EPTB	1	11
(b) RB/EPTB	2	13.99
(c) NET/COB	1.99	13
(d) RB/COB	1.70	13.01
(e) (NET+RB/M(50%)), NET	1.37	10.9
(f) (NET+RB/M (50%)), RB	2.15	13.5

La variation de la quantité d'adsorbé maximale en fonction de la concentration initiale est illustrée dans la figure 6.5

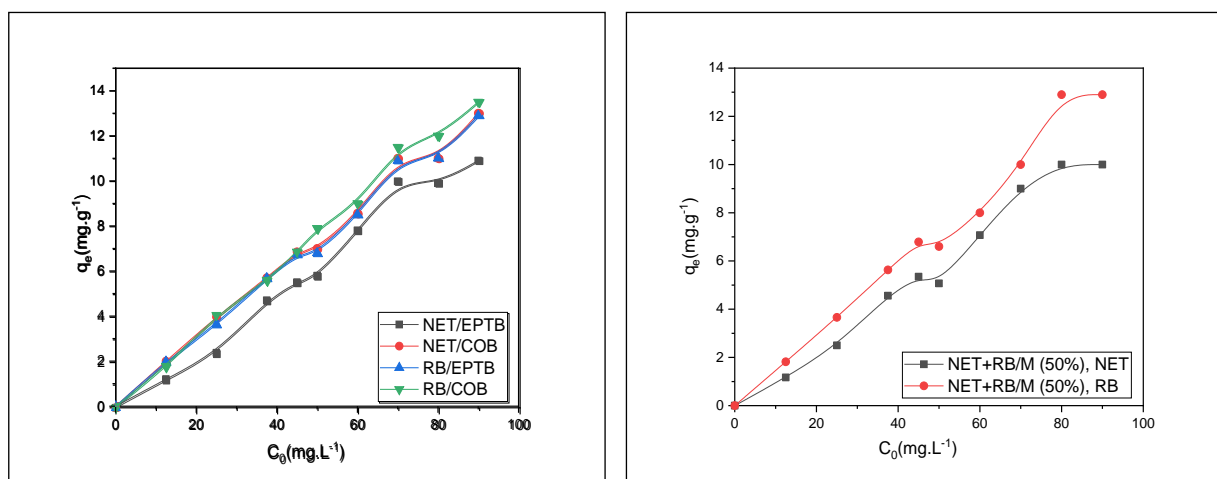


Figure 6.5 La variation de la capacité maximale en fonction de la concentration initiale.

Conditions: $V=500 \text{ tpm}$, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d < 0.315\text{mm}$

Les figures 6.5 montre qu'en variant la concentration initiale de 12.5 à 90mg.L^{-1} , la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente, pour les deux colorants. Ceci peut être expliqué par la grande disponibilité des molécules de colorants qui vont diffuser vers les

sites de l'adsorbant, engendrant une fixation importante. Les résultats confirment l'affinité du rose Bengale vis à vis des supports avec une rétention plus importante que celle du NET. Les résultats de l'étude de l'effet de ce paramètre vont servir comme moyen pour l'établissement des isothermes qui décrivent les équilibres.

6.2.3 Effet du pH

Le pH initial du colorant influence la capacité de rétention des supports solides, donc modifier le milieu d'étude avec un balayage du pH acide au pH basique s'avère très important du point de vue exploration et identification du mécanisme de rétention. Le pH du milieu a été ajusté avec l'acide chlorhydrique 0.1M et la soude caustique à 0.1M. Les résultats obtenus sont regroupés dans les figures suivantes

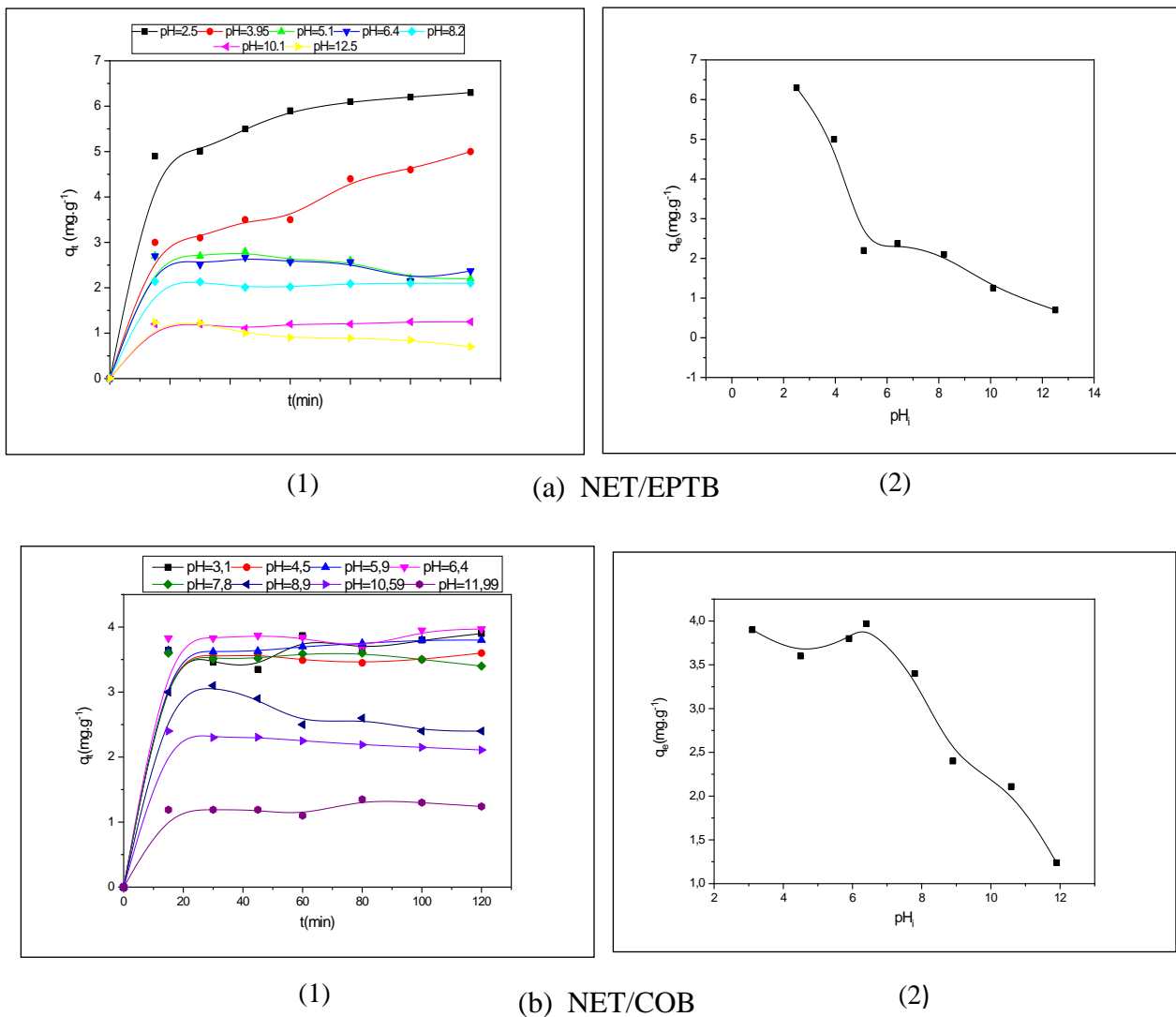
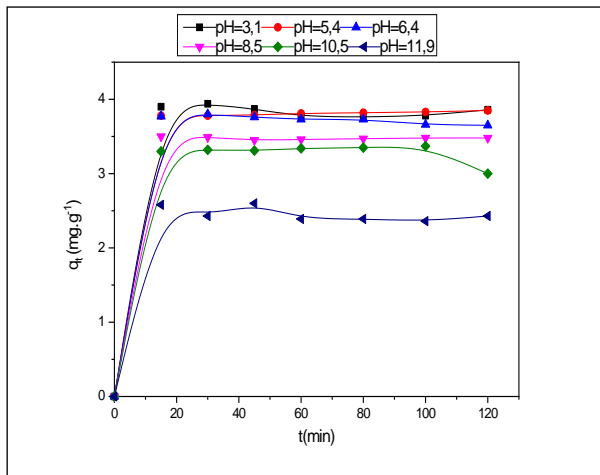
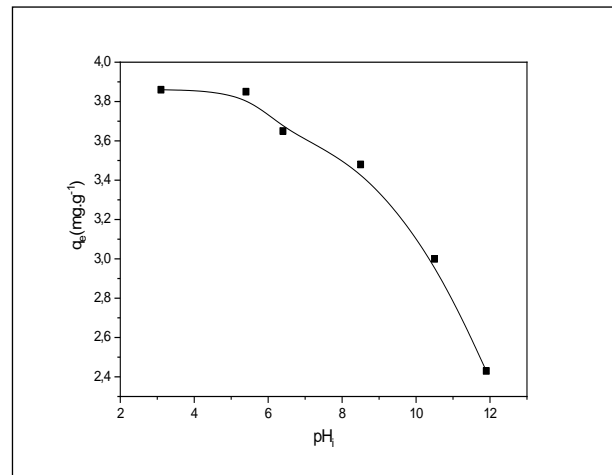


Figure 6.6 Variation de la capacité maximale d'adsorption en fonction du $pH_{initial}$.

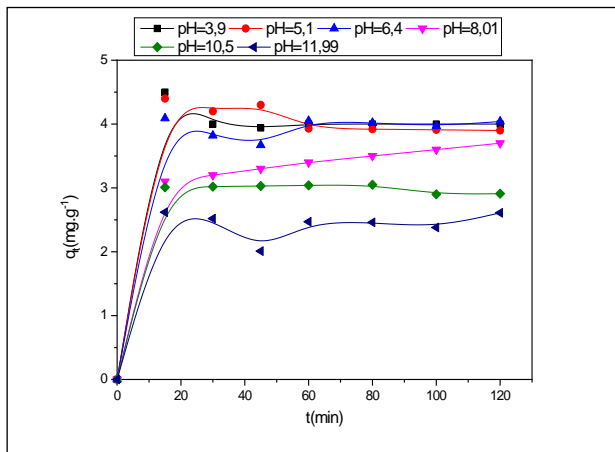
Conditions: $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $V=500\text{ tpm}$, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $d < 0.315\text{mm}$, pour les cas (a,b)



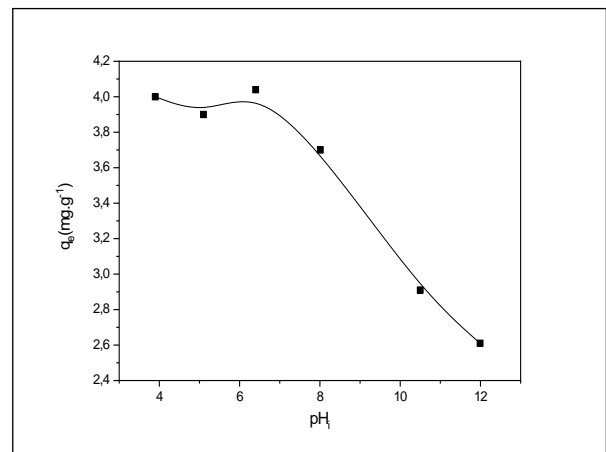
(1) (c) RB/EPTB



(2)

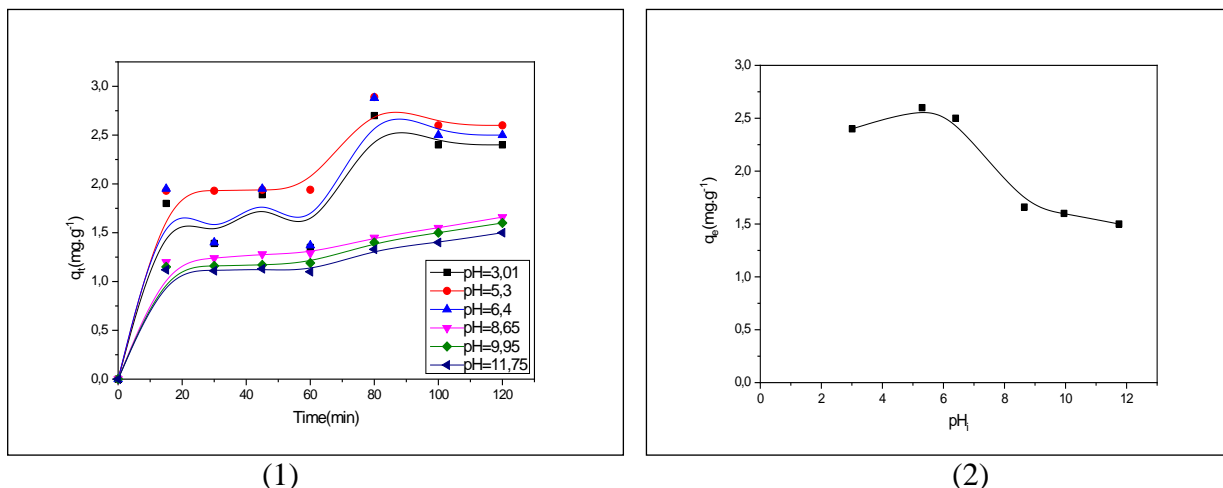


(1) (d) RB/COB

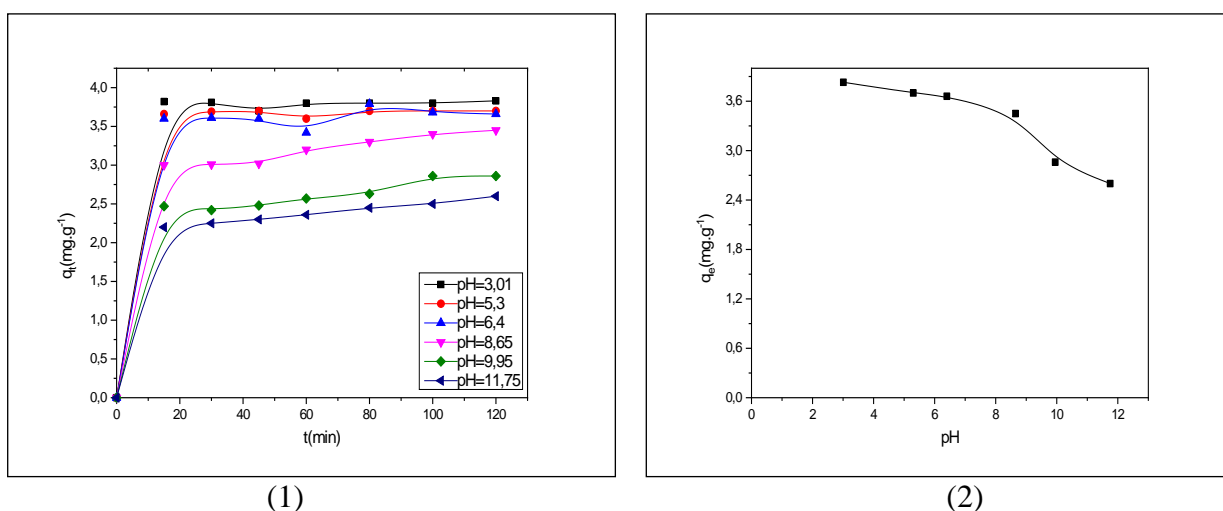


(2)

Figure 6.7 Variation de la capacité maximale d'adsorption en fonction du $pH_{initial}$.
 Conditions: $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $V=500\text{ tpm}$, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $d < 0.315\text{mm}$ pour les cas (c,d)



(e) (NET+RB/M (50%)), NET



(f) (NET+RB/M (50%)), RB

Figure 6.8 Variation de la capacité maximale d'adsorption en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$.

Conditions: $C_0=25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V=500\text{tpm}$, $r = 6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $d < 0.315\text{mm}$ pour les cas (e,f)

D'après les figures 6.6, 6.7 et 6.8, la capacité d'élimination à l'équilibre diminue avec le $\text{pH}_{\text{initial}}$, pour les deux colorants testés avec les différents supports.

Pour expliquer le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du polluant, il faut déterminer le point de charge zéro (pH_{PZC}), comme il a été mentionné dans le chapitre IV. Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle. Il est appliqué surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes de rétention, ce qui est le cas avec les biosorbants [110]. La charge globale de

la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pH sont supérieurs au pH_{PZC} [111,15]. Les valeurs des pH_{PZC} des épiluchures de pommes de terre, des coquilles d'œufs et du support hybride sont regroupées dans le tableau 6.3. Comme les deux colorants considérés à savoir: le NET et le RB, sont des colorants anioniques chargés négativement [111,15] (Figure 6.9) et pour les trois supports considérés : EPTB, COB et M(50%) le $\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 8.5$. Le schéma suivant montre tous les cas de figures.

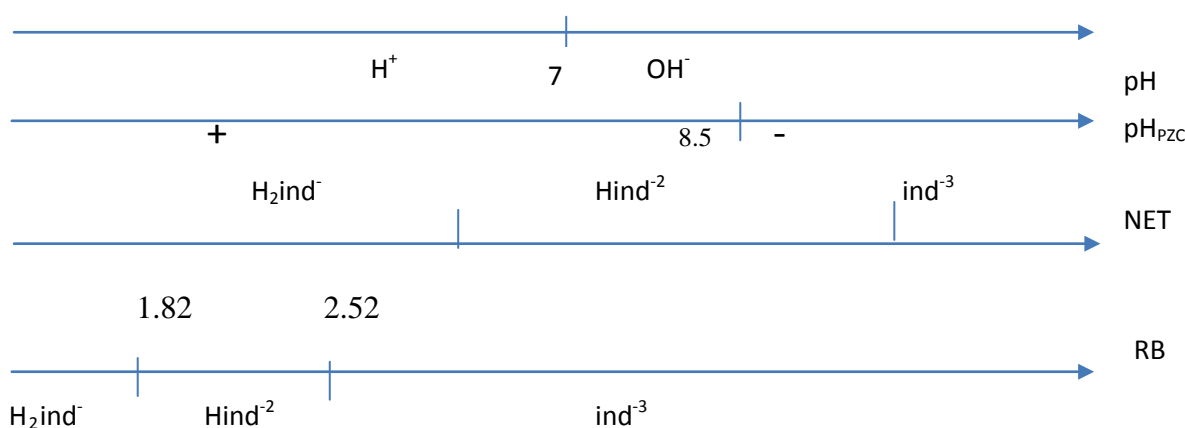


Figure 6.9 Distribution chimique des espèces du NET, RB, R. Claude [111]

Pour des pH très acides la rétention du NET et RB est importante sur les trois supports. Pour le NET, elle atteint son maximum pour des valeurs de 6.3, 3.9 et 2.6 mg.g^{-1} pour les EPTB, COB et M(50%) respectivement. Et pour le RB son maximum est de 3.86, 4.04 et 3.83 mg.g^{-1} pour les EPTB, COB et M(50%) respectivement. Aux faibles valeurs de pH la surface des trois adsorbants est chargée positivement et les deux colorants sont anioniques chargés négativement ce qui est en faveur d'une attraction électrostatique entre le solide et les molécules dissoutes des colorants, et une répulsion électrostatique entre le solide et les ions H^+ présents massivement en solution. Quand on augmente le pH, la charge des sites de surface du solide commencent à s'annuler, donc le nombre des sites chargés positivement est entrain de diminuer, ce qui provoque une compétition entre les ions H^+ et les molécules des colorants dissoutes qui demeurent chargées négativement. Ceci explique la chute du taux d'adsorption des colorants.

A pH compris entre 7 et 8.5, il y a des ions OH^- qui commencent à apparaître et qui entrent en compétition avec les molécules des colorants anioniques pour occuper les sites actifs sur

la surface du solide qui est toujours chargée positivement, diminuant ainsi le taux global d'adsorption.

Au-delà du pH_{PZC} la charge de surface des trois adsorbants est négative, et les ions OH^- sont présents d'une manière progressive en augmentant le pH ce qui induit une répulsion électrostatique entre les sites actifs du solide, les molécules des colorants négativement chargés et les ions OH^- présents en solution menant à une réduction de la capacité d'adsorption [35].

Aux pH très basiques l'adsorption est très faible mais elle n'est pas nulle. Le NET donne des capacités de rétention de 0.7, 1.24, et 1.5 $mg.g^{-1}$ pour les EPTB, COB et M(50%), respectivement. Et le RB donne des capacités de rétention de 2.43, 2.61, et 2.6 $mg.g^{-1}$ pour les EPTB, COB et M(50%) respectivement. Dans ce cas les phénomènes électrostatiques ne peuvent pas nous renseigner sur le mécanisme de rétention et donnent lieu aux phénomènes d'échange ioniques et de complexation [35],[47].

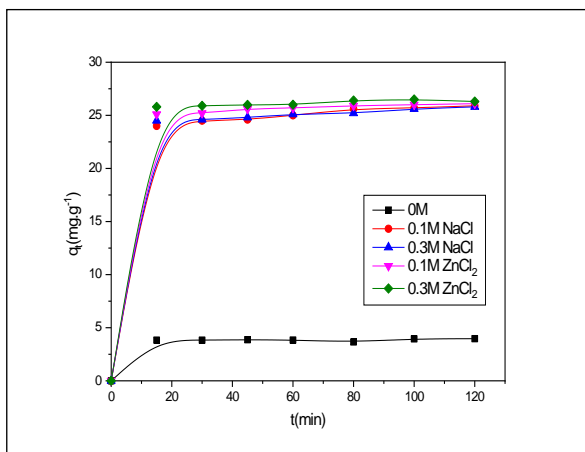
Tableau6.3 Les valeurs du pH_{PZC} pour chaque adsorbant.

adsorbant	pH_{PZC}
EPTB	8.06
EPTC	10.16
EPTA	7.56
COB	8.56
COC	8.61
COA	8.74
M(50%)	8.5

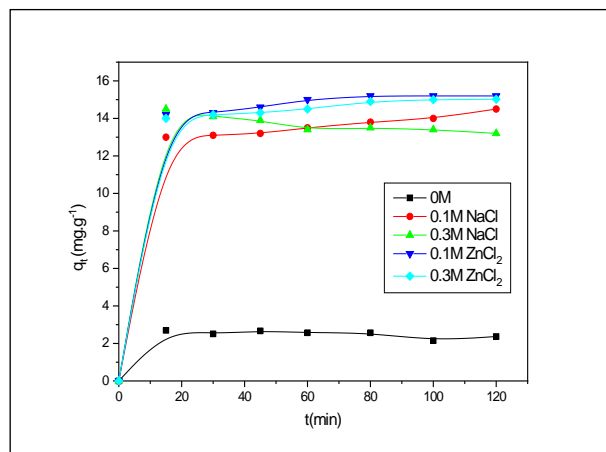
6.2.4 Effet de sel

Les eaux naturelles et usées contiennent des ions organiques et inorganiques avec des concentrations variables. L'étude de l'impact de la force ionique des sels sur la capacité d'adsorption des polluants organiques est importante vu que les eaux usées à traiter contiennent des quantités importantes de sels minéraux. Dans le présent travail l'effet de deux sels le NaCl et le $ZnCl_2$ sur la capacité d'adsorption des colorants par les EPTB et COB a été testée sous différentes concentrations initiales de ces deux derniers allant de 0.1 à 0.3 $mol.L^{-1}$.

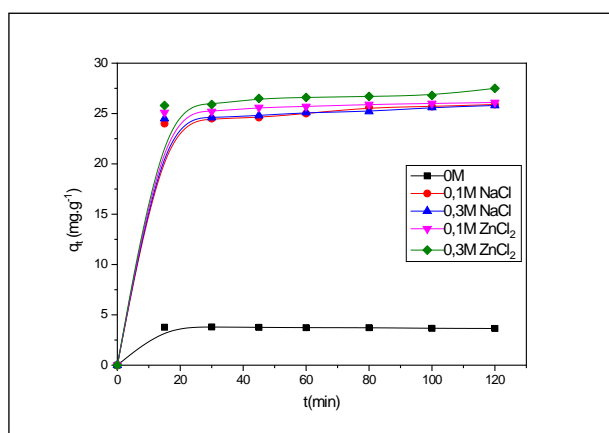
Les concentrations résiduelles sont analysées à des intervalles de temps réguliers pendant 120 minutes. En parallèle un essai référentiel, en absence de sel, a été réalisé afin d'évaluer la présence et l'absence des sels dans le milieu. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 6.10, 6.11.



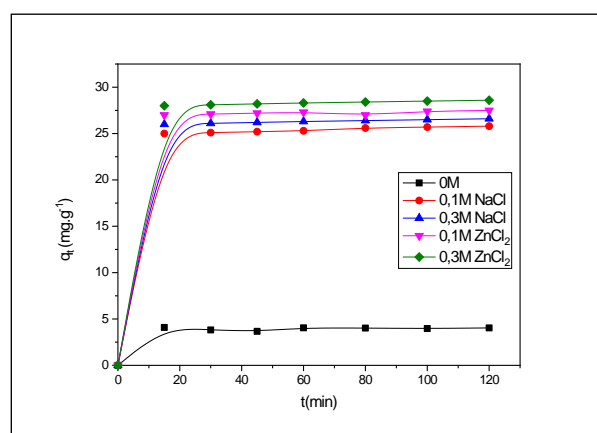
(a) (NET/EPTB)



(b) (NET/COB)

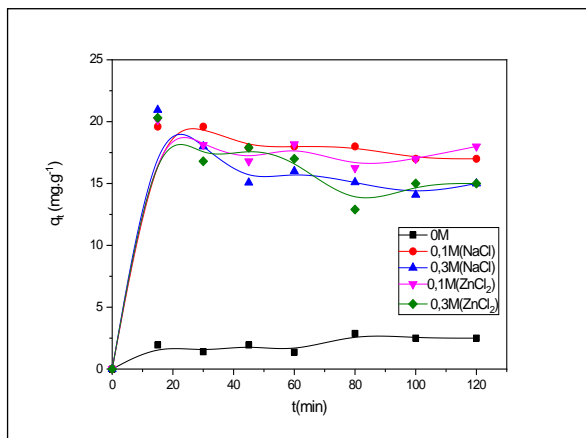


(c) (RB/EPTB)

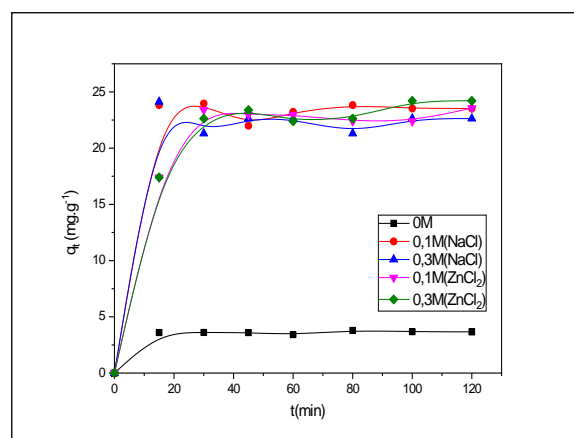


(d) (RB/COB)

Figure 6.10 Effet de sel sur l'adsorption du NET et RB Conditions: $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$,
 $V=500\text{ tpm}$, $r=6\text{g.L}^{-1}$, $T=20\pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,4$, $d<0.315\text{mm}$
 pour les cas (a,b,c,d)



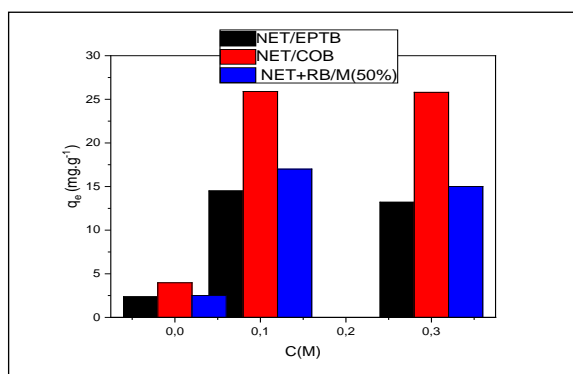
(e) (NET+RB/M (50%)), NET



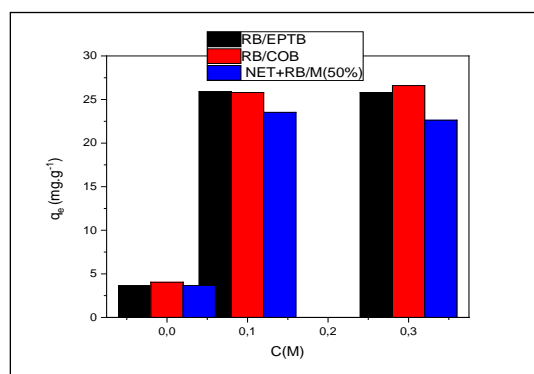
(f) (NET+RB/M (50%)), RB

Figure 6.11 Effet de sel sur l'adsorption du NET et RB Conditions: $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $V=500$ tpm, $r=6\text{g.L}^{-1}$, $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,4$, $d < 0.315\text{mm}$ pour les cas (e,f)

Les résultats de la figure 6.8 montrent que les deux sels NaCl ou ZnCl₂ favorisent très bien la décoloration du milieu aqueux. Ces résultats sont identiques à ceux trouvés par A. Aarfaneet *al.* (2014)[112]. La capacité de rétention du NET passe de 2.37 à 15.02 mg.g⁻¹ et de 3.97 à 26.3 mg.g⁻¹ en absence et en présence des ZnCl₂ à 0.3M pour les EPTB et les COB respectivement. Pour le RB la rétention passe de 3.65 à 25.8 mg.g⁻¹ et de 4.04 à 26.6 mg.g⁻¹ en absence et en présence de NaCl à 0.3M pour les EPTB et les COB, respectivement. La présence des sels fait augmenter la force ionique et la conductivité électrique, une adsorption élevée est probablement due au rapprochement-association des particules par la formation de nouveaux sites de surface où les molécules de l'adsorbat formant des agrégats sont piégées. De plus les sels eux-mêmes forment un écran qui bloque les interactions électrostatiques entre le colorant et le support ce qui induit une réduction de la capacité de rétention quand la concentration des sels augmente.



(a)



(b)

Figure 6.12 Variation de la capacité maximale d'adsorption en présence des sels

La figure 6. 12 montre clairement l'augmentation de la capacité d'adsorption en présence des sels. La valeur optimale de la concentration des sels est de 0.1M et au-delà de cette valeur la capacité de rétention est constante et est à son maximum.

Au vu de nos résultats, nous pouvons dire qu'en présence du Rose Bengale et le NET et lorsque les concentrations de $ZnCl_2$ et $NaCl$ dans la solution sont moins élevées et il y a une plus grande diffusion vers la surface des sites des biosorbants, d'où l'adsorption est plus importante. Pour les fortes concentrations en sels métalliques, il pourrait y avoir un encombrement stérique entre la matière organique et les sels métalliques (une répulsion électrostatique).

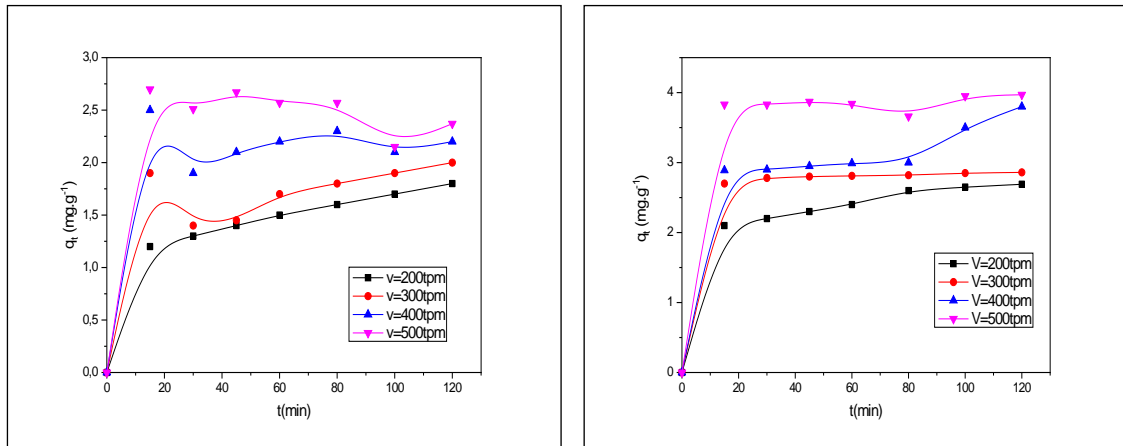
Les travaux réalisés par V. Delhumeau (2000)[113] confirment que la présence des sels métalliques modifie l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes :

- La compétition directe dans les sites de l'adsorbant.
- Le blocage physique qui empêche le composé de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure.

D'une manière générale, la biosorption des éléments organiques en présence des sels est un processus assez complexe qui met en jeu plusieurs mécanismes: la complexation, l'échange d'ions, l'adsorption-complexation à la surface des pores, la co-précipitation avec adsorption et formation de complexes avec les sites de surface de l'adsorbant (A.M.Sancha et *al.* (2000))[114]. Donc nous pouvons dire que le $ZnCl_2$ et $NaCl$ jouent un rôle promoteur au cours de l'élimination des colorants (RB et NET) et non pas un rôle inhibiteur tels que le cas pour les sulfates (Yahiaoui et *al.* (2015), S. Hamzaoui (2017))[115,116].

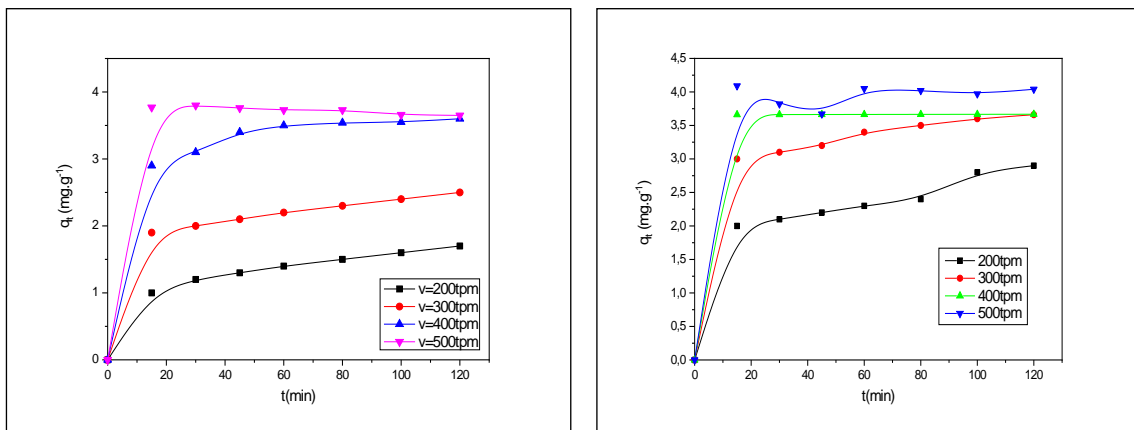
6.2.5 Effet de la vitesse d'agitation

L'agitation joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption car elle procure aux molécules une énergie cinétique leur permettant le transport et la diffusion. Les résultats de l'étude de l'influence de la vitesse d'agitation sur le pouvoir de sorption des différents supports, permis d'avoir les résultats montrés par les figures ci-dessous.



(a) (NET/EPTB)

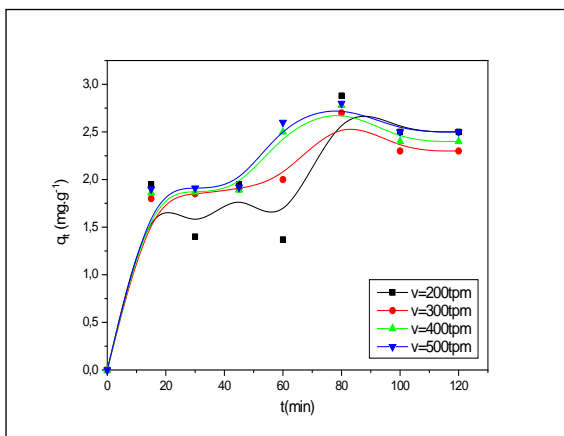
(b) (NET/COB)



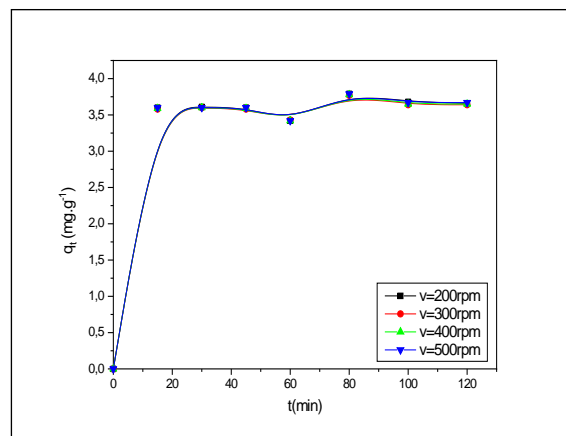
(c) (RB/EPTB)

(d) (RB/COB)

Figure6.13 Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du NET et RB. Conditions: $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d<0.315\text{mm}$ pour les cas (a, b, c, d)



(e) (NET+RB/M (50%)), NET



(f) (NET+RB/M (50%)), RB

Figure 6.14 Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du NET et RB

Conditions: $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d < 0.315\text{mm}$ pour les cas (e, f)

D'après ces courbes, la capacité de rétention des colorants augmente à chaque fois que la vitesse d'agitation augmente. Cette dernière procure aux particules une énergie cinétique importante favorisant la probabilité de rencontre, qui fait augmenter la surface de contact solide-liquide et diminuer l'épaisseur du film mince qui entoure les particules d'adsorbant et donc réduit la résistance de transfert à l'intérieur de ce film [117]. Le tableau 6.4 donne un exemple de la variation du taux de décoloration du RB sur le COB pour différentes vitesses d'agitation. Il confirme encore une fois les constatations faites précédemment.

Tableau 6.4 Variation de la capacité d'adsorption $q(\text{mg.g}^{-1})$ en fonction de la vitesse d'agitation

temps (min)	200tpm	300tpm	400tpm	500tpm
20min	2	3	3.661	4.09
30min	2.1	3.1	3.662	3.82
120min	2.5	3.66	3.6	4.04

Ces remarques ne sont pas valables pour l'élimination du RB par le M (50%) en présence du NET (Figure 6.14(f)) où la vitesse d'agitation n'a pas d'effet sur le processus. Ceci peut être lié à son pouvoir d'adsorption très élevé dès les premières minutes de contact. Les allures obtenues sur cette figure sont presque superposées et ces résultats sont en accord

avec de K.Bellir ,2013 [53]. Aussi la diffusion externe a un effet important. La vitesse d'agitation ne peut pas augmenter indéfiniment pour éviter de causer une attrition au niveau des particules d'adsorbant. Il est essentiel de pouvoir assurer une vitesse acceptable de telle manière à homogénéiser la solution et faciliter le transfert de masse de la phase liquide vers la surface des particules solides[117].

6.3 Etude de la cinétique de rétention

Pour déterminer la nature de la cinétique d'adsorption des systèmes étudiés, des modèles cinétiques ont été utilisés: cinétique du pseudo premier ordre, cinétique du pseudo deuxième ordre, le modèle de Freundlich modifié, le modèle d'Elovich et le modèle de Weber et Morris:

6.3.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Cette relation peut décrire la cinétique de sorption dans un système liquide solide et est exprimée comme suit [118]:

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

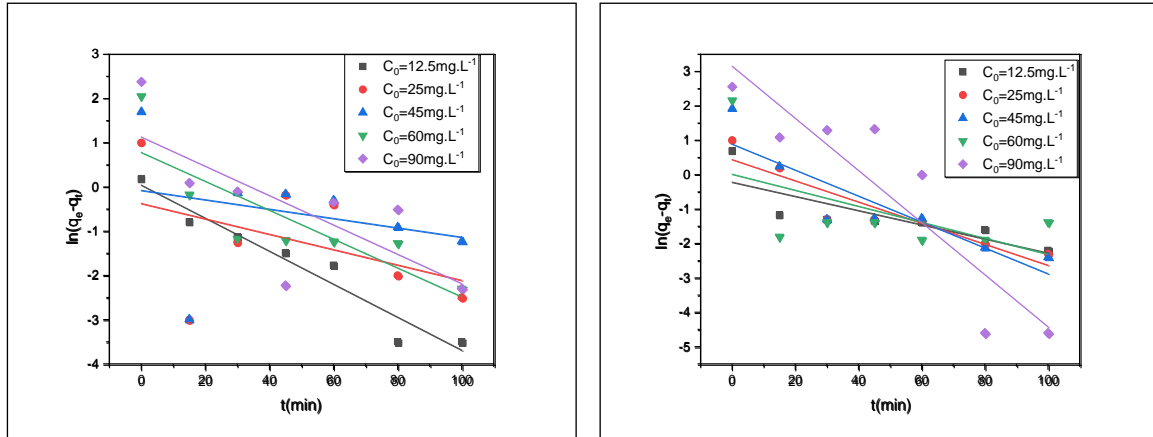
(6.1)

K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}), q_t et q_e les capacités d'adsorption au temps t (min) et à l'équilibre, respectivement (mg.g^{-1}). Après intégration et application des conditions initiales, l'équation (6.1), devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (6.2)$$

La formule (6.2) est la loi cherchée, avec une droite de pente ($-K_1$) et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln(q_e)$;

Le calage des résultats expérimentaux obtenus sur ce modèle est représenté sur la figure 6.15.



(a) (NET+RB/M (50%)),NET

(b) (NET+RB/M (50%)),RB

Figure 6.15Modèle cinétique du pseudo1^{er} ordre de l’adsorption du RB et le NET

6.3.2 Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre

Le modèle du pseudo second ordre repose sur la fixation rapide du soluté sur les sites les plus réactifs (fixation lente sur les sites énergétiquement faibles). Le modèle du pseudo-second ordre est efficace pour décrire les phénomènes d’adsorption de type chimisorption et il est exprimé selon l’équation suivante[118]:

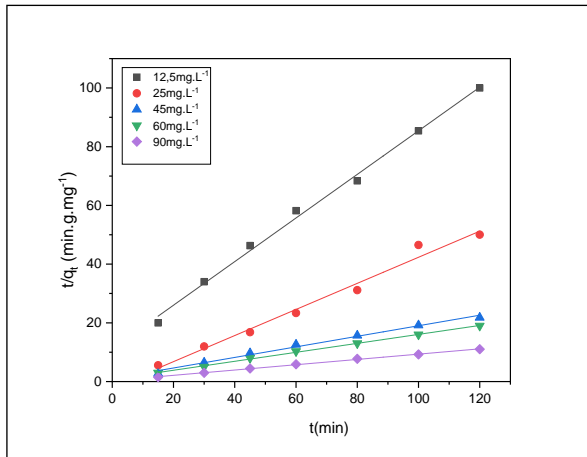
$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_{e2} - q_t)^2 \tag{6.3}$$

Où K_2 représente la constante de vitesse d' une cinétique d’adsorption du 2^{ème} ordre ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$).

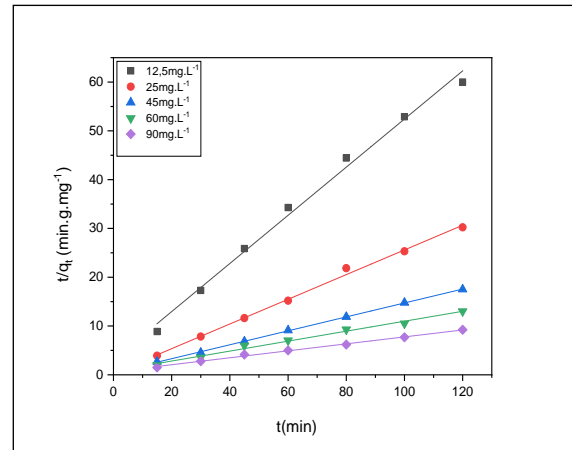
L’intégration de l’équation (6.3) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \tag{6.4}$$

Les valeurs de q_{e2} et K_2 peuvent être déduites de la pente et de l’ordonnée à l’origine de la droite représentative de l’équation (6.4) en portant t/q_t en fonction du temps t .



(a) (NET+RB/M (50%)),NET



(b) (NET+RB/M (50%)),RB

Figure 6.16 Modèle cinétique du pseudo 2^{er} ordre de l'adsorption du RB et le NET

Les valeurs des constantes de vitesse (K_i) et des coefficients de corrélation (R^2), obtenues à l'aide des modèles cinétiques du pseudo-premier-ordre et du pseudo-deuxième ordre sont listés sur les tableaux si dessous:

Tableau 6.5 Constantes cinétiques des modèles de pseudo premier ordre et de pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du NET et RB

NET+RB/M(50%),NET		Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
C_0 (mg.L ⁻¹)	q_{exp} (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_{e2} (mg.g ⁻¹)	R^2
12.5	1.17	0.033	2.0137	0.3713	0.051	1.3333	0.9956
25	2.5	0.015	0.5	0.2164	0.025	3.00	0.9250
45	5.35	0.001	1.0565	0.1785	0.017	5.8823	0.9621
60	7.07	0.0328	0.8436	0.4213	0.3923	7.1428	0.9985
90	10	0.0137	1.03045	0.0565	0.33	10	1
NET+RB/M(50%),RB		Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
C_0 (mg.L ⁻¹)		K_1 (min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_{e2} (mg.g ⁻¹)	R^2
12.5	1.82	0.0375	0.5433	0.7821	0.1736	2	0.9980
25	3.66	0.047	0.61	0.5680	0.018	3.71	0.9972
45	6.79	0.03	0.7710	0.5446	0.1153	7.14	0.9994
60	8	0.01	0.9900	0.3346	0.04	7.69	0.9980
90	12.9	-0.008	2.9445	0.0448	0.00813	14.2	0.9960

D'après les résultats du tableau ci-dessus, l'adsorption du NET et du RB sur M(50%) obéit à une cinétique du pseudo deuxième ordre ;,

-Le R^2 du modèle de pseudo deuxième ordre varie entre 0.92 et 1 ce qui confirme l'adéquation du modèle pour l'adsorption du NET et RB sur le support hybride M(50%).

-Le K_2 diminue le long de la variation de la concentration pour les deux colorants ce qui est en accord avec une cinétique à saturation.

- Les valeurs des capacités d'adsorption maximales expérimentales et celles issues du modèle du pseudo deuxième ordre sont assez proches:

Pour le NET : $q_{e,exp} = 2.5 \text{ mg.g}^{-1} \approx q_{e,theo} 3 \text{ mg.g}^{-1}$

Pour le RB : $q_{e,exp} = 3.66 \text{ mg.g}^{-1} \approx q_{e,theo} 3.71 \text{ mg.g}^{-1}$

-Temps de demi-vie

Le temps de demi-vie est l'une des caractéristiques cinétiques des processus réactionnels. En adsorption, ce temps correspond à la fixation sur la surface de la moitié de la concentration initiale en adsorbat. A partir de l'équation de la cinétique de pseudo deuxième ordre définie par Linda B.L. Lim et al (2017) [90], ce temps t peut être exprimé comme suit:

$$t_{0.5} = \frac{\left[\frac{q_t}{(q_{e2} - q_t)} \right]}{k_2 q_e} \quad (6.5)$$

a $t=t_{0.5}$, $q_t=q_e/2$ donc la relation (6.5) devient:

$$t_{0.5} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (6.6)$$

Tableau 6.6 Temps de demi vie $t_{0.5}$ (min) du NET et RB sur le support hybride M(50%).

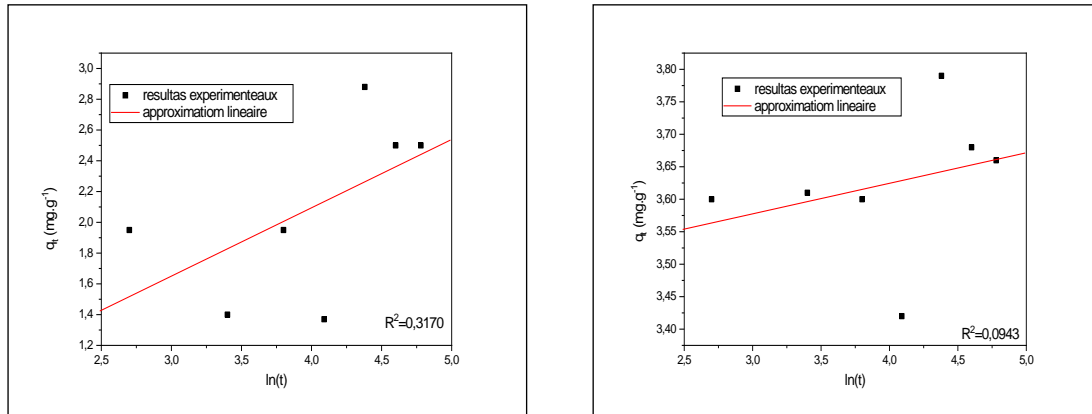
	C_0 (mg.L ⁻¹)	25	45	90
NET+RB/M(50%), NET	$t_{0.5}$ (min)	13.33	11.11	0.3
NET+RB/M(50%), RB	$t_{0.5}$ (min)	16.66	1.2820	10

6.3.3 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich basée sur l'équilibre d'adsorption est exprimée par:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (6.7)$$

Avec: q_t la capacité d'adsorption en fonction du temps (mg.g⁻¹), t le temps (min), α : le taux d'adsorption initiale en (mg.g⁻¹.min⁻¹) et β la constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption (g.mg⁻¹)[119].



(a) (NET+RB/M (50%)),NET

(b) (NET+RB/M (50%)),RB

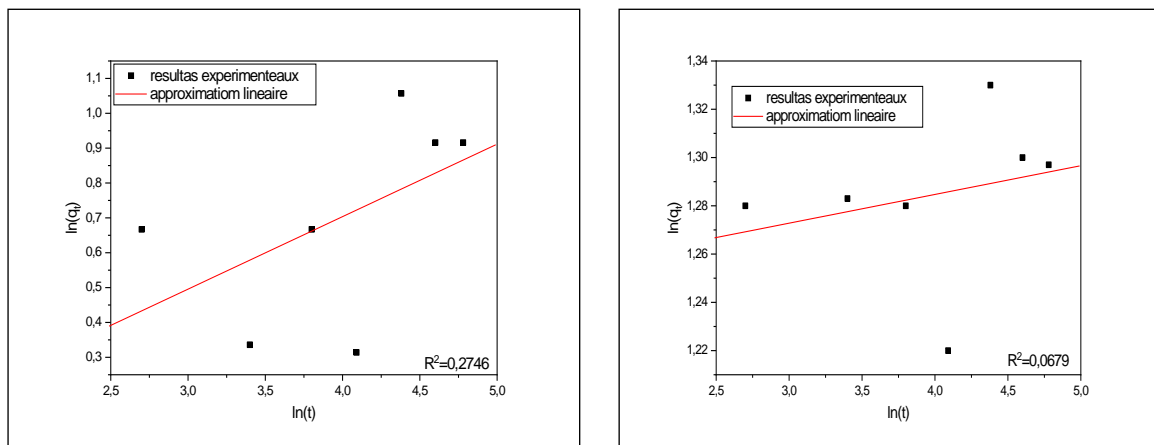
Figure6.17 Représentation graphique du modèle d'Elovich

6.3.4 Modèle de Freundlich modifié [120]

L'équation de ce modèle est exprimée par:

$$\ln q_t = \ln(K_f C_0) + \frac{1}{M} \ln t \tag{6.8}$$

Avec q_t la capacité d'adsorption en fonction du temps ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), t le temps (min), $K_f(\text{min}^{-1})$ constante de vitesse de Freundlich, $1/M$ est une constante, C_0 la concentration initial du colorant($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)



(a) (NET+RB/M (50%)),NET

(b) (NET+RB/M (50%)),RB

Figure6.18 Représentation graphique du modèle de Freundlich modifié.

Les valeurs des constantes obtenues à l'aide des modèles cinétiques d'Elovich, Freundlich modifié sont listés sur les tableaux.

Tableau 6.7 Paramètres caractérisant les modèles d'Elovich et de Freundlich modifié.

Système	Paramètres du modèle d'Elovich			Paramètres du modèle de Freundlich modifié		
	β (g.mg ⁻¹)	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	K _f (min ⁻¹)	M	R ²
NET+RB/M(50%), NET	2.26	0.89	0.3170	0.0358	5	0.2746
NET+RB/M(50%), RB	25	3.2.10 ⁻³²	0.0943	0.136	100	0.0679

D'après les résultats du tableau ci-dessus il est clair que ces deux modèles ne représentent pas la cinétique du NET et RB sur le support hybride M(50%), les coefficients de corrélation respectives sont assez loin de l'unité.

6.3.5 Détermination des étapes limitantes

a. Modèle de Weber et Morris

Le modèle de Weber et Morris permet la détermination de la vitesse de diffusion dans les pores en utilisant l'équation suivante:

$$q_t = K_{in} t^{0.5} + C_{in} \quad (6.9)$$

Le tracé de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée donne une droite passant par l'origine, donc la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante du processus de sorption.

q_t : quantité sorbée au temps t (mg.g⁻¹),

t : temps (min),

c_{in} : ordonnée à l'origine (mg.g⁻¹), c'est l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de c donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante.

K_{in} : constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg.g⁻¹.min^{-0.5})

Si $q_t = f(t^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine, la pente de cette droite sera égale à K_{in} et c_{in} sera égale à zéro[121].

Ce modèle est appliqué au processus de sorption du mélange de colorants (NET,RB) sur le support M(50%).

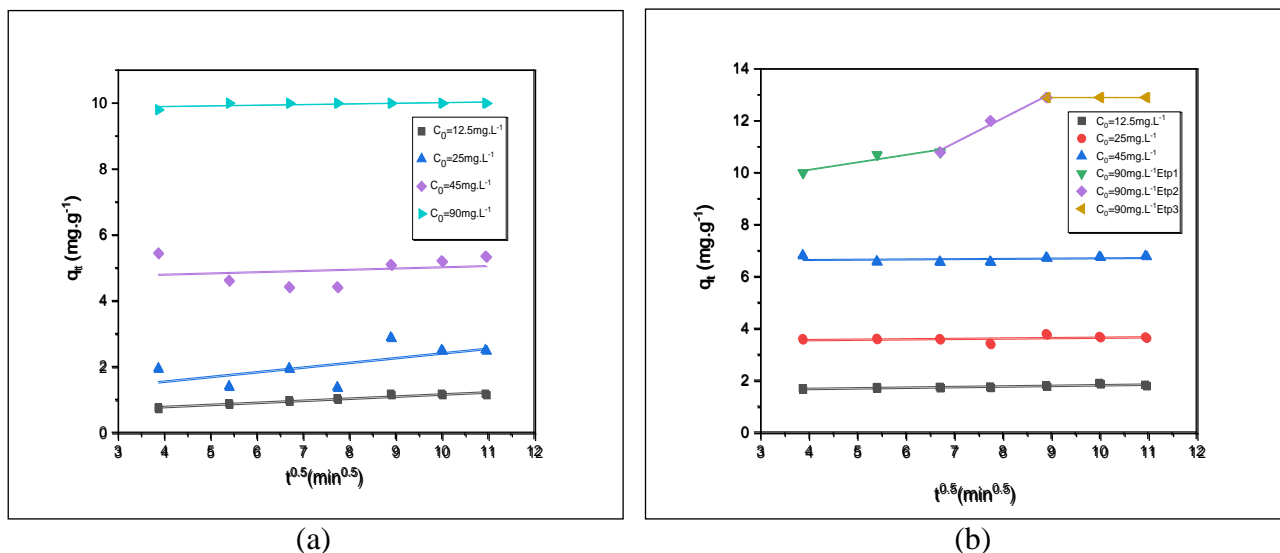


Figure 6.19 Représentation graphique du modèle de Weber et Morris: (a) NET, (b) RB

La figure 6.19 (a) et (b) montrent que les représentations de q_t en fonction de la racine carrée du temps (t) pour différentes concentrations testées ne passent pas par l'origine, indiquant que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus de sorption mais n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption. Il semble que d'autres mécanismes interviennent pour toutes les concentrations et pour les deux colorants NET et RB.

Pour la concentration de 90 mg.L^{-1} , on observe l'existence d'une région linéaire au début qui représente une sorption rapide à la surface externe suivie d'une région de sorption progressive, représentant la diffusion dans les pores (diffusion intraparticulaire) et enfin une dernière étape qui représente l'équilibre où la diffusion intraparticulaire commence à ralentir en raison de la faible concentration du soluté en solution et qui indique que la diffusion intraparticulaire est de moins en moins impliquée dans le processus de sorption. Les tableaux 6.8 et 6.9 montrent que la valeur de c_{in} augmente lorsque la concentration augmente indiquant l'implication progressive de la couche limite [121].

En conclusion le phénomène de sorption du NET et du RB sur le sorbant hybride est contrôlé par un ensemble de processus de diffusion et donc un intervalle d'étude plus large dans les basses et hautes concentration renseignera mieux sur les différents mécanismes mis en jeu.

Tableau 6.8 Paramètres caractérisant le modèle de Weber et Morris pour le NET

$C_0(\text{mg.L}^{-1})$	12.5	25	45	90
$K_{in} (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5})$	0.063	0.14	0.037	0.019
$C_{in}(\text{mg.g}^{-1})$	0.53	0.98	4.65	9.82
R^2	0.9411	0.3903	0.0455	0.4363

Tableau 6.9 Paramètres caractérisant le modèle de Weber et Morris pour le RB

$C_0(\text{mg.L}^{-1})$	12.5	25	45
$K_{in} (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5})$	0.023	0.015	0.010
$C_{in}(\text{mg.g}^{-1})$	1.593	3.505	6.607
R^2	0.7916	0.1192	0.0574

Tableau 6.10 Paramètres caractérisant le modèle de Weber et Morris pour le RB($C_0=90 \text{ mg.L}^{-1}$)

$C_0(\text{mg.L}^{-1})$	90(Etp1)	90(Etp2)	90(Etp3)
$K_{in} (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5})$	0.287	0.951	-1.534
$C_{in}(\text{mg.g}^{-1})$	8.967	4.500	12.90
R^2	0.8747	0.9871	-

b. Modèle de Boyd

Si le tracé de B_t en fonction du temps (ayant comme pente B) est une droite qui passe par l'origine, l'adsorption se fait par la diffusion intraparticulaire (elle est limitée par le transport extra particulaire)[121].

$$F = 1 - \frac{6}{\Pi^2} \exp(-B_t) \quad (6.10)$$

$$B_t = -0,4977 \cdot \ln(1-F) \quad (6.11)$$

$$F = q/q_e \quad (6.12)$$

q : quantité adsorbée à l'instant t (mg.g^{-1}),

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

B : fonction mathématique de F .

Nous allons appliquer ce model sur le processus de sorption du mélange de colorants (NET,RB) sur le support hybride M(50%).

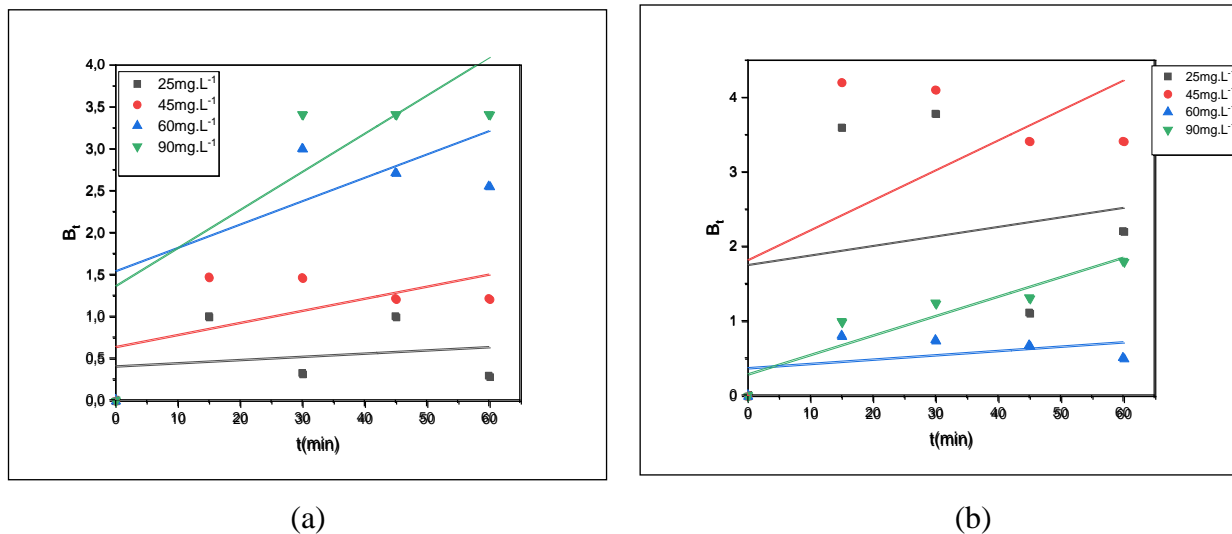
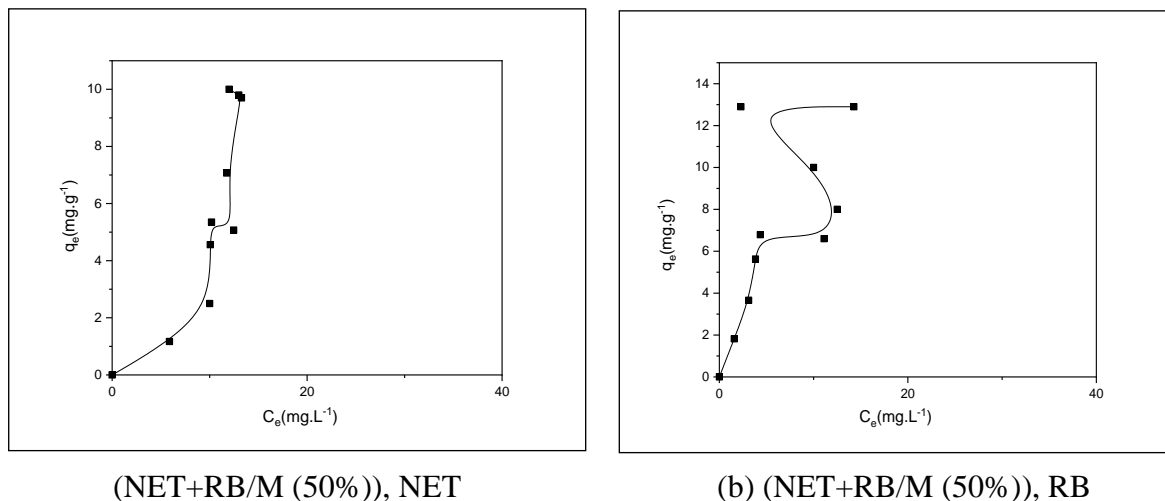


Figure 6.20 Représentation graphique du modèle de Boyd: (a) NET, (b) RB

Selon la figure 6.20 pour différentes concentrations testées, les représentations ne passent pas par l'origine, indiquant que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus de sorption mais n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption. Il semble que d'autres mécanismes interviennent pour toutes les concentrations et pour les deux colorants NET et RB.

6.4 Isothermes d'adsorption

De par l'importance des isothermes concernant la capacité d'adsorption maximale d'un adsorbant et aussi la conception de nouveaux adsorbants, leur détermination est donc nécessaire afin d'adapter un modèle adéquat pour le système considéré, pouvant reproduire avec précision les résultats expérimentaux obtenus. Différents modèles tels que celui de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R), Elovich et BET ont été testés en portant les valeurs expérimentales sur leurs expressions mathématiques pour obtenir les valeurs des différents coefficients respectifs.



(NET+RB/M (50%)), NET (b) (NET+RB/M (50%)), RB
Figure 6.21 Les isothermes d'adsorption du NET et RB sur M(50%)

D'après ces courbes, on remarque une augmentation de la quantité adsorbée en fonction de l'augmentation de la concentration initiale.

6.4.1 Isotherme Langmuir

L'isotherme de Langmuir proposée en 1918 se base sur les hypothèses suivantes [122]:

- Les molécules sont adsorbées sur un nombre fini de sites bien spécifique .
- Chaque site adsorbe qu'une seule molécule (monocouche).
- L'équivalence d'énergie dans tous les sites .
- Absence d'interaction entre les sites proches et voisins

Les types de l'isotherme de Langmuir sont représentées sur le tableau 6.11.

Tableau 6.11 Les différents types de l'isotherme de Langmuir, Sehili et al.[122]

Type	Equation	Forme linéaire	Représentation graphique
Type1	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
Type2	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e
Type3	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e}$	$q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	q_e vs $\frac{q_e}{C_e}$
Type4	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e}$	$\frac{q_e}{C_e} = -bq_e + bq_m$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs q_e
Type5	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e}$	$\frac{1}{C_e} = bq_m \frac{1}{q_e} - b$	$\frac{1}{C_e}$ vs $\frac{1}{q_e}$

Avec :

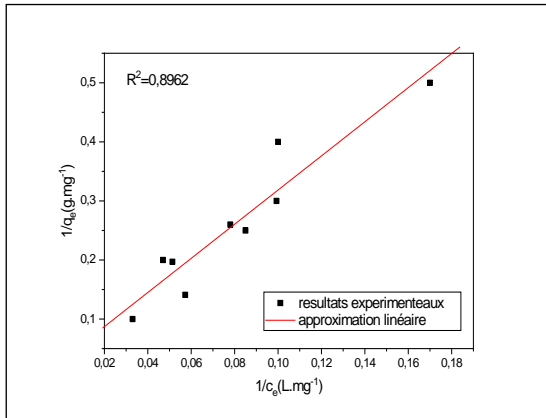
q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}).

C_e : Concentration à l'équilibre de cette substance en solution (mg.L^{-1}).

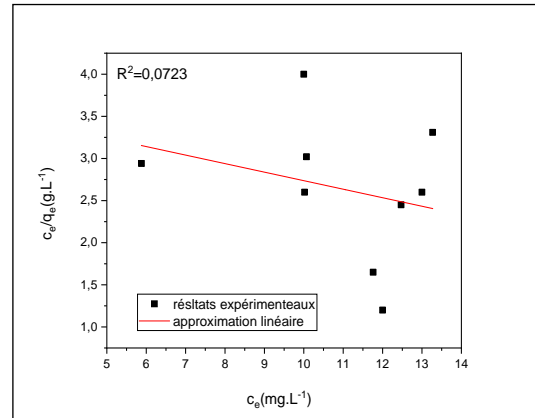
q_m : Capacité d'adsorption à la saturation (caractérisation de la formation de la monocouche).

b : Constante de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (L.mg^{-1}).

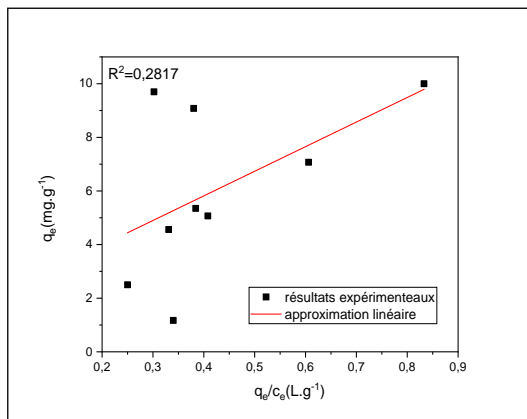
Les résultats du calage des résultats expérimentaux sur ce modèle sont représentés sur les figures si dessous:



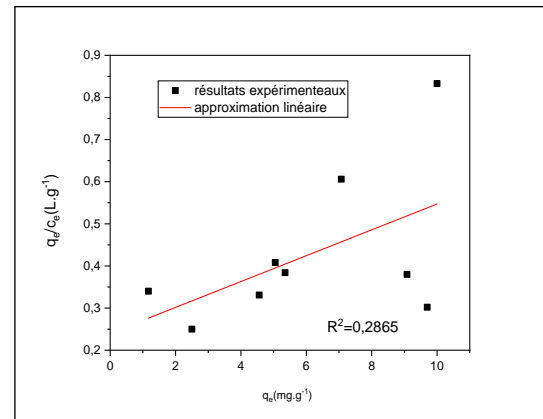
Langmuir 1



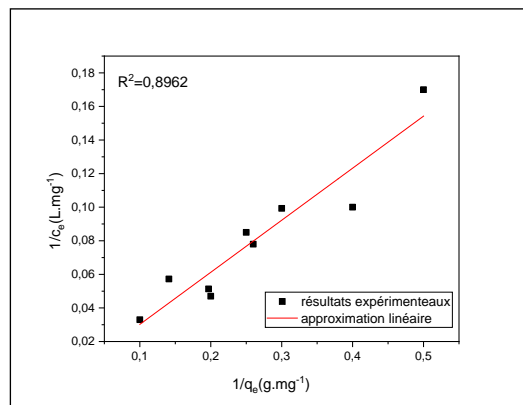
Langmuir 2



Langmuir 3



Langmuir 4



Langmuir 5

Figure 6.22 Les isothermes de Langmuir du NET sur le support hybride M (50%)

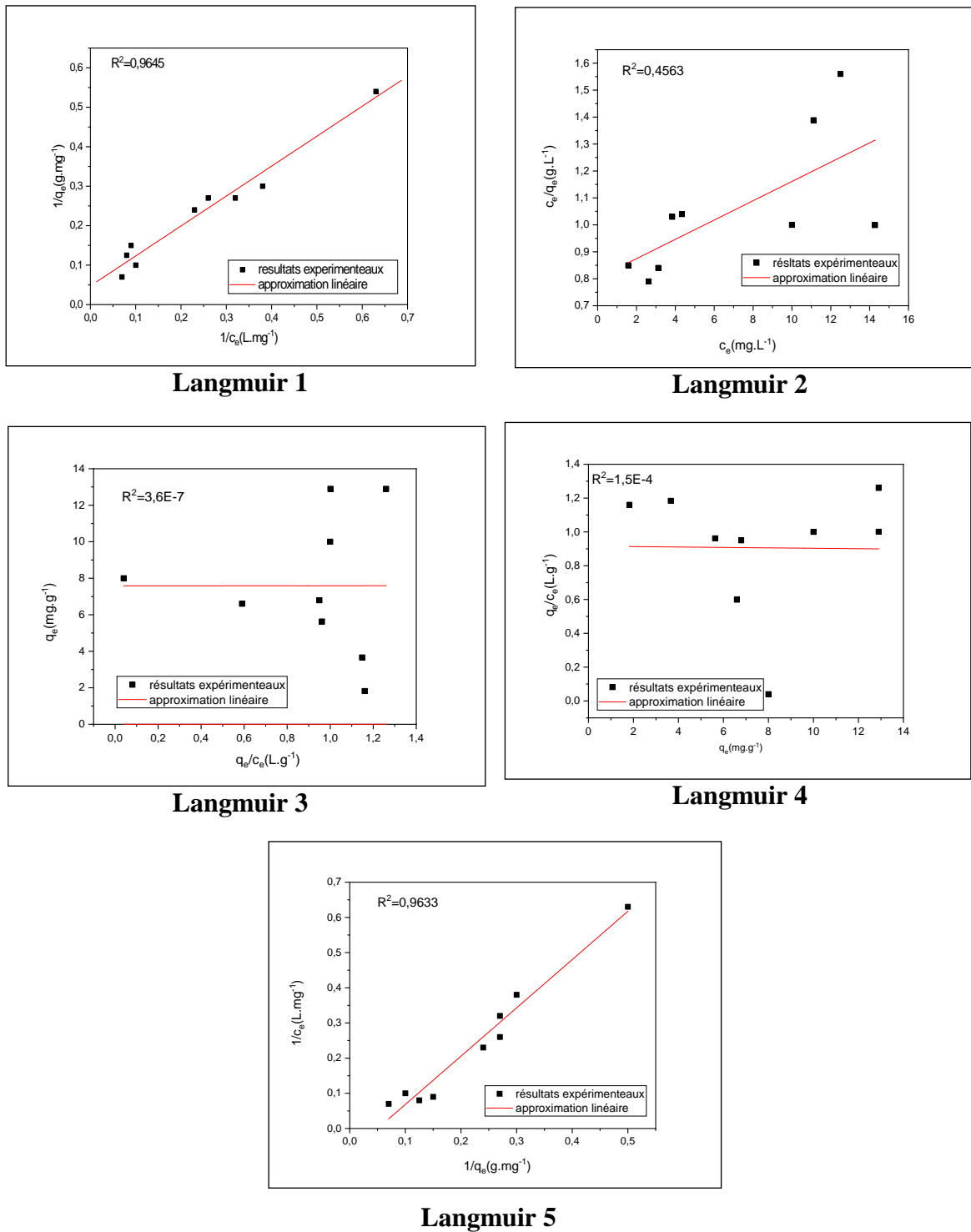


Figure 6.23 Les isothermes de Langmuir de RB sur le support hybride M (50%)

Les paramètres des différents types de l'isotherme de Langmuir pour le NET et le RB sont présentés sur le tableau 6.12.

Tableau 6.12 Les paramètres des différents types de l'isotherme de Langmuir pour le NET et le RB.

Modèle	Paramètre	NET+RB/M(50%), NET	NET+RB/M(50%), RB
Langmuir1	b(L.mg ⁻¹)	0.0104	0.066
	q _m (mg.g ⁻¹)	34.48	21.2
	R ²	0.8962	0.9645
Langmuir2	b(L.mg ⁻¹)	-0.027	0.038
	q _m (mg.g ⁻¹)	-10	33.3
	R ²	0.0723	0.4563
Langmuir3	b(L.mg ⁻¹)	-0.109	-0.006
	q _m (mg.g ⁻¹)	2.14	7.58
	R ²	0.2817	3.6E-7
Langmuir4	b(L.mg ⁻¹)	-0.03	-0.91
	q _m (mg.g ⁻¹)	-8	0.00109
	R ²	0.2865	1.5E-4
Langmuir5	b(L.mg ⁻¹)	7.9	22.83
	q _m (mg.g ⁻¹)	390	0.06
	R ²	0.8962	0.9633

D'après les résultats du tableau, il peut être conclu que la première forme linéaire du modèle de Langmuir est la plus fiable pour la description des équilibres d'adsorption du NET et RB sur M(50%).

Pour le NET, la valeur de R² pour Langmuir1 (0.8962) et Langmuir5 (0.8962) sont appréciables, mais la valeur de la capacité maximale de rétention q_m pour Langmuir5 (q_m=390 mg.g⁻¹) montre une déviation importante comparativement à celle à l'expérimentale (10mg.g⁻¹). Donc Langmuir 1 qui a une valeur de q_m= 34.48 mg.g⁻¹ est le modèle le plus fiable .

Pour le RB la valeur de R² la plus grande est pour Langmuir1 (0.9645), donc Langmuir 1 qui a une valeur de q_m= 21.2 mg.g⁻¹ est encore le modèle le plus fiable.

6.4.2 Isotherme Freundlich

L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie caractérisée par l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Selon cette relation, la capacité d'adsorption tend vers une valeur infinie avec l'augmentation de la concentration du soluté. L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926 repose sur l'équation suivante [122] :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (6.13)$$

Où : q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}).

C_e : la concentration à l'équilibre de cette substance en solution (mg.L^{-1}).

K_f : constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-n}.\text{g}^{-1}.\text{L}^n$)

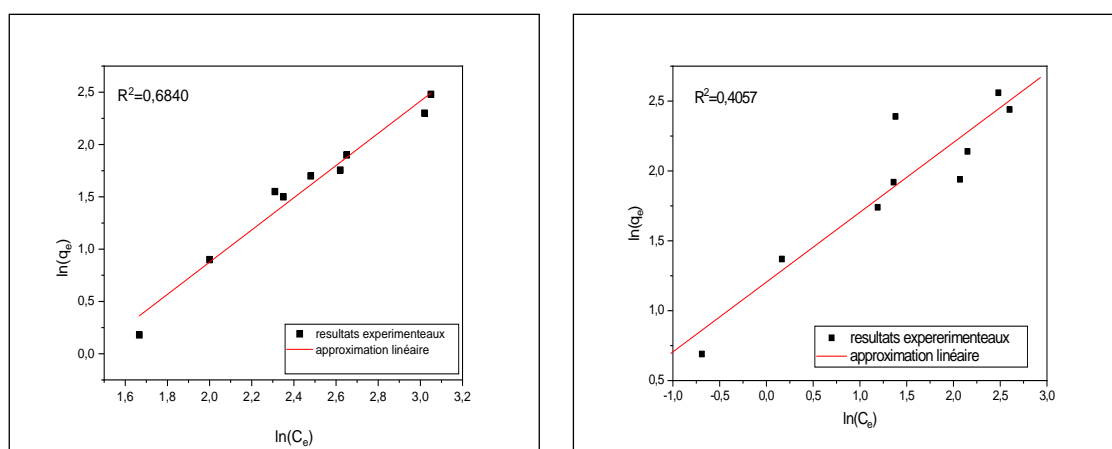
$1/n$: une 2^{ème} constante de l'isotherme de Freundlich.

Cependant, elle est plus utile sous sa forme logarithmique:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6.14)$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, une droite est obtenue avec $\log K_f$ l'ordonnée à l'origine et $(1/n)$ la pente .

Pour des faibles valeurs de n ($n < 1$) l'adsorption est faible, alors que des valeurs plus élevées ($n > 1$) indiquent une bonne adsorption [123]. Les résultats du modèle de Freundlich sont représentés sur la figure 6.24.



(a) (NET+RB/M (50%)), NET

(b) (NET+RB/M (50%)), RB

Figure 6.24 Linéarisation de l'isotherme de Freundlich pour le NET et RB.

6.4.3 Isotherme de Temkin [124]

L'équation de l'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche adsorbée, diminue linéairement avec le recouvrement de la surface en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbé. L'expression de l'isotherme de Temkin est comme suit:

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln A_t C_e \quad (6.15)$$

Sa forme linéaire peut être écrite comme suit :

$$q_e = B \ln A_t + B \ln C_e \quad (6.16)$$

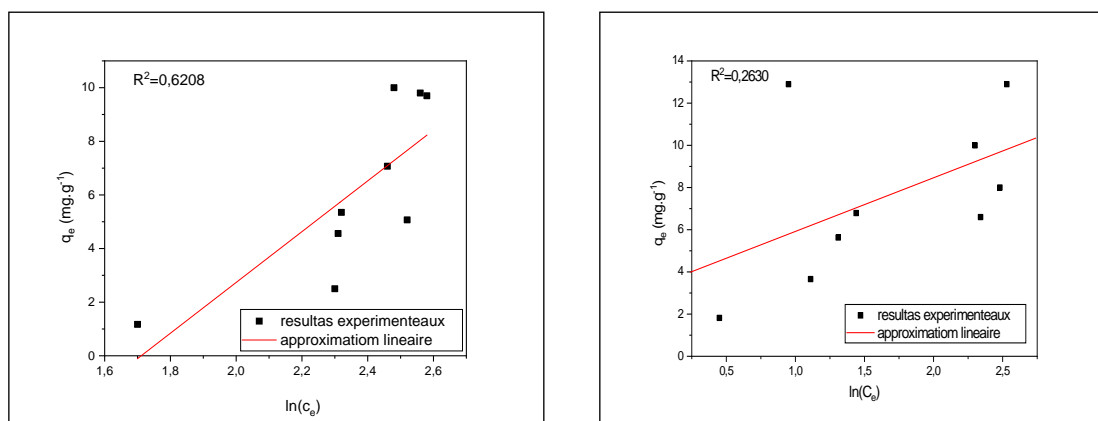
Où : R : Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température absolue (K) ;

b_t : Variation d'énergie d'adsorption (J.mol^{-1}) ;

A_t : Constante de Temkin (L.mg^{-1}).

Par conséquent le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer les constantes A_t et B . Les résultats de ce modèle sont représentés sur la figure 6.25.



(a) (NET+RB/M (50%)), NET(b) (NET+RB/M (50%)),RB

Figure 6.25 Linéarisation de l'isotherme de Temkin pour le NET et RB.

6.4.4 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R).

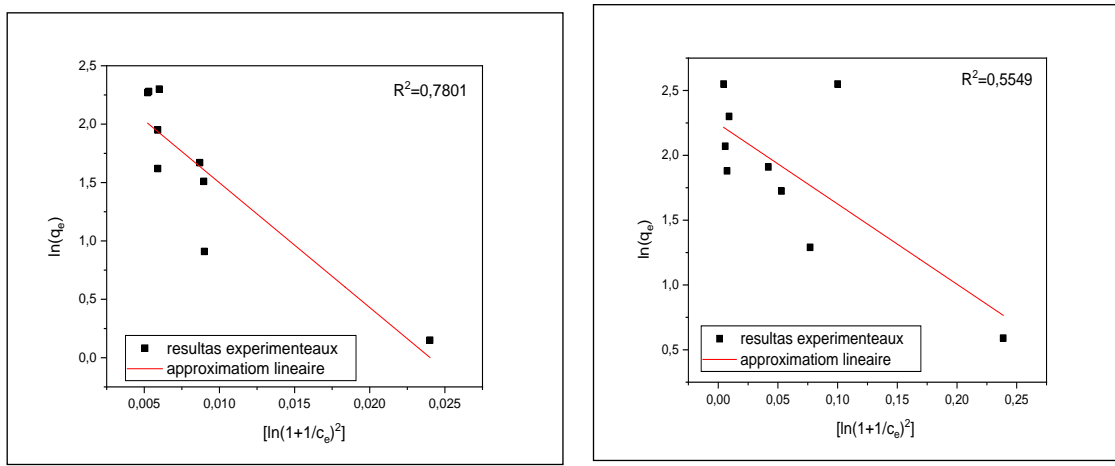
Elle suppose que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est liée au taux de recouvrement. Elle est exprimée selon la relation suivante [125]:

$$\frac{q_e}{q_m} = \exp(-\beta \zeta^2) \quad (6.17)$$

La forme linéaire de l'équation de l'isotherme de D-R est :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \zeta^2 \tag{6.18}$$

Où : β est le coefficient d'activité relative à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$), ζ le potentiel de Polanyi qui est égal à $RT \ln(1 + (1/C_e))$, q_m la capacité de saturation théorique ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). En portant $\ln q_e$ en fonction de ζ^2 , donne des droites de pente $-\beta$ et d'ordonnée à l'origine $\ln q_m$. Le calage des résultats expérimentaux sur ce modèle sont représentés sur la figure 6.26.



(a) (NET+RB/M (50%))NET

(b) (NET+RB/M (50%)),RB

Figure 6.26 Linéarisation de l'isotherme de D-R pour le NET et RB.

6.4.5 Isotherme d'Elovich[125]

L'équation est basée sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, donc une adsorption à multicouches. A l'équilibre le modèle d'Elovich s'écrit comme suit:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \tag{6.19}$$

La forme linéaire du modèle d'Elovich est donnée sous la forme suivante:

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \left(\frac{q_e}{q_m}\right) \tag{6.20}$$

Avec C_e la concentration à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_e la quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m la capacité maximale d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_E la constante d'équilibre d'adsorption

adsorbant-adsorbant ($L \cdot mg^{-1}$). La constante d'équilibre et la capacité maximale d'Elovich peuvent être calculées à partir du tracé de $\ln(q_e / C_e)$ en fonction du q_e . Les résultats expérimentaux représentés par le modèle d'Elovich sont montrés sur la figure 6.27.

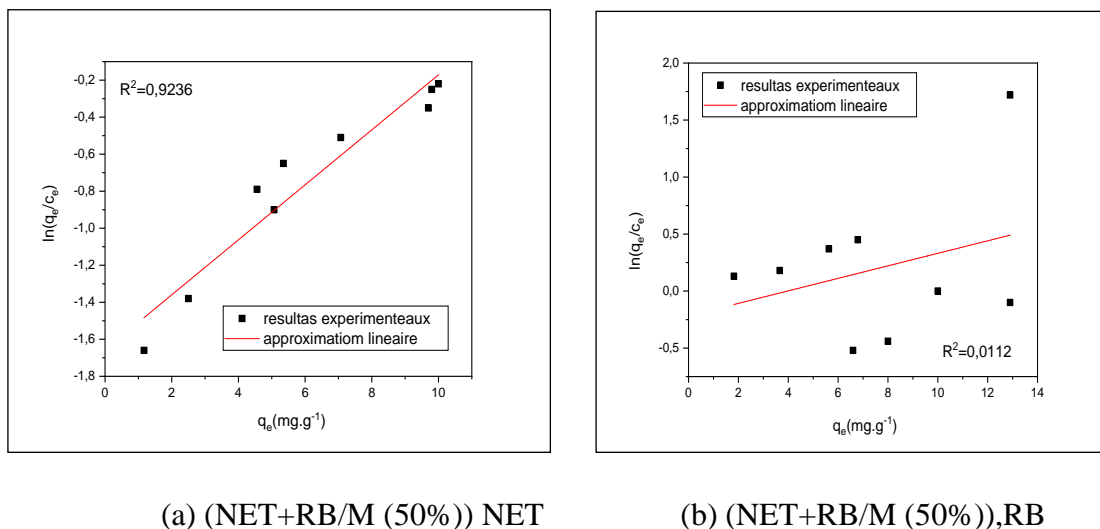


Figure 6.27 Linéarisation de l'isotherme d'Elovich pour le NET et RB

6.4.6 Isotherme de BET

L'isotherme de BET, proposée en 1938, repose sur les hypothèses suivantes [126]:

- L'adsorbant peut fixer plusieurs couches de molécules ;
- Les sites d'adsorption sont uniforme ;
- Chaque site est indépendant des sites voisins ;
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

$$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K - 1}{q_m K} \left(\frac{C_e}{C_0} \right) \quad (6.21)$$

K : constante relative au phénomène d'adsorption/désorption.

q_e : la quantité adsorbée ($mg \cdot g^{-1}$).

q_m : la quantité quand la monocouche est atteinte ($mg \cdot g^{-1}$).

C_e/C_0 : la concentration réduite.

C_0 : la concentration initiale de la solution ($mg \cdot L^{-1}$).

C_e : la concentration à l'équilibre de la solution ($mg \cdot L^{-1}$).

Les résultats expérimentaux calés sur le modèle de BET sont représentés sur la figure 6.28.

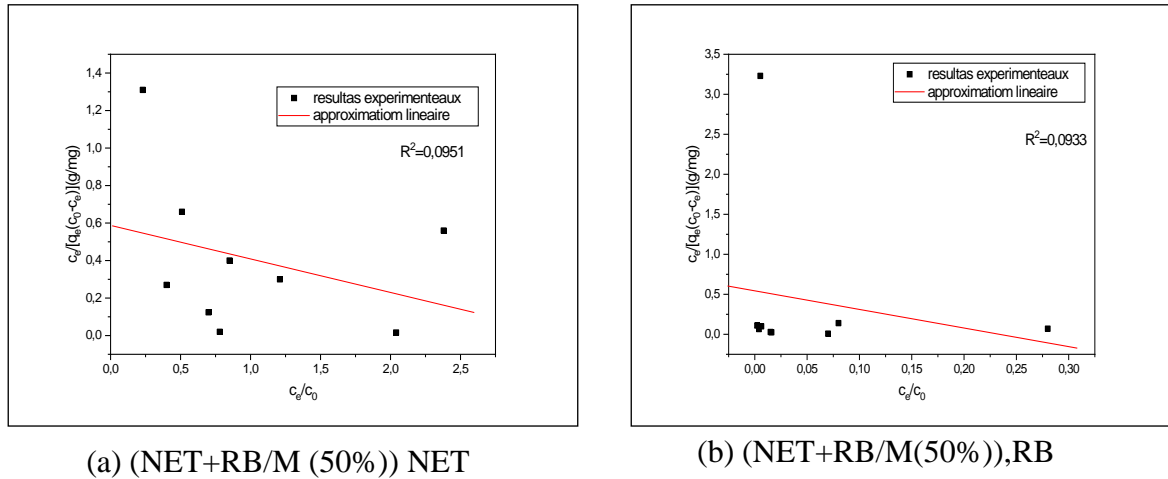


Figure 6.28 Linéarisation de BET pour le NET et RB.

Les résultats de régressions linéaires de ces différents modèles sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 6.13 Les constantes d’isothermes étudiées pour le NET et RB sur M(50%).

Modèles	Paramètres	NET+RB/M(50%), NET	NET+RB/M(50%), RB
Langmuir	$b(L.mg^{-1})$	0.0104	0.066
	$q_m(mg.g^{-1})$	34.48	21.2
	R^2	0.8962	0.9645
Freundlich	$K_f(mg^{1-n}.g^{-1}.L^n)$	0.2364	2.7556
	n	0.8538	1.9261
	R^2	0.6840	0.4057
Temkin	B	9,47131	2,54284
	$A_t(L.mg^{-1})$	0.18	3.81
	R^2	0.62083	0.2630
D-R	$\beta(mol^2.J^{-2})$	0.0018	0.000104
	$q_m(mg.g^{-1})$	12.93	9.5
	R^2	0.7801	0.5549
Elovich	$q_m(mg.g^{-1})$	-7.14	-20
	$K_E(L.mg^{-1})$	-0.14	-0.12
	R^2	0.9236	0.0112
BET	$q_m(mg.g^{-1})$	0.42	0.42
	K	4.06	4.06
	R^2	0.0951	0.0933

D'après les résultats présentés sur le tableau précédent, il est constaté que tous les modèles testés donnent des facteurs de corrélation non satisfaisants sauf pour le cas de Langmuir où les résultats expérimentaux sont bien calés sur le modèle avec un facteur de corrélation $R^2 = 0.89$ et 0.96 pour le NET et le RB, respectivement, et une capacité d'adsorption calculée proche de celle expérimentale. Ce modèle propose une adsorption en monocouche sur des surfaces homogènes. Le facteur R_L , facteur de séparation est une caractéristique importante de l'isotherme de Langmuir. Il est sans dimension et défini par Hall et *al.*(1966) [127] par la relation suivante:

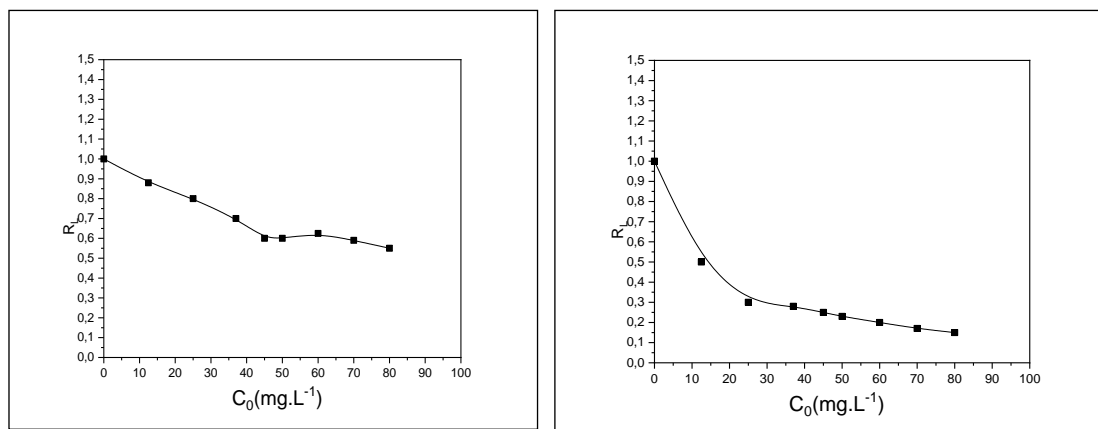
$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \tag{6.22}$$

Ce facteur est utilisé pour évaluer la faisabilité de l'adsorption par le modèle de Langmuir.

Tableau 6.14 Signification des valeurs du facteur de séparation R_L , Hall et *al.*[127]

R_L	Type de l'isotherme
$R_L > 1$	défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible
$0 < R_L < 1$	Favorable

Le facteur de séparation R_L a été calculé pour le NET et RB à différentes concentrations initiales et les résultats sont montrés par les figures suivantes:



(a) NET+RB/M(50%), NET

(b) NET+RB/M(50%), NET

Figure 6.29 Facteur de séparation de l'adsorption

D'après la figure 6.29, les valeurs de R_L sont comprises entre 0.1 et 1 indiquant ainsi que cette adsorption est favorable. Aussi on remarque que quand C_0 augmente, R_L s'approche de zéro et l'adsorption devient donc plus favorable aux concentrations initiales élevées.

6.5 Effet de la température et étude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption se retrouve toujours avec un processus thermique qui peut être soit exo ou endothermique. La chaleur d'adsorption ΔH est le critère de base qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Dans le but de réaliser une étude thermodynamique de l'adsorption des différents polluants testés dans ce travail, il est indispensable d'examiner l'effet de la température sur l'efficacité du processus en faisant varier la température tout en maintenant les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (6.30).

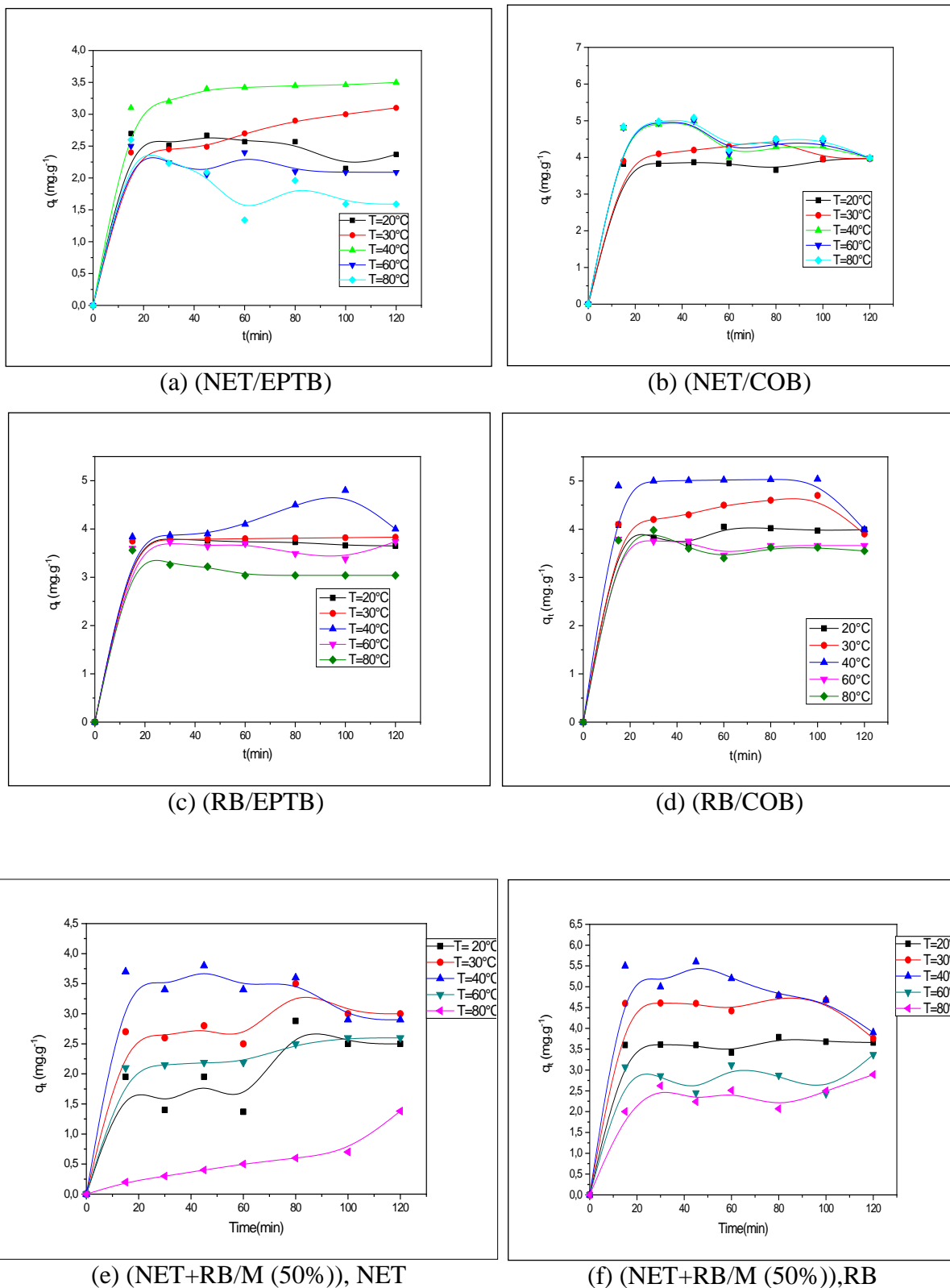


Figure 6.30 Effet de température sur l'adsorption du NET et RB. Conditions : $C_0=25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V=500\text{ tpm}$, $r = 6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.4$, $d<0.315\text{mm}$

D'après la figure 6.30, dans les six cas représentés, il est remarqué qu'au fur et à mesure que la température augmente la capacité d'adsorption augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne

le maximum à 40°C. Au-delà de cette température [40°C-80°C], l'élimination diminue atteignant une capacité de rétention minimale à 80°C. Pour le cas de l'adsorption du NET par les COB la capacité atteint son maximum à 40°C avec une valeur de 5 mg.g⁻¹ et demeure constante.

Une augmentation de la température augmente la quantité adsorbée qui peut être expliquée par :

-la pénétration facile des molécules de la même taille que les micropores qui est favorisée par l'élévation de la température, comme rapporté par J.F.Garcia-Araya et *al.* (2003) [128].

-L'augmentation de la diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules d'adsorbants en diminuant la viscosité de l'adsorbat[129].

Une température élevée permet aux molécules d'avoir une énergie cinétique importante, ce qui favorise une mobilité trop importante provoquant un phénomène d'attachement-détachement du polluant et donc possibilité de désorption réduisant ainsi le taux global de rétention[47].

La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs Helmholtz[130] comme suit:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (6.23)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.24)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6.25)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (6.26)$$

Avec : K_d : le coefficient de distribution de l'adsorption(L.g⁻¹)

ΔG : l'enthalpie libre (kJ. mol⁻¹)

ΔH : l'enthalpie (kJ. mol⁻¹)

ΔS : l'entropie (kJ .mol⁻¹.K⁻¹)

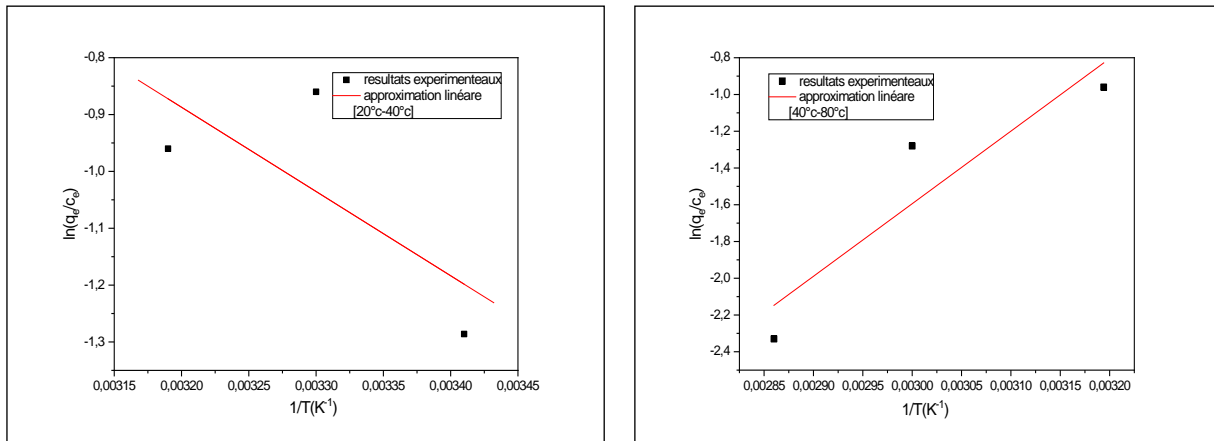
T : la température absolue (K)

C_e : la concentration à l'équilibre de l'adsorbat

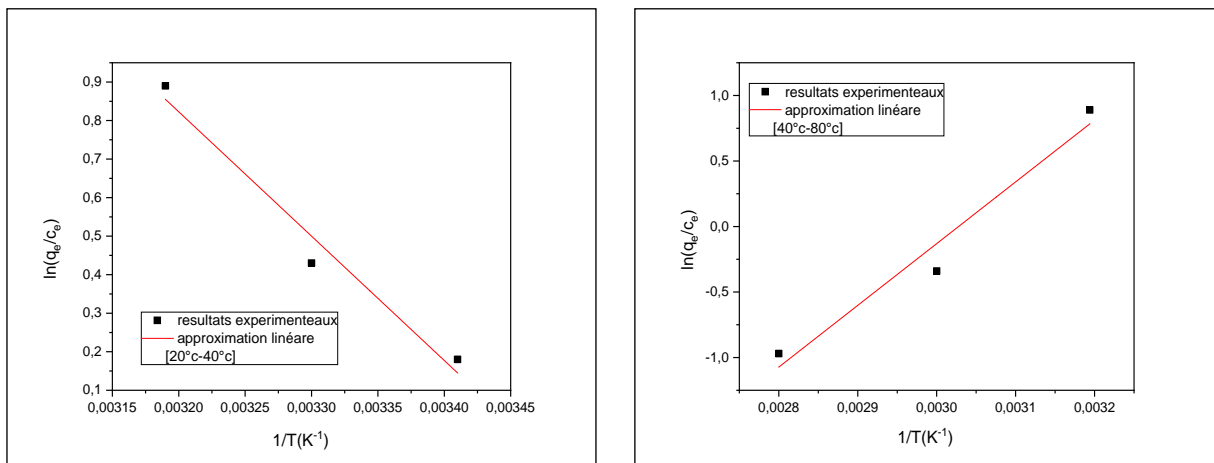
q_e : la capacité à l'équilibre de l'adsorbat

R : la constante des gaz parfaits

La représentation graphique de $\ln K_d = f(1/T)$ permet de calculer $\Delta H, \Delta S$ et ΔG :



(a)(NET+RB/M (50%)), NET



(b)(NET+RB/M (50%)), RB

Figure 6.31 Etude thermodynamique du NET et RB sur M(50%).

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau 6.15 Les constantes thermodynamiques d'adsorption.

Système	T(°C)	$\Delta G^\circ(\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ(\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ(\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
NET+RB/M (50%), NET	20	2.93	12.31	0.03199
	30	2.61		
	40	2.29		
	40	2.1843	-32.81	-0.1118
	60	4.41		
	80	6.65		
NET+RB/M (50%),RB	20	-0.156	26.8	0.092
	30	-1.076		
	40	-1.99		
	40	-2.116	-39.10	-0.118
	60	0.194		
	80	2.55		

En général la variation de l'enthalpie due à la chimisorption est de 40 à 120 kJ.mol^{-1} et celle due à la physisorption ($<40\text{kJ.mol}^{-1}$). D'après le tableau 6.12,toutes les valeurs sont inférieures à 40kJ.mol^{-1} indiquant une physisorption.

Dans l'intervalle de température[20°C-40°C] ΔH est positive indiquant une adsorption endothermique par contre dans l'intervalle de température[40°C-80°C] ΔH est négative indiquant une adsorption exothermique[131].

Selon A.Albadarin et *al.*(2011)[132],la valeur négative de ΔG indique que le processus d'adsorption est un processus spontané et la valeur positive indique que le processus est un processus lent (Tableau 6.16).

D'après le tableau 6.16, la valeur positive de ΔS entre 40 et 80°C indique une augmentation du désordre du milieu menant à un recouvrement non régulier et la valeur négative indique une diminution du désordre montrant un recouvrement homogène du milieu, confirmant les résultats et les constatations de K. Dj. Belaid et *al.*(2011)[133].

Tableau 6.16 Résumé de l'étude thermodynamique du NET et RB sr M(50%).

NET+RB/M(50%), NET			NET+RB/M(50%),RB		
T(°C)	ΔG°	ΔS°	T(°C)	ΔG°	ΔS°
20	lent	augmentation du désordre du milieu	20	spontané	augmentation du désordre du milieu
30			30		
40			40		
40	lent	diminution du désordre du milieu	40	spontané	diminution du désordre du milieu
60			60		
80			80		

6.6 Etude comparative avec d'autres adsorbants

Afin d'évaluer l'efficacité des biosorbants à savoir les EPTB, les COB et le support hybride M(50%), d'autres matériaux adsorbants de natures .

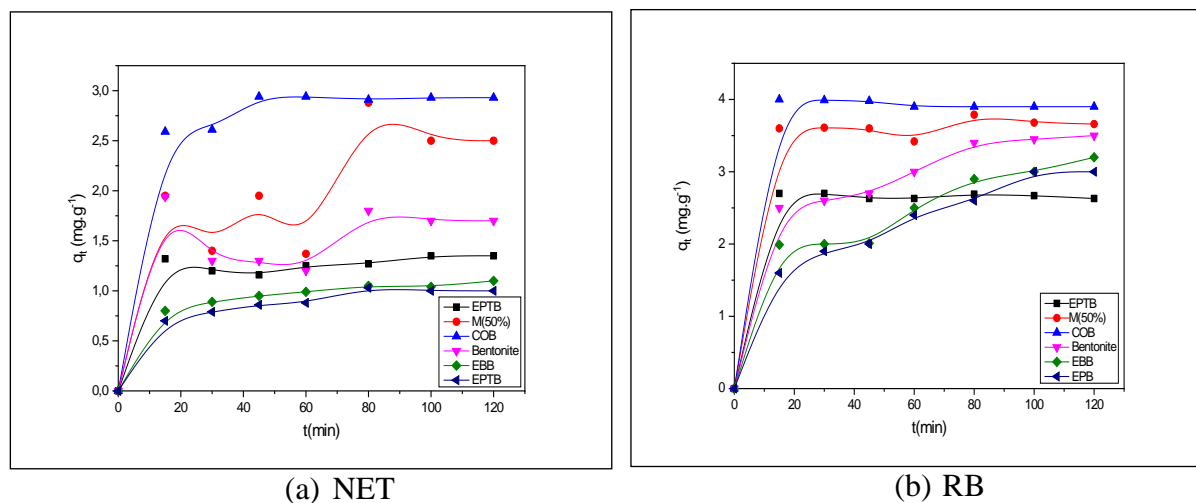


Figure 6.32 Elimination du mélange NET et RB par différents adsorbants;
Conditions: $C_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $V=500\text{ tpm}$, $r = 6\text{g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d<0.315\text{mm}$.

Les courbes de la figure 6.32 montrent qu'il y a un accroissement de la capacité d'adsorption dans l'ordre suivant:

NET: COB>M(50%)>Bentonite >EPTB >EBB>EPB

RB: COB>M(50%)>Bentonite >EBB>EPB>EPTB

Il est clair que le support hybride M(50%) a une performance plus appréciable par rapport aux autres biosorbants. Il présente une capacité presque double de celle des EPB et des

EBB. Encore une fois il est confirmé que l'enrichissement des EPTB par les COB augmente considérablement la capacité de rétention.

Les allures des courbes d'adsorption du NET et du RB sur l'épluchure de banane brute (EBB) et l'épluchure de pomme brute EPB sont presque superposées. Le NET présente une capacité de rétention de 1.1 mg.g^{-1} et 1 mg.g^{-1} pour EBB et EPB respectivement, cependant le RB donne une capacité de 3.2 et 3 mg.g^{-1} pour les mêmes supports.

6.7 Etude de la Sélectivité

Les eaux usées industrielles contiennent généralement plusieurs types de polluants de différentes natures (organique, métallique et colorée). Or, la plupart des études relatives à l'adsorption ont été effectuées sur des solutions synthétiques à un seul constituant. Afin de s'approcher le plus possible de la composition d'effluents réels et de quantifier la compétition d'adsorption entre différents éléments de même nature. Le comportement et l'affinité des colorants pris individuellement ou en mélange, ont été étudiés. L'adsorption du NET et RB séparés et mélangés sur les EPTB et sur le support hybride M(50%) est illustrée dans les figures ci dessous:

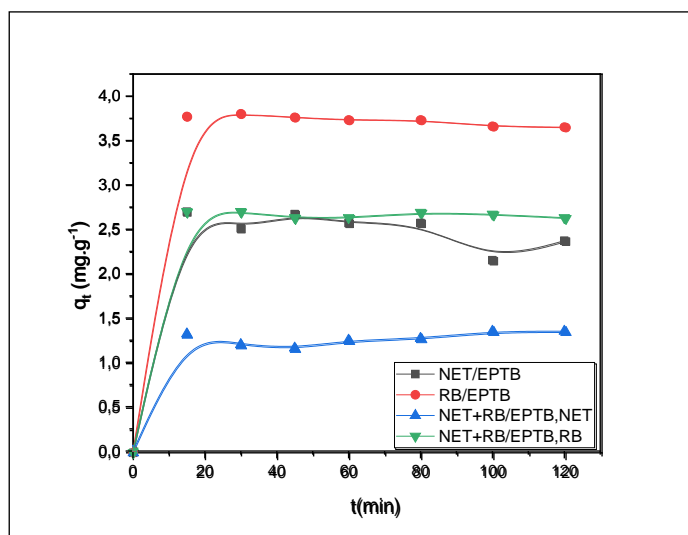


Figure 6.33 Affinité du NET et du RB vis à vis EPTB ; individuellement (a) mélangés (b); Conditions: $C_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=500 \text{ tpm}$, $r = 6 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d < 0.315 \text{ mm}$.

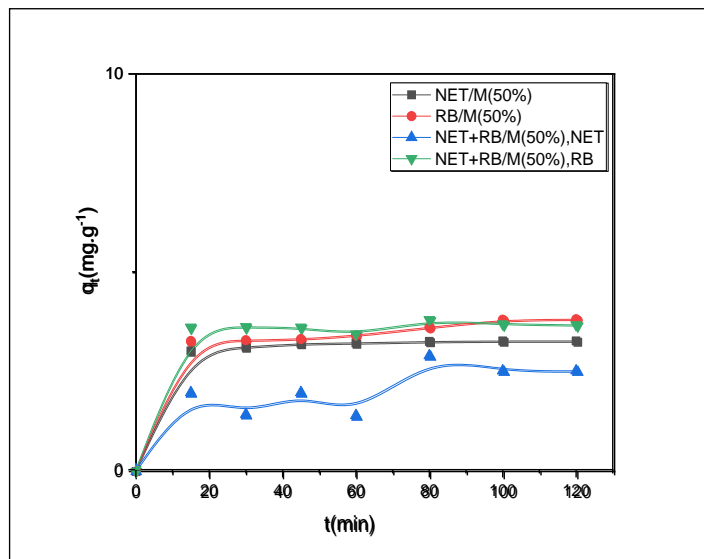


Figure 6.34 Affinité du NET et du RB vis à vis M(50%) ;individuellement (a) mélangés (b); Conditions: $C_0=25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V=500$ tpm, $r = 6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.4$, $d<0.315\text{mm}$.

La figures 6.33 montre le comportement du NET et RB en système mono et multi-composés vis-à-vis des EPTB. Les cinétiques d'adsorption obtenues pour ces deux colorants présentent des allures presque similaires caractérisées par une étape rapide suivie par une autre lente jusqu'à atteindre l'état d'équilibre, mais avec des degrés de différence montrant une réduction de la capacité de rétention des deux colorants suite à une compétions entre eux pour occuper les sites actifs de la surface des EPTB,

Il est aussi remarqué que dans les deux cas la capacité d'adsorption du RB est plus grande que celle du NET. Afin d'expliquer cet ordre d'affinité, des paramètres propres aux deux colorants et qui interviennent dans leur aptitude à se fixer sur EPTB, ont été examinés.

a. La solubilité

La solubilité peut être prise en considération pour expliquer la sélectivité des colorants. D'après la règle de Lundelius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [31]. La solubilité des deux colorants est dans l'ordre suivant:

$$\text{RB} (1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) < \text{NET} (50\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$$

Par conséquent-le RB est le mieux adsorbé, ce qui confirme l'hypothèse de Lundelius.

b. La masse atomique

Plus un matériau est lourd plus sa mobilité est difficile due à sa diffusion qui est automatiquement lente. En effet la masse atomique des éléments considérés est dans l'ordre suivant [134]: $\text{RB} (1017,64\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) > \text{NET} (461,38\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$. Donc normalement le

mieux adsorbé serait le NET ensuite le RB, chose qui n'est pas en accord avec les résultats obtenus.

6.8 Etude de la désorption du mélange de colorant (NET+RB)

La cinétique de la désorption considérée pour une concentration initiale de 25 mg.L^{-1} par les épluchures de pommes de terre et les coquilles d'œufs (50%) comme biosorbant a été réalisée en utilisant une solution de HCl 0.1M. La figure 6.30 montre que la désorption est très rapide mais l'efficacité ne dépasse pas les 1% pour le NET et 0,6% pour le RB après un temps de contact de 60 minutes, donc les molécules du colorant se détachent difficilement du support. Ceci permet de suggérer que les phénomènes de rétention mis en jeu sont des phénomènes physiques et non un échange d'ions.

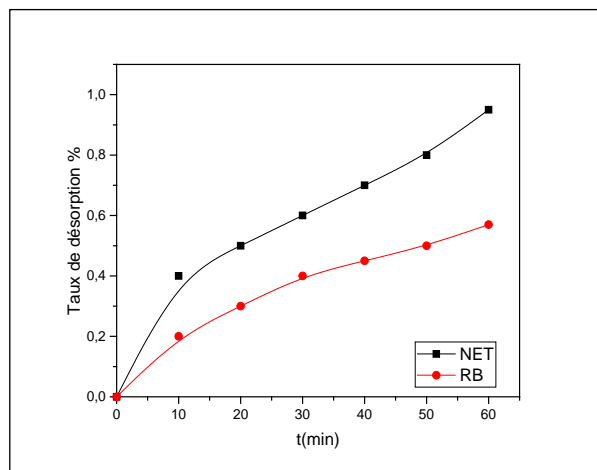


Figure 6.35 La désorption du mélange de colorant (NET+RB)

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette thèse est la valorisation des déchets issus de l'industrie agroalimentaire à savoir les épluchures de pommes de terre et les coquilles d'œufs afin de les utiliser comme adsorbants dans le traitement des effluents pollués par des colorants tels que le Noir d'Eriochrome T (NET) et le Rose Bengale (RB) et ce dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés verts applicables au traitement des eaux usées.

Ces deux déchets ont été testés à l'état brut, calciné et activé chimiquement. Les COB semblent avoir été très performants avec un rendement d'adsorption de 96.82 et 99.51 % pour l'élimination du NET et du RB, respectivement. Les EPTB ont été les moins efficaces avec un rendement d'adsorption de 57.8 et 90.24% pour le NET et RB, respectivement. L'enrichissement de l'adsorbant à faible capacité par l'adsorbant à capacité élevée a donné un support hybride M(50%) avec des capacités similaires à celles des COB (adsorbant le plus performant). Pour se rapprocher le plus possible de la réalité, ce dernier a été testé sur une solution contenant les deux colorants simultanément. Ceci a conduit à une réduction des capacités d'adsorption des deux polluants.

Des caractérisations ont été réalisées pour des échantillons obtenus, ce qui a permis de mieux comprendre et expliquer les différents changements obtenus au niveau de la composition chimique et les propriétés structurales et de surface après activation:

-Les EPTC et COC ont montré les taux d'humidité et de matière volatile les plus faibles. Ceci peut être expliqué par la calcination qui a causé la disparition de l'eau et de certaines matières.

-Les mesures du pH en solution et du pH_{PZC} ont montré que les supports étudiés sont de nature basique et le titrage des groupements fonctionnels par la méthode de Boehm a effectivement confirmé l'existence de groupements basiques.

-L'analyse IR des épluchures de pomme de terre à l'état brut (EPTB) calciné (EPTC) et activé (EPTA) a montré la présence de la cellulose dans leur composition chimique se caractérisant par une élévation de la liaison C-O-C. Celle des coquilles d'œufs à l'état brut (COB), calciné (COC), et activé (COA) a mis en évidence l'existence des carbonates CO_3^{2-} dans leur structure se caractérisant par une élévation de la liaison C-O à une bande d'absorbance avec une grande intensité à 1400cm^{-1} . L'analyse IR a confirmé que la

composition du M(50%) est un mélange des supports (EPTB,COB) contenant la cellulose et les carbonates en même temps.

-La superposition des spectres DRX caractérisant les biosorbants testés aux fiches normalisées ASTM a indiqué que les coquilles d'œufs avec ou sans traitement sont riches en carbonate de calcium.

-Les images du MEB des EPTB, COB , M(50%) avant adsorption ont montré une surface irrégulière et poreuse qui, après adsorption devient rugueuse dû à l'adhésion des molécules de colorants. La structure la plus poreuse a été celle des COB.

-La mesure de la surface spécifique par la méthode BET a donné des valeurs de 0.0046, 0.3387 et 0.5882 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les EPTB les COB et le M(50%), respectivement, avec une surface macroporeuse. Les valeurs de la surface spécifique ont confirmé les résultats du (MEB). Les valeurs des paramètres de pores pour les COB sont proches pour les deux méthodes (BJH,DH).

Les résultats expérimentaux issus de l'application des sorbants naturels (EPTB,COB,M(50%)) dans l'adsorption du (NET,RB) en mode batch et selon les systèmes [NET/EPTB,NET/COB,RB/EPTB,RB/COB,(NET,RB/M(50%))] ont montré que:

-La rétention des composés considérés sur les différents matériaux est marquée dès les premières 20min de contact sauf pour l'adsorption du NET dans le mélange de colorant NET+RB sur le support M (50%) où l'équilibre a été atteint après 80min de contact.

- L'augmentation de l'un des facteurs suivants: concentration initiale, concentration en NaCl ou ZnCl_2 (force ionique) a agi favorablement sur la quantité adsorbée des colorants.

-Pour l'effet du pH, le taux d'élimination des deux colorants étudiés diminue dans l'ensemble du fait que ces colorants sont anioniques et au fur et au mesure que le pH augmente la surface du support devient négative d'où une répulsion électrostatique. La compétition aussi entre les colorants et OH^- a aussi joué un rôle dans cette diminution.

-La vitesse d'agitation a aussi influencé la capacité d'élimination des colorants en l'augmentant, sauf pour l'adsorption du RB dans le mélange de colorants NET+RB sur le support M (50%) où ce paramètre n'a pas eu d'effet.

-La cinétique d'adsorption a été du pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation très proches de l'unité, en dépit de la variation des autres paramètres.

-Pour les concentrations initiales choisies les données expérimentales ont suivi le modèle de Langmuir.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]"Le traitement des eaux", Raymond Des jardins, ED de l'école polytechnique de Montréal, No.2,(1990).
- [2] "Pollution de l'eau : Origines et impacts" ,Association santé environnement France, pp.1-7,(2010).
- [3] "La pollution de l'eau d'origine industrielle" ,Panorama ,pp.10-26 ,(2007 - 2008).
- [4]" La pollution des eaux" ,Coordination Senne ,No.1,pp.1-7.
- [5]**O. Kebiche** ," Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquide de la teinture de l'unité « Convertex » de Ain Djasser ",Thèse de Magister en Chimie ,(1996).
- [6]**L. Jaques, C. Bertrand** ," composés organiques complexe", Chimie organique ,ED Cie,(1974)
- [7]**M.Kadari**,"Etude de l'élimination de quelques éléments toxiques par différents extractants", thèse de doctorat en chimie, université Djillali Liabes ,Sidi Bel Abbès,(2016).
- [8]**P. Robert, P. Jean, F. Pierre** , Chimie industrielle, ED Dunod,No.2,(2002).
- [9]**R. Sophie , B. William** ," les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques", MPS – SL La garance des teinturiers ,(2012).
- [10]**H.Trabelsi**," Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse", thèse de doctorat en chimie , Université de Monastir ,Tunisie ,(2014).
- [11]**N. Lamri** ,"Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et adsorption" ,thèse de magister en chimie , Université Mentouri , Constantine,(2010) .
- [12]**S.Hammami** ,"Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée: Application à la dépollution des rejets industriels", thèse de doctorat en Géométraux, Université El Manar ,Tunisie,(2008) .
- [13]**N. Boucherit** ,"Traitement des colorants textiles par procédés de couplage :Feton - enzyme", thèse de doctorat en Chimie, Université Mouloud Mammeri ,Tizi Ouzou,(2016) .
- [14]**M.D.G. de Luna, E. D. Flores, D.A. D. Genuino , C.M. Futralan** ,"Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls— Optimization, isotherm and kinetic studies", Journal of the Taiwan institute of chemical engineers ,Vol.44,pp.646-653,(2013) .
- [15]**V. Nandhakumar, A. Rajathi, R. Venkatachalam, K. Ramesh, S .Savithiri** ,"Adsorption of Rose Bengal Dye from Aqueous Solution onto Zinc Chloride Activated Carbon" ,SOJ Materials Science and Engendering,pp.1-9,(2015) .
- [16] **C.del Valle, C. Felip León, C. Angulo Pachón**," Adsorption of Rose Bengal on a self-assembled fibrillar network affords a thermally switchable oxygenation photocatalyst and a thermochromic soft material", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,Vol.387,(2020).
- [17] Fiche de données de sécurité du Rose Bengal, conformément au règlement (UE) 2020/878,Thermo Fisher Scientific.
- [18] Fiche de données de sécurité du noir d'Eriochrome T, conformément au règlement (UE) 2015/830,DC Fine Chemicals.
- [19] Fiche de données de sécurité du noir d'Eriochrome T, conformément au règlement (UE) 2020/878,Thermo Fisher Scientific
- [20] Fiche de données de sécurité du Cristal violet, conformément aux exigences du Règlement (CE) No. 1907/2006 ,ACROS Organics.

- [21] Fiche de données de sécurité du Rose Bengale, THE MAST GROUP, No.2,(2004).
- [22] **M. B. Pierre, F. Bernard** , " l'amidon pour adsorber des colorants ", Traitement et épuration des eaux industrielles polluées ,pp.187-234,(2006).
- [23] **N. Bouanimba**, "Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse", Thèse de Magister en chimie , Université Mentouri ,Constantine ,(2009) .
- [24] **E. C. Chemse** , "adsorption g-s et l-s" , Physico-chimique (tome2), ED Augmentée, No.2.
- [25] **P. Withier**, Le pétrole, Raffinage et Génie chimique (tome2), ED No.2,(1972) .
- [26] Dégrèvement ,Mémento technique de l'eau (tome1) ,No.9,France,(1989).
- [27] **M. Hemati** , " Notes de cours de l'adsorption industrielle" , INP, ENCIACET A7.
- [28] **E. Koller**, Aide mémoire, Génie chimique , ED Dunod, No.2,(2005).
- [29] **S. Boullajoul** , "Etude cinétique de l'adsorption statique du 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC60)",Mémoire en Master Académique, Génie chimique, Université Kasdi Merbeh , Ouargla,(2013).
- [30] **R. Louis**, " Adsorption", Opération unitaires, Technique de l'ingénieur J 2730(I), (1989),
- [31] **F. Edeline** ,L'épuration Physico-chimiques des Eaux, théorie et technologie , Ed CEBEDOC sprl, Liège Belgique,(1985) .
- [32] **L. Jimmy, Humphry, E. K. George** ,Procédé de séparation, Technique Sélection, Dimensionnement ,Ed Dunod,(2001).
- [33] Microsoft®Encarta ®2008©1993-2007 Microsoft Corporation.
- [34] **R. Louis**, " Adsorption", Opération unitaires, Technique de l'ingénieur J 2730(II), (1989),
- [35] **A. Derbel** , "Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane" thèse de Doctorat en Génie des procédés , Université Mentouri, Constantine,(2012).
- [36] **N. Yeddou** , "Traitement des effluents textiles par adsorption sur des matériaux naturels", thèse de Doctorat d'état en chimie industrielle, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Alger,(2007).
- [37] **S.A. Bahrani** , " Modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon par procédés hydrothermiques : Contribution à l'étude des transferts couplés chaleur-masse" thèse de Doctorat en Génie des procédés , Université de La Rochelle, La France,(2012).
- [38] **R. Roussele, Y. Robert** , La pomme de terre, ED INRA .
- [39] **P. Mbougueng**, " influence des amidons natifs ou acetyles de manioc et de pomme de terre sur les proprietes physico-chimiques et texturales du pate de boeuf (bos indicus)" ,thèse de doctorat en Procédés Biotechnologiques et Alimentaires,Université de Ngaoundéré,la France,(2009).
- [40] **M. Lian, R. Français, B. Gino** , "Adsorption, Procédés et application", Opération unitaires, Technique de l'ingénieur J2731,pp.1-3, (2005).
- [41] **A. Aloui, A. Zertal** , "Etude de l'élimination de paracétamol par le charbon actif en milieux aqueux", Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution ,pp. 242-247,(2016).
- [42] **R. Genevieve** , "Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines; comme exigence partielle de la maitrise en Science des pates et papiers" ,Université de Québec ,(2011) .
- [43] **K.C.Nebaghie**, " Adsorption de Cu(II) par le sable de Martil : Études des paramètres influençant la réaction d'adsorption et modélisation" ,thèse de doctorat en chimie,Université de Maroc,(2016).

- [44] **N. Guerbi** , "Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels", thèse de doctorat en Génie des procédés , Université Mentouri , Constantine, (2008).
- [45] **L. Philip** , " Texture des matériaux pulvérulents ou poreux " , Technique de l'ingénieur, (2012).
- [46] **K. Bellir** , "Caractérisation et étude de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges" , Thèse de Magister en chimie industrielle en Génie chimique, Université Mentouri , Constantine, (2002) .
- [47] **S. Larous** , "Etude Expérimentale de la Capacité de Rétention de Polluants Organiques et Métalliques par la Sciure de Bois", thèse de Doctorat en Génie des procédés , Université Constantine 3, Constantine, (2014).
- [48] **A. O. Dada, A. P. Olalekan, A. M. Olatunya, A.M., O. DADA** , "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk", Journal of Applied Chemistry, Vol.3, pp.38-45, (2012).
- [49] **M. Abbas** , "Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux" thèse de doctorat en Chimie des matériaux , Université Mouhamed Bouguara , Boumerdes, (2015).
- [50] **N. Barka, M. Abdennouri, M. EL Makhfouk** , "Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics " , Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers , Vol.42, pp.320-326, (2011).
- [51] **N. Pragnesh , K. Satindar , K. Ekta** , "Removal of Eriochrome Black T by adsorption onto Eucalyptus bark using green technology", Indian Journal using Chemical technology , Vol.18, pp.53-60, (2011).
- [52] **M. Vinuth, H.S. Bhojya Naik, B.M. Vinoda, S.M. Pradeepa, G. Arun Kumar , K. Chandra Sekhar** , " Rapid Removal of Hazardous Rose Bengal Dye Using Fe(III)–Montmorillonite as an Effective Adsorbent in Aqueous Solution" , Environmental & Analytical Toxicology , Vol. 6, pp.1-7, (2016).
- [53] **K. Bellir** , "Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganique par des argiles locales : application dans l'imperméabilisation des C.E.T" , thèse de Doctorat en Génie des procédés , Université Constantine 3, Constantine, (2013).
- [54] **K. Guechi, O. Hamdaoui** , "Sorption of malachite green from aqueous solution by potato peel: Kinetics and equilibrium modeling using non-linear analysis method", Arabian Journal of Chemistry , Vol.9, pp.416-424, (2016).
- [55] **G.Z. Kyzas, E.A. Deliyanni** , "Modified activated carbons from potato peels as green environmental-friendly adsorbents for the treatment of pharmaceutical effluents", chemical engineering research and design , Vol.97, pp.135-144, (2014) .
- [56] **K. Bouhadjra, N. Oubagha , W. Lemlikchi , M. O. Mecherri** , " Valorisation des pelures de pomme de terre pour le traitement des eaux des rejets textiles", Laboratoire de chimie appliqué et génie chimie (LCAGC), Université Mouloud Mammeri , Tizi-Ouzou, pp.1-4.
- [57] **F. W. Abdulrahman, L. G. Hassan, A. Itodo , S. A. Maigandi** , " Freundlich Adsorption Isotherms of Adsorbent from H_3PO_4 and $ZnCl_2$ Treated Irish Potato Peels", Nigerian Journal of Basic and Applied Sciences, Vol.16, pp.263-268, (2008).
- [58] **N. Gubta, A. K. Kushwaha, M. C. Chattopadhyaya** , " Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution", Arabian Journal of Chemistry , Vol.9, pp.707-716, (2016).
- [59] **K.Z. El Wakeel, A.M. Yusif** , " Adsorption of malathion on thermally treated EGG shell material", Fourteenth International Water Technology Conference , Cairo, Egypt , pp.53-65, (2010).

- [60] **A. Mahtab , R.A. Adel Usman, S. L. Sang, K. Sung-Chul , J. Jin-Ho** , " Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions", *Journal of Industrial and Engendering Chemistry* ,Vol.18,pp.198-204,(2012).
- [61] **N. Yeddou, A. Bensmaili** , " Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature", *Desalination* ,Vol.206,pp.127–134,(2007).
- [62] **K. E. Guzide** , "Investigation the applicability of eggshell for the treatment of a contaminated mining site", *Mineral engendering*,Vol.76,pp.10-19,(2015).
- [63] **W. T. Tsai, J. M. Yang, C. W. Lai, Y.H. Cheng** , " Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane", *Bioresource Technology* ,Vol.97,pp.488–493,(2006).
- [64] **A. Rais, K. Rajeev, H. Shaziya** , " Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity", *Arabian Journal of Chemistry* ,Vol.5,pp.353–359,(2012).
- [65] **S. Boumchita, A. Lahrichi** , " Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre ", *J. Mater. Environ. Sci*,vol.7,No.1,pp.73-84,(2016).
- [66] **F. Benabdallah** , " Contribution à la production d'éthanol à partir des épluchures de pomme de terre" , thèse de Master en Gestion de la Qualité dans les Industries Agroalimentaire, Université Aboubakr Belkaïd,Tlemcen,(2016).
- [67] **K. Boufares** , " Comportement de trois variétés de pommes de terre (Sunta,Désirée et Chubaek) entre deux milieux de culture substrat et hydroponique", thèse de magister en agronomie, université Aboubekr Belkaïd , Tlemcen ,(2012)
- [68] **M.L. Foconnier , P. Deloplace** , "Valorisation industrielle de la pomme de terre" .
- [69] https://fr.wikipedia.org/wiki/Structure_de_l'œuf_d'oiseau.(2017).
- [70] **S. ARRIS** , "Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-produits de Céréale . thèse de doctorat en Génie des procédés", Université Mentouri ,Constantine,(2008).
- [71] **M. R. Samarghany, E. Hoseinzade** , " Biosorption of reactive Black 5 from aqueous solution using acid treated biomass from potato peel waste", *Bio Ressources*,vol.6,No.4,pp.4840-4855,(2011).
- [72] ASTM D3173-03, 2002, Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and coke ,Annual book of ASTM standard, Vol. 5.6,(1974).
- [73] ASTM_D3174-022002, Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal,Annual book of AST standard,Vol.5.6, (1974).
- [74] ASTM D3175-02,2002, Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coke from Coal, Annual book of AST standard, Vol.5.5,(1973).
- [75] **F. Guedira** , "Chapitre III, Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible", Filière SMC, S4, Module 14, Cours de Spectroscopie,(2018).
- [76] **I.MEdjaoui** , "ChapitreII: La Spectrophotométrie", Département de Biologie,Module : Techniques d'analyses Biochimiques et Moléculaire ,Université Hassiba Benbouali , Chlef
- [77] **M. Pinta** , "Spectrométrie d'absorption atomique" ,Technique de l'ingénieur,(1985).
- [78] **V. Decruyenaere, E. Froidmont, P. Saiv , P. Rondia** , "Thill -valorisation des co-produits de la pomme de terre en production animale", Journée d'étude Pomme de terre - CRA-W Gembloux ,pp. 76-87,(2005).
- [79] **T.Aman, A. A. Kazi , M.U.Sabri** , " Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* ,Vol. 63 ,pp. 116–121,(2008).
- [80] **C. Ayrat** , " Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif", Thèse de Doctorat , Université de Toulouse, France,(2009).

- [81] **M. V. Lopez Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno Castilla, F. Carrasco Marin**, " On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques", *Carbon*, Vol.37, No.8, pp.1215-1221, (1999).
- [82] **O. A. Ekpete, P. Harcourt**, " Preparation and characterization of activated carbon derived from fluted pumpkin stem waste (*Telfairia occidentalis* Hook F)", *Research Journal of Chemical Sciences*, Vol.1, No.3, pp. 10-17, (2011).
- [83] **K. László**, "Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions", *Applied surface science* Vol.252, No.16, pp.5752-5762, (2006).
- [84] **K. László**, " Heterogeneity of activated carbons in adsorption of aniline from aqueous solutions" ,*Applied surface science* , Vol.253, No.21, pp. 8762-8771, (2007)
- [85] **M. Khormaei, B. Nasernejed , M. Edris**, "Copper bio sorption from aqueous solution by Sour orange residu", *Journal of Hazardous Material*, Vol.149, pp.269 –274, (2007) .
- [86] **S. L. Goertzen, K. D. Thériault, A. M. Oickle, A. C. Tarasuk, H. A. Andreas**, "Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination", *Carbon* , Vol. 48, No.4, pp. 1252-1261, (2010).
- [87] **B. Salim**, "Préparation et caractérisation des adsorbants a base de boue résiduaire pour l'élimination de polluants organique de l'eau", thèse de doctorat en Génie des procédés , Université Constantine 3, Constantine, (2015).
- [88] **M. Lotfi**, "Cours de Spectroscopie IR".
- [89] "Tables de fréquences des vibrations de valence caractéristiques en air".
- [90] **L.B.L. Lim , N. Priyantha , D. T. B. Tennakoon, H. I. Chieng**, " Breadnut peel as a highly effective low-cost biosorbent for methylene blue: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies", *Arabian Journal of Chemistry* , Vol. 10, pp.3216-3228 (2007).
- [91] **H. I. Taleb, Y. Chehade , M. Abou Zour**, " Corrosion Inhibition of Mild Steel using Potato Peel Extract in 2M HCl Solution", *International Journal of Electrochemical Science* , Vol. 6, pp. 6542 - 6556, (2001)
- [92] **F. C. Jose Valente, L. R. Roberto**, "Sorption mechanism of Cd(II) from water solution onto chicken eggshell", *Applied Surface Science*, Vol.276, pp.682-690, (2013).
- [93] EAG Laboratories, Copyright EAG Inc, (2018).
- [94] **G. Pierre**, "La diffraction des rayons x par les poudres", Université Bordeaux 1, (2012).
- [95] **A. AUZENDE**, "Techniques Analytiques en Sciences de la Terre ,Quelques techniques de la Minéralogie", Institut de Minéralogie Physique Matière .
- [96] **C. Craulière, S. Molon**, "La microscopie électronique à balayage :principe et application", Centre de recherche MSD-Chibret 63203 Riom, Vol.2, No.1, pp.49-54, (1989).
- [97] **T. Ennil Kose, K. Betul**, "Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell", *Chemical Engineering Journal* , Vol.178, pp.34-39, (2011).
- [98] **S. Laxmi Gayatri, M.d. Ahmaruzzaman**, "Development of Adsorbent from Solid Waste of Potato Peel for Decontamination of Wastewater Containing 4-Nitrophenol", *Journal of International Academy of Physical Sciences* , Vol.16, No.4, pp.407-420, (2012).
- [99] **E. ERRAIS**, "Réactivité de surface d'argiles naturelles, Etude de l'adsorption de colorants anioniques", thèse de doctorat , Université Strasbourg, France , (2011) .
- [100] **Y. Jannot**, "Isothermes de sorption ,modèles et détermination", (2008).
- [101] "Plateforme d'analyse et de caractérisation", (P.C.Balard) ,Fédération de Recherche Chimie Balard – FR3105.
- [102] **M.A. Wahab, S. Jelleli, N. Jedidi**, "Ammonium biosorption onto sawdust, FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling", *Bioresource Technology* , Vol. 101, pp. 5070–5075, (2010) .

- [103] **N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martinez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols**, "Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste", *Separation and Purification Technology*, Vol. 50, pp. 132-140, (2006).
- [104] **N. H. Aydin, Y. Bulut, Y. Cigdem**, "Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbent", *Journal of Environment Management*, Vol. 87, pp. 37-45, (2008).
- [105] **F. Gomri**, "Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols", thèse de magister en Génie chimique, Université Ferhat Abbass, Sétif, (2010).
- [106] "An introduction to calculation methods for surfaces area and pore size from Gas sorption data", Quantachrome Instrument, Porous Material Primers, Springer, (2004).
- [107] **E.A Shkol'nikov, E. V. Sidorova**, "Analytical Equation for Calculating the Pore Size Distribution from Adsorption Data", *Physical Chemistry*, Vol. 412, pp. 4-7, (2007).
- [108] **N. Yeddou Mezenner, Z. Bensaadi, H. A. Lagha Bensmaili**, "Etude de l'adsorption d'une mixture de composés biorecalcitrants en milieu aqueux", *Larhyss Journal*, pp. 7-16, (2012).
- [109] **Z. Ghanem Lekhal, S. Kouiten**, "Elimination de l'ibuprofène par adsorption sur un déchet argileux régénéré", mémoire de Master en Génie Pharmaceutique, Université Constantine3, Constantine, (2013).
- [110] "An explanation of point of zero charge", Part I, *Rails back's Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry*, (2006).
- [111] **R. Claude**, ancien professeur du lycée des haberges 20014 Vesoul France, "Dosage des ions Nickel (II) par l'ETDA", concours aggregation interne 2011.
- [112] **A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E. K. Lhadi, M. Bensitel**, "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium)", *J. Mater. Environ. Sci*, Vol. 5, No. 6, pp. 1927-1939, (2014).
- [113] **V. Delhumeau**, "élimination de pesticides sur charbon actif en grain (cag) : adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des cag", thèse de l'université de poitiers, France, (2000).
- [114] **A. M. Sancha, R. O'Ryan, O. Perez**, "The removal of arsenic from drinking water and associated costs: the Chilean case. Interdisciplinary perspectives on drinking water risk assessment and management", *Proceedings of the Santiago Symposium*, September 1999, IAHS publ, Vol. 260, pp. 17-25, (2000).
- [115] **Yahiaoui, Khemissi**, "Incidence de la présence simultanée de la minéralisation et de la matière organique azotée sur la combinaison chloration adsorption des substances humiques sur charbon actif. Application à des eaux de surface", thèse de Doctorat en Science en Hydrologie, Université Mohamed Khider, Biskra, (2015).
- [116] **S. Hamzaoui**, "Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif", thèse de Doctorat en LMD Hydrolyque, Université Mohamed Khider, Biskra, (2017).
- [117] **S. Guiza, M. Bagane**, "Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite", *Revue des Sciences de l'Eau*, Vol. 26, No. 1, pp. 39-51, (2013).
- [118] **A. O. Yalcin, G. Selda, A. Nevin**, "the adsorption of methylene blue from aqueous solution by using waste potato peels, equilibrium and kinetic studies", *Journal of Scientific and industrial research*, Vol. 7, pp. 817-821, (2012).
- [119] **Y. S. Ho, G. McKay**, "Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat", *Adsorption Science & Technology*, Vol. 20, No. 8, pp. 797-813, (2002).

- [120] **M. Chabani, A. Bensmai** , " Kinetics of nitrate adsorption on Amberlite IRA400 resin", *Desalination*, Vol. 206,pp. 560-567,(2007).
- [121] **C. Djelloul** , " Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluent textiles", thèse de Doctorat en Chimie industrielle, Université Mohamed Khider , Biskra ,(2014).
- [122] **Sehili et al.**,"Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieux aqueux".*Sciences & Technologie* ,pp. 57-62,(2008)
- [123] **S. Nethaji , A. Sivasamy , A. Mandal** ,"Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from Juglans regia shell biomass", *Int. J. Environ. Sci. Technol* ,Vol.10,pp. 231–242,(2013).
- [124] **Sekar, M. Sakthi, V. Rengaraj** , " Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell", *Journal of Colloid and Interface Science* ,Vol. 279,pp.307-313,(2007).
- [125] **F. Al Mardini** , " Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles".Thèse de doctorat en Chimie et Microbiologie de l'Eau , Université de Poitiers,France,(2008) .
- [126] **M. Abbas** ,"Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux. thèse de doctorat en Chimie des matériaux ", Université Mouhamed Bouguara ,Boumerdes,(2015).
- [127] **Hall, K. Eagleton, L. Acrivos** ,"Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* ,Vol.5,No.12,pp. 212-223,(1966).
- [128] **J.F. García Araya, F.J. Beltrán, P. Álvarez, F.J. Masa**,"Activated carbon adsorption of some phenolic compounds Present in Agroindustrial Wastewater",*Adsorption*, Vol. 9,pp. 107-115,(2003).
- [129] **F. Benamraoui** ,"Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture", thèse de Magister en Génie chimique , Université Ferhat Abbas ,Sétif 1,(2014).
- [130] **A. Ioannis , Z. K. George** ," Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature", *Journal of molecular liquids*, Vol.200,pp.381-389,(2004).
- [131] **F. C. WU, R. L. Tseng, R. S. Juang** , "Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay", *Environmental Technology*,Vol. 22 ,pp.721-729,(2001).
- [132] **A.Albadarin , C. Mangwandi, M. W. Gavin, J.Stephen** ",Biosorption Characteristics of Sawdust for the Removal of Cd(II) Ions: Mechanism and Thermodynamic Studies", *Chemical Engineering Journal* ,Vol.168,No.2,pp. 691-699,(2011) .
- [133] **K. Dj. Belaid, S. Kacha** ,"Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois" , *Revue des sciences de l'eau* ,*Journal of Water Science*,Vol.24,pp.131-144,(2011) .
- [134]" La diffusion et l'effusion des gaz (Loi de Graham)",*Chimie* , Bibliothèque virtuelle,(2018) .

ANNEXE A

1 .Données spectrales et courbe d'étalonnage du NET

1.1 Spectre du NET

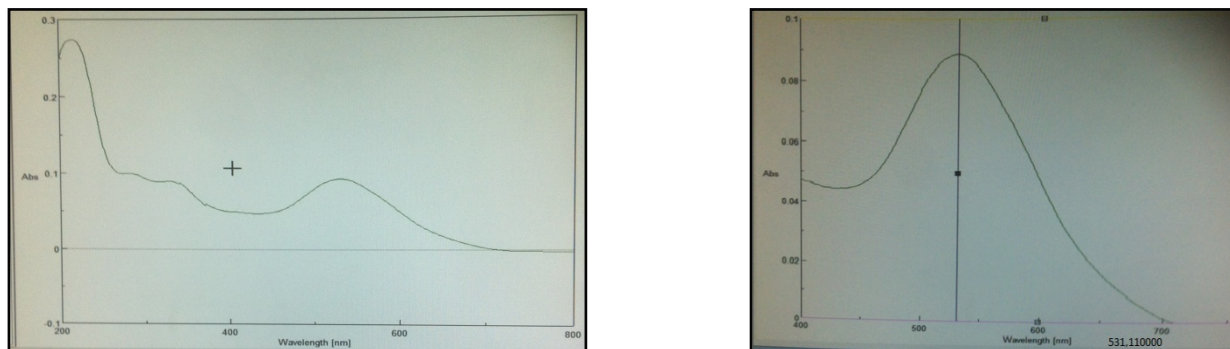


Figure 1 Spectre d'absorption du NET

1.2 La courbe d'étalonnage du NET

Tableau 1 Données de la courbe d'étalonnage

Concentration (mg.L ⁻¹)	Absorbance
0	0
2	0,0326
3	0,0536
4	0,0675
5	0,079
6	0,0958
7	0,1133
8	0,14
9	0,1608

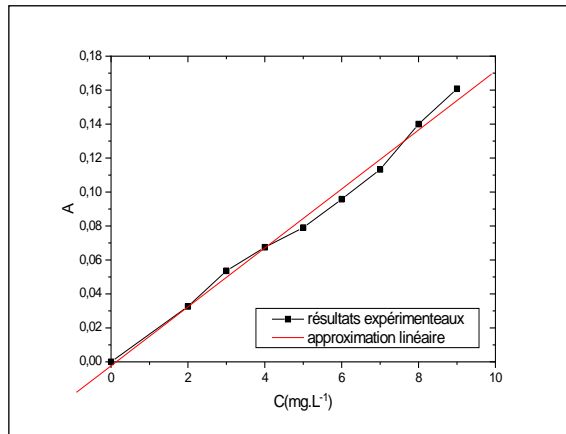


Figure 2 Courbe d'étalonnage du NET

La régression linéaire des données expérimentales de la courbe d'étalonnage du NET:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error	
A	-0,00234	0,00344	
B	0,01736	6,12293E-4	
R	SD	N	P
0,99567	0,00508	9	<0.0001

2 .Données spectrales et courbe d'étalonnage du RB

2.1 Spectre du RB

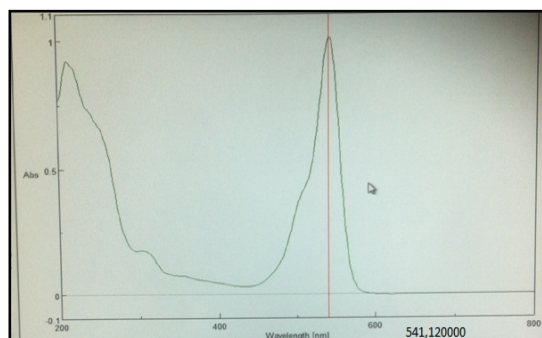


Figure 3 Spectre d'absorption du RB

2.2 La courbe d'étalonnage du RB

Tableau 2 Données de la courbe d'étalonnage

Concentration (mg.L ⁻¹)	Absorbance
0	0
2	0,1205
3	0,18
4	0,2324
5	0,294
6	0,3788
7	0,4507
8	0,5335
9	0,6004

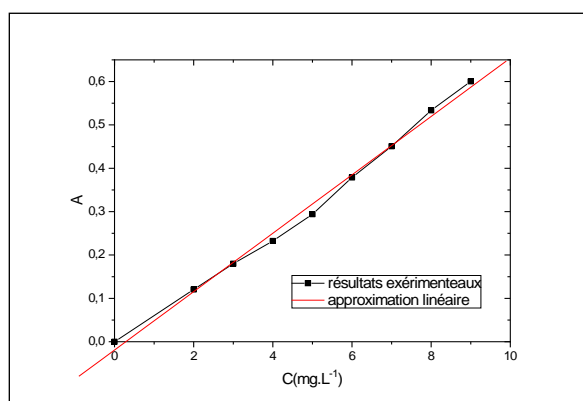


Figure 4 Courbe d'étalonnage du RB

La régression linéaire des données expérimentales de la courbe d'étalonnage du RB:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error
A	-0,01939	0,01055
B	0,06753	0,00188
R	SD	N P
0,9973	0,01559	9 <0.000



Nom et Prénom : Miada BENKARTOUSSA

Titre : utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus
d'un polluant

Thèse en vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat en
Génie des Procédés ,Option: Génie de l'Environnement

Résumé

L'objectif de la présente étude est d'exploiter des déchets non valorisables issus de l'industrie agroalimentaire comme adsorbants pour traiter les effluents chargés en colorants récalcitrants. Les déchets considérés sont les épluchures de pomme de terre et les coquilles d'œufs et les colorants sont le Noir d'Eriochrome T (NET) et le Rose Bengale (RB). Les déchets ont été testés à l'état brut, activé et en mélange (hybride) .

Des analyses physiques (taux de cendres, matières volatiles et carbone fixe) et chimiques (pH en solution, pH_{PZC} , titrage de Boehm) des adsorbants ont été examinées. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse morphologique (détermination de la surface spécifique de BET), la fluorescence des rayons X (XRF), la diffraction des rayons X (DRX), analyse de surface (MEB). L'adsorption du NET et du RB sur les EPTB et les COB et M(50%) en mode batch a été étudiée sous l'effet de différents paramètres à savoir: le temps de contact, pH, la concentration initiale du colorant, la vitesse d'agitation et la température. L'adsorption des colorants diminue avec l'augmentation du pH. Les modèles cinétiques du pseudo premier ordre, deuxième ordre, Elovich, Freundlich modifié ont été appliqués. La cinétique de sorption est de pseudo deuxième ordre. Les données expérimentales de sorption suivent le modèle de Langmuir.

Les paramètres thermodynamiques calculés suggèrent que l'adsorption est physique; l'adsorption a été trouvée endothermique dans l'intervalle de températures [20°C-40°C] et exothermiques dans l'intervalle de température [40°C-80°C]; les paramètres thermodynamiques ΔG et ΔS varient selon le système étudié et la température. Par exemple l'adsorption du RB en mélange avec le NET sur M(50%) le ΔG indique un processus spontané pour l'intervalle de température [20°C-40°C] et assez lent pour [60° C -80° C].

Seul ou mélangé, le RB est mieux adsorbé que le NET et les COB et le M(50%) restent les deux adsorbants les plus performants par rapport aux épluchures de bananes brutes, les épluchures de pomme brutes et la bentonite.

Le support hybride présente une efficacité appréciable où en effet pour une concentration de 25 mg. L⁻¹ et à pH 6.4, sous une agitation de 500rpm pendant 120 minutes et une température de 20°, le rendement atteint les valeurs de 65 et 90% pour le NET et le RB, respectivement

Mots clés : Sorption, Etat brut, Epluchures de pomme de terre, Coquilles d'œufs, Noir d'Eriochrome T, Rose Bengale.

Directeur de thèse : Sihem ARRIS - Université Constantine 3

Année Universitaire : 2020-2021