

Remerciements

Nous remercions en premier lieu, Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et les capacités nécessaires pour réaliser ce travail.

*Nous adressons nos plus sincères et vifs remerciements à **M^{me} ANNANE Kahina** d'avoir accepté de nous encadrer et pour son accompagnement au cours de ce travail, on la remercie pour ses conseils pertinents, ses orientations judicieuses et sa grande disponibilité.*

*On remercie énormément **M^r GRABI Hocine (Co-encadreur)** pour sa gentillesse, sa grande disponibilité, et son aide précieuse.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude et notre vive reconnaissance à l'égard des membres de jury: **M^{me} BEKDA Hamida. (MCA)** d'avoir accepté de présider le jury de notre soutenance et **M^{me} AZIRI Sabrina (MCB)** d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Nos remerciements s'adressent également aux ingénieurs des laboratoires de l'université Mouloud Mammeri pour leur aide et leur constante disponibilité.

Dédicaces

*Avec l'aide et la grâce de Dieu, nous avons achevé ce modeste
travail dont je dédie :*

*A la mémoire de mon grand-père et ma belle mère que dieu les
accueils dans son vaste paradis.*

*A mes chers parents pour leur amour, leurs sacrifices et leurs
encouragements, que dieu les protège et les entourent de sa
bénédictioin.*

A mon cher mari Karim qui m'a soutenu

A ma chère grand-mère que dieu la protège

*A mes sœurs (Malika, Zoulikha, Kenza) et mes frères (Amar,
Ramdane, Nordine) qui sont la source d'amour et d'encouragement.*

*A ma belle famille (beaux frères et belles sœurs), mes nièces,
mes neveux, mes oncles, mes tentes, mes cousines et mes cousins
que j'aime.*

*A ma très chère tante (Malika et sa famille) qui m'a toujours
soutenu*

A tous mes collègues et amies

A toutes les personnes qui m'ont soutenu d'une façon ou d'une autre

Houria IKENE

Dédicaces

Avec l'aide et la grâce de Dieu, nous avons achevé ce modeste travail dont je dédie :

A mes chers parents pour leur amour, leurs sacrifices et leurs encouragements, que dieu les protège et les entourent de sa bénédiction.

A mes frères Yacine et Sidali qui sont la source d'encouragement et de motivation

A ma famille, mes oncles, mes tantes, mes cousins et mes cousines que j'aime.

A mes très chers amis que je considère comme mes frères : Abdou ; Brahim ; Anis ; Wahid ; et plus spécialement Redouane

A toutes les personnes qui m'ont soutenu d'une façon ou d'une autre

Adel SEBIH

LISTE DES ABREVIATIONS

A	Absorption
A_T	Constante d'équilibre de Timkin
Ads	Adsorption
BC	Belu de cibacron
BS	Bleu solophényl
B_T	Chaleur d'adsorption de Timkin
BET	Brunauer-Emmett et Teller
C°	Degré Celsius
C_t	Concentration du colorant à l'instant t
C_e	Concentration du colorant à l'équilibre
$CaCO_3$	Carbonate de calcium
IR	Infrarouge
Max	Maximum
MEB	Microscope électronique à balayage
pH	potentiel Hydrogène
pH_{pzc}	pH point zéro charge
POA	Procédés d'oxydation avancée
POC	Procédés d'oxydation classique
q_e	Quantité de soluté adsorbée
q_{max}	Capacité maximale d'adsorption
q_t	Capacité d'adsorption à l'instant t
R^2	Coefficient de corrélation
R	Constante des gaz parfaits
R_L	Facteur de séparation
T	Température (K)
t	Temps de contact
UV	Ultra-violet
tr/min	Tours par minute
λ	Longueur d'onde d'absorption maximale
ΔG°	Variation d'enthalpie libre standard
ΔH°	Variation d'enthalpie standard
ΔS°	Variation d'entropie standard

LISTES DES FIGURES

CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES COLORANTS

Figure I.1: Structure moléculaire des colorants selon la classification chimique	6
Figure I.2: Structure moléculaire des colorants selon la classification tinctoriale.....	7
Figure I.3: Différents procédés d'élimination des colorants.....	9

CHAPITRE II : PROCEDE D'ADSORPTION

Figure II.1: Processus de l'adsorption physique et chimique.....	12
Figure II.2: Classification des isothermes d'adsorption selon <i>Giles</i>	14
Figure II.3: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un adsorbant.....	16
Figure II.4: Coquilles d'œufs de poule.....	19
Figure II.5: Composition de la coquille d'œuf.....	19

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

Figure III.1: Spectre visible des colorants BS et BC.....	23
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage des deux colorants étudiés.....	24
Figure III.3: Protocole de préparation de l'adsorbant (poudre de coquilles d'œufs).....	25
Figure III.4: Détermination du point de charge nulle de la poudre de coquilles d'œufs...	26
Figure III.5 : Dispositif expérimental du système d'agitation va et vient.....	27
Figure III.6: Photo du spectrophotomètre UV-visible.....	29

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure IV.1: Analyse par spectroscopie infrarouge de poudre de coquilles d'œufs.....	31
Figure IV.2: Images MEB de l'adsorbant naturel coquilles d'œufs	32
Figure IV.3: Influence de la masse de l'adsorbant sur l'élimination des colorants.....	33
Figure IV.4: Influence du pH sur l'élimination des colorants BS et BC par la poudre de coquilles d'œufs.....	34
Figure IV.5: Effet de la cinétique sur l'élimination des colorants BS et BC par la poudre de coquilles d'œufs.....	34

Figure IV.6: Quantité adsorbée des colorants BS et BC sur la poudre de coquilles d'œufs.....	35
Figure IV.7: Représentation du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'élimination du BS et BC par a poudre de coquilles d'œufs.....	37
Figure IV.8: Représentation du modèle cinétique du pseudo second ordre pour l'élimination du BS et BC par a poudre de coquilles d'œufs.....	37
Figure IV.9: Influence de granulométrie sur l'élimination du colorant BS sur les coquilles d'œufs	38
Figure IV.10 : Influence de la concentration initiale des colorants sur l'élimination de BS et BC la poudre de coquilles d'œufs.....	39
Figure IV.11 : Représentation graphique des isothermes de l'élimination des colorants BS et BC du BC sur les coquilles d'œufs	40
Figure IV.12: Modèle linéaire de Langmuir pour l'élimination du colorant BS et BC par la coquille d'œuf.....	41
Figure IV.13: Modèle linéaire de Freundlich pour l'élimination du colorant BS et BC par la coquille d'œuf.....	42
Figure IV.14: Influence de la température sur l'élimination du colorant BS et BC sur les coquilles d'œufs.....	42
Figure IV.15: Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (K^{-1}) pour BS et BC.....	43
Figure IV.16: Variation du pourcentage de récupération du BS et BC en fonction des différents éluants.....	45

LISTES DES TABLEAUX

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes4

CHAPITRE II : PROCEDE D'ADSORPTION

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....12

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de la coquille d'œuf.....20

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

Tableau III.1: Liste des produits chimiques utilisés dans cette étude.....22

Tableau III.2: Structure et Propriétés physique et chimique des colorants étudiés.....22

Tableau III.3: Valeurs d'absorbance = f(C) à $\lambda_{\max} = 587\text{nm}$ pour le bleu solophényl.....23

Tableau III.4: Valeurs d'absorbance = f(C) à $\lambda_{\max} = 625\text{nm}$ pour le bleu de cibacron.....23

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.1 : Caractéristiques texturales de la coquille d'œuf déterminées à partir des mesures de sorption de l'azote32

Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques relatifs de l'adsorption des colorants BS et BC sur la poudre de coquilles d'œufs.....36

Tableau IV.3 : Paramètres d'équilibre d'adsorption calculés selon le modèle de Langmuir, Freundlich et celui de Temkin.....40

Tableau IV.4: Détermination des paramètres thermodynamiques du colorant BS.....43

Tableau IV.5: Détermination des paramètres thermodynamiques du colorant BC.....43

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	---

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.1. Introduction.....	4
I.2.Définition.....	4
I.3.Classification des colorants	4
I.3.1. Classification chimique.....	5
I.3.2.Classification tinctoriale	6
I.4.Application des colorants.....	7
I.5. Aspect toxicologique.....	8
I.6. Procédé de traitement des colorants.....	8
I.6.1. Procédés biologiques.....	9
I.6.1. Procédés physiques.....	9

CHAPITRE II : PROCEDES D'ADSORPTION

II.1.Introduction.....	11
II.2.Définition.....	11
II.3.Types d'adsorption.....	11
II.4.Facteurs influençant l'adsorption.....	12
II.5. Isothermes d'adsorption.....	13
II.5.1. Classification d'isothermes d'adsorption	13
II.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	14
II.6.Mécanisme d'adsorption.....	16
II.7.Modèles cinétiques d'adsorption.....	17
II.7.1.Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	17
II.7.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre	17
II.8.Détermination des paramètres thermodynamiques.....	17
II.9 Adsorbants naturels	18
II.10 Coquilles d'oeufs	18

PARTIE EXPERIMENTALE**CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES**

III.1. Produits chimiques.....	22
III.1.1. Composés inorganiques.....	22
III.1.2. Colorants.....	22
III.2. Adsorbant.....	24
III.2.1 Etapes de préparation de la poudre de coquilles d'œufs.....	24
III.2.2 Détermination du pH point zéro charge.....	25
III.3. Dispositif expérimental.....	26
III.4. Expérience d'adsorption.....	27
III.5. Techniques d'analyses et de caractérisation.....	28
III.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	28
III.5.2. Spectroscopie Infrarouge.....	29
III.5.2. Microscopie électronique à balayage.....	29
III.5.3. Mesure de la surface spécifique (BET).....	29

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction.....	31
IV.2. Caractérisation de l'adsorbant.....	31
IV.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	31
IV.2.2. Détermination de la surface spécifique par B.E.T.....	32
IV.2.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage.....	32
IV.3. Effet des paramètres d'adsorption.....	33
IV.3.1. Effet de la masse de l'adsorbant.....	33
IV.3.2. Influence du pH.....	34
IV.3.3. Effet du temps de contact.....	34
IV.3.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	36
IV.3.5. Effet de la granulométrie.....	38
IV.3.6. Effet de la concentration initiale du colorant.....	38
IV.3.7. Isotherme d'adsorption du BS et BC.....	39
IV.3.8. Linéarisation des isothermes d'adsorption.....	40
IV.3.9. Effet de la température.....	42
IV.3.10. Etude thermodynamique.....	43

IV.3.11. Etude de la désorption du BS et BC.....	44
CONCLUSION GENERALE	47
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	50

INTRODUCTION GENERALE

Au fil des années, la qualité de l'eau se détériore en raison des activités humaines, de l'accroissement de la population, de l'urbanisation non planifiée et de l'utilisation non qualifiée des ressources naturelles en eau.

L'industrie textile génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Ces derniers sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine. Ils sont devenus un problème mondial et représentent une menace sérieuse pour la faune et la flore en raison de leur bioaccumulation, leurs propriétés non biodégradables et leur toxicité.

Pour cela, différentes méthodes ont été développées pour éliminer ces polluants, telles que l'adsorption, l'ultrafiltration, la coagulation/floculation, l'osmose inverse, l'électrodialyse, la séparation membranaire et l'oxydation avancée. Dans la plupart des cas, ces méthodes sont très coûteuses et génèrent des déchets secondaires. Parmi ces procédés, l'adsorption est une technologie de traitement conventionnelle peu coûteuse, couramment utilisée pour le traitement des eaux usées en raison de sa simplicité, de la rapidité à mettre en œuvre et l'abondance localement des biosorbants.

Dans cette étude, notre choix s'est porté sur l'utilisation des coquilles d'œufs qui sont des déchets rejetés dans l'environnement par les usines agroalimentaires en Algérie. Cependant, leur valorisation dans la perspective environnementale serait un excellent moyen dans le but d'apporter une solution aux industries textiles Algériennes, pour éliminer des colorants dans les effluents des eaux usées par des biomatériaux à faible coût.

L'objectif de ce travail est porté sur l'étude de l'adsorption de deux colorants textiles anioniques: bleu de cibacron et bleu solophényl de solution aqueuse et en mode statique. Premièrement, nous avons procédé à l'optimisation de quelques paramètres extrinsèques du biomatériau (coquilles d'œufs), ainsi que la modélisation cinétiques, isothermes et études thermodynamique. Ensuite la caractérisation par méthodes Infra-rouge, BET et MEB, nous a permis l'interprétation des résultats à l'échelle du laboratoire.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique portant sur les colorants.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les notions de base concernant le phénomène d'adsorption.

Le troisième chapitre concerne la partie matériel et méthodes, nous présentons la description du mode de préparation de l'adsorbant, le dispositif expérimental et les différentes techniques de caractérisations et d'analyses.

Le quatrième chapitre présente l'interprétation des résultats.

Enfin, une conclusion récapitule les principaux résultats obtenus au cours de cette étude.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.1. Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été des composés qui sont rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne et constituent une matière de base dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, pharmaceutique, cosmétique, papeterie et plus particulièrement le secteur de textile. La plupart de ces industries rejettent les effluents dans l'environnement sans traitement préalable, ce qui pose de graves problèmes écologiques et sanitaires.

Ces rejets colorés, qui génèrent des effets néfastes, sont très dangereux pour l'environnement même à de faibles concentrations et ils sont cancérigènes et mutagènes [1].

I.2. Définition

Un colorant est une substance généralement organique, naturelle ou synthétique capable de colorer durablement le support en s'y fixant.

Cette entité colorante possède des groupements, qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation et une meilleure solubilité dans l'eau: auxochromes.

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont représentés dans le tableau I.1

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [2]

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

I.3. Classification des colorants

Certains auteurs regroupent les colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent (classification chimique) [3], d'autres les regroupent d'après leurs modes d'application sur les substrats (classification tinctoriale) [4].

I.3.1. Classification chimique

Les familles des colorants les plus utilisés selon cette classification comme le montre la figure I.1 sont:

a) Colorant anthraquinonique

L'anthraquinonique est un dérivé de l'anthracène, qui présente le chromophore carbonyle ($> C = O$) sur un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

b) Colorant indigoïde

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ils sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutiques ainsi que dans des diagnostics médicaux.

c) Colorant azoïque

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques (A et B).

d) Colorant phtalocyanine

Ce type de colorant est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Le plus utilisé est le colorant phtalocyanine du cuivre pour sa stabilité, il est appliqué dans le domaine des pigments.

e) Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés ont une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

f) Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont caractérisés par une intense fluorescence et ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression.

g) Triphénylméthanes

Le triphénylméthane possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. La principale application de ce colorant est la coloration du papier.

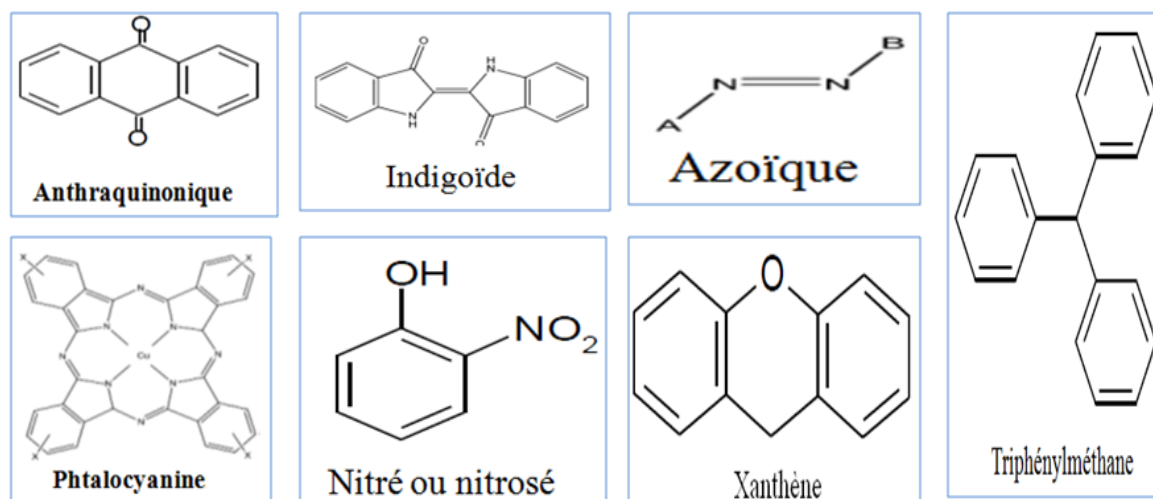


Figure I.1 : Structure moléculaire des colorants selon la classification chimique

I.3.2. Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture et sur la nature de la fixation.

a. Colorants acides ou anioniques

Ils sont très solubles dans l'eau grâce à la présence d'un ou de plusieurs groupes sulfonates ou carboxylates dans la molécule du colorant. Certains colorants acides permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon et polyamide).

b. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels solubles dans l'eau, porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes.

c. Colorants réactifs

Les colorants réactifs sont solubles dans l'eau, ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres.

d. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles dans l'eau et largement utilisés pour la teinture des fibres cellulosiques ainsi que pour celles des polyamides.

e. Colorants à mordants

Ce sont des composés organiques qui contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr, Cu) pour donner différents complexes colorés avec le textile. Ces sels sont appelés des mordants.

f. Colorants directs

Ces colorants sont anioniques et solubles dans l'eau, ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres.

g. Colorants dispersés

Ils sont pratiquement insolubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

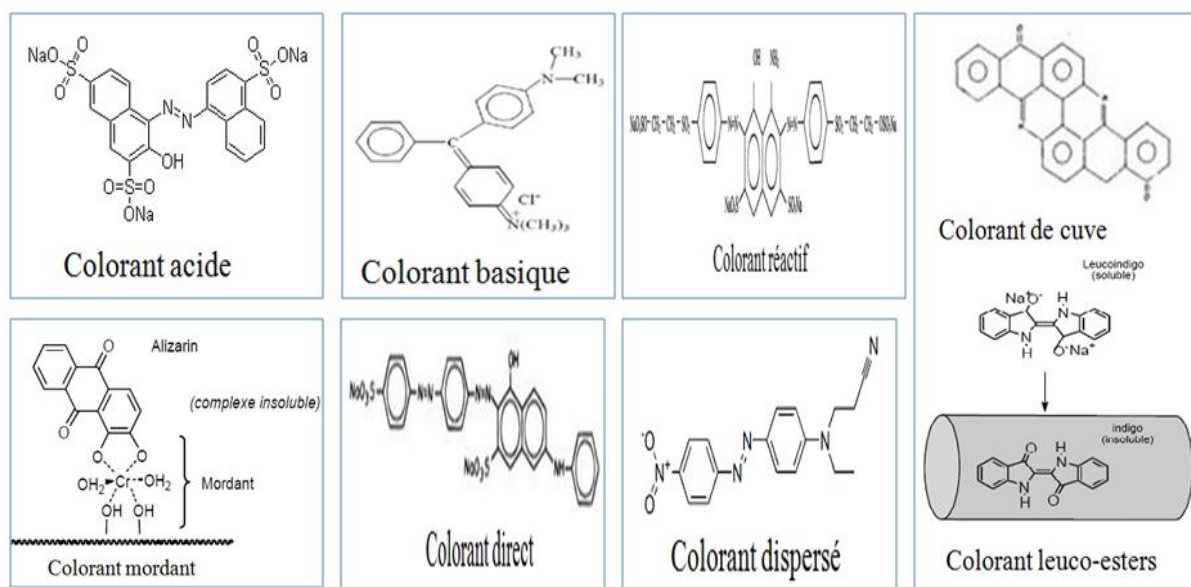


Figure I.2 : Structure moléculaire des colorants selon la classification tinctoriale.

I.4. Application des colorants

Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés [5], on peut citer:

- L'industrie textiles, fourrure et cuir.
- L'industrie de matière plastique (pigment).
- L'industrie du bâtiment: peintures (pigment).
- L'industrie pharmaceutique (colorant).
- L'industrie des cosmétiques.
- L'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires).
- L'imprimerie (papier, encre).

I.5. Aspect toxicologique

Les colorants sont des polluants organiques qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité et leur accumulation.

- Les colorants de synthèse à base d'amines provoquent des irritations de la peau, des réactions allergiques, asthme et entraînent des risques cancérigènes et des tumeurs urinaires.
- Les colorants azoïques présentent des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (cancers de la vessie chez l'homme) [6-7]. La toxicité des azoïques est due à la présence des groupes nitro (-NO₂) et halogènes sur le noyau aromatique.
- Les colorants à base d'arsenic tel que le vert de Scheele provoquent des nausées, diarrhée, des irritations de la peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [8].

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [9]. Les colorants basiques (les triphénylméthanes) sont les plus toxiques pour les algues et les poissons [10].

I.6. Procédés de traitement des colorants

L'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants.

De ce fait, de nombreuses méthodes de dépollution (chimique, biologique et physique) ont été développées pour le traitement de ces eaux et la sauvegarde de l'environnement (figure I.3).

D'après Barclay et Buckley [11] et Kurbus et al. [12], les procédés les plus couramment utilisés dans les industries textiles sont :

I.6.1. Procédés chimiques

✓ Procédés d'oxydation classique (POC):

Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, par des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium, l'ozone, ou encore le peroxyde d'hydrogène, en présence ou non du catalyseur [13].

✓ Les procédés d'oxydation avancée (POA) :

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen de rayonnement ultraviolet (UV) en présence de peroxyde d'hydrogène [14-15].

I.6.2. Procédés biologiques

Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements aérobie (effectué en présence de l'oxygène) et traitement anaérobie; dans ce cas là les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [16].

I.6.3. Procédés physiques

a) Filtration membranaire

Les différentes techniques de filtration peuvent être appliquées pour la séparation et la purification des effluents colorés :

- L'osmose inverse
- La nanofiltration
- La microfiltration
- L'ultrafiltration

b) Coagulation/floculation

Ce procédé est basé sur la transformation des particules colloïdales et des matières en suspension sous forme de floccs, par l'ajout du coagulant en premier temps. Ces floccs sont ensuite séparés par décantation, filtration et/ou flottation [17].

c) Adsorption

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents liquides [18]. Différents supports solides sont utilisés tels que les adsorbants naturels (déchets) en raison des avantages qu'ils procurent en terme de leur abondance, faibles coût et économiquement rentables. L'adsorption s'avère être une technique simple et efficace.

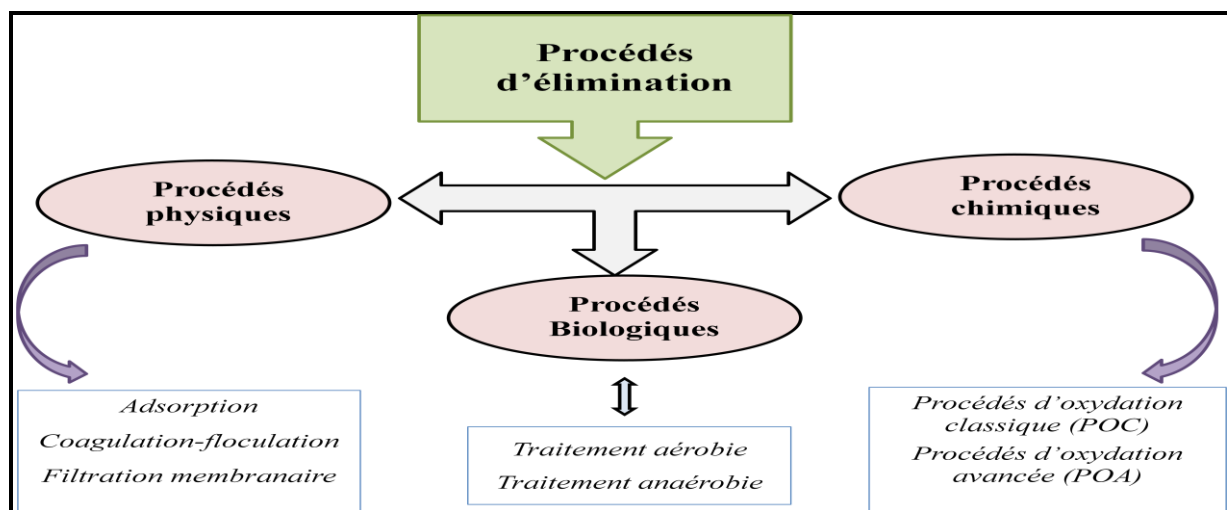


Figure I.3: Différents procédés d'élimination des colorants

CHAPITRE II

PROCEDE D'ADSORPTION

II.1. Introduction

Malgré les nouvelles technologies de développement dans le domaine des traitements des eaux usées, l'adsorption reste un procédé très efficace pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants des rejets textiles ou inorganiques comme les métaux lourds. C'est une technique peu onéreuse, efficace, simple et respectueuse de l'environnement. Cependant la performance et l'efficacité de cette méthode dépendent essentiellement de la nature de l'adsorbant utilisé.

II.2. Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface, elle définit la propriété de certains matériaux appelés adsorbant de fixer à leur surface des molécules appelées adsorbat (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) par des interactions physiques ou chimiques.

Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique [19].

II.3. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions adsorbat-adsorbant et les énergies mises en jeu, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

➤ La physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui se produit à basse températures où les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches). Elle est caractérisée par une faible énergie d'adsorption qui est inférieure à 40 KJ.mol^{-1} , mettant en jeu des forces électrostatiques de type dipôle, liaison hydrogène ou Van der Waals [20].

➤ La chimisorption

L'adsorption chimique est généralement irréversible et limitée à une seule couche d'adsorbat (monocouche) liée chimiquement à la surface de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption met en jeu des liaisons chimiques covalentes et il est caractérisé par des énergies d'adsorption relativement élevées (supérieure à 80 KJ.mol^{-1}) produisant une modification des molécules adsorbées [21].

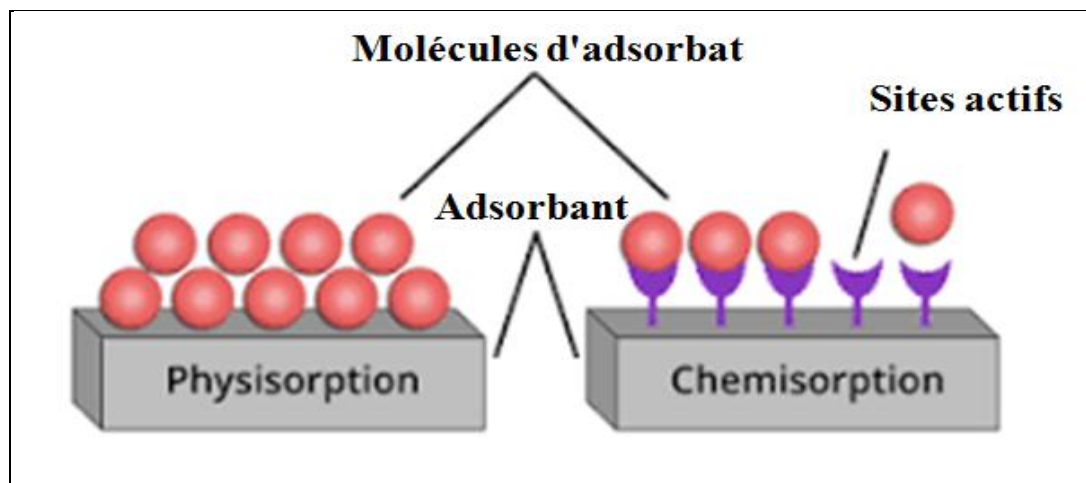


Figure II.1 : Processus de l'adsorption physique et chimique [22].

Certaines fonctionnalités utiles pour reconnaître la chimisorption et la physisorption sont rapportées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [23]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Van Der Waals	Ionique ou covalente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 40 KJ.mol^{-1}	Supérieure à 80 KJ.mol^{-1}
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Energie de liaison	Faible	Forte
Type de couche	Formation en multicouches	Formation en monocouche
Désorption	Facile	Difficile
Réversibilité	Réversible	Irréversibles
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente

II.4. Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de nombreux paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant:

➤ **Surface spécifique**

Elle désigne la surface accessible par rapport à l'unité de poids de l'adsorbant. Il est clair que l'objectif est de fournir des adsorbants avec une grande surface spécifique.

➤ **pH initial**

Dans la plupart des cas, un pH acide favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations.

➤ **Température**

L'adsorption peut être endothermique ou exothermique suivant la nature du matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

➤ **Porosité**

L'adsorption d'une substance augmente avec la diminution de la taille des particules et l'augmentation des pores de l'adsorbant.

➤ **Nature de l'adsorbat**

En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Tandis que les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

➤ **Nature de l'adsorbant**

Si la taille des pores de l'adsorbant est inférieure au diamètre des molécules de l'adsorbat, l'adsorption de ce composé sera limitée, même si la surface de l'adsorbant a une forte affinité pour ce composé [24].

II.5. Isothermes d'adsorption

L'affinité de l'adsorbat vis-à-vis d'un adsorbant est exprimée à l'aide des isothermes d'adsorption, qui sont destinés à décrire la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. La courbe $q_e = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption.

II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

GILES et al. [25] ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur la nature de la pente de la partie initiale de la courbe d'adsorption. Ces isothermes ont été classées en quatre types : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition constante) dont les allures sont présentées à la figure II.2.

Les sous groupes 1 et 2 correspondent à une adsorption monocouche, **3 et 4**, une adsorption multicouche.





















Classe	S	L	H	C
Sous-groupe				
1				
2				
3				
4				
MAX				

Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles en 1960.

Type S: indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbant.

Type L: correspond à une adsorption qui devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration et la diminution de sites d'adsorption disponibles.

Type H: indique une très grande affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé.

Type C: l'adsorption est proportionnelle à la concentration. Le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption.

II.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles mathématiques pour étudier l'adsorption solide-liquide. Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

a) Modèle de Langmuir:

Le modèle de Langmuir proposé en 1918 [26] est appliqué à une surface parfaitement uniforme avec absence d'interactions entre les molécules adsorbées. C'est un modèle simple qui décrit une adsorption en monocouche.

La forme linéaire généralisée de ce type d'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{II. 1}$$

Où : q_e est la quantité adsorbée (mg.g^{-1}), C_e est la concentration d'équilibre des ions adsorbés en solution aqueuse (mg.l^{-1}), q_m est la constante de Langmuir associée à la capacité d'adsorption en (mg.g^{-1}) et K_L liée à l'énergie d'adsorption (L.mg^{-1}).

Les valeurs de K_L et q_m sont déterminées à partir du tracé linéaire de $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e .

Ce modèle est caractérisé par une constante sans dimension R_L indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers 0 et d'autant plus défavorable que R_L tend vers 1. Elle est définie comme suit [27] :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_i} \quad \text{II.2}$$

Où : K_L est la constante de Langmuir, C_i est la concentration initiale (mg.l^{-1}), la valeur R_L indique le type d'isotherme considéré comme irréversible ($R_L=0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L=1$) ou défavorable ($R_L > 1$).

b) Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich proposé en 1926 [28] est appliqué à l'adsorption multicouche et permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant [29].

La forme non linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{II.3}$$

La forme linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e \quad \text{II.4}$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorption en mg.g^{-1} .

K_f : constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption (L.mg^{-1}).

C_e : concentration à équilibre du soluté en mg.L^{-1} .

$1/n$: constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

c) Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat [30].

La linéarisation de l'équation de Temkin peut être exprimée par la relation suivante:

$$q_e = B_T \text{ln}K_T + B_T \text{ln}C_e \quad \text{II.5}$$

$B_T = \frac{RT}{b_T}$ avec T est la température absolue, R est la constante des gaz parfait ($R=8,31 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

Où b_T est une constante liée à la chaleur d'adsorption ($J.mol^{-1}$) et K_T est la constante de liaison à l'équilibre ($L.mg^{-1}$).

Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer les constantes isothermes K_T et B_T .

II.6. Mécanisme d'adsorption :

Le processus d'adsorption se produit en quatre étapes [31] :

- 1) Diffusion externe du soluté (colorant) de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion interne de l'adsorbant où les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores du solide.
- 3) Transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.
- 4) Processus d'adsorption qui correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

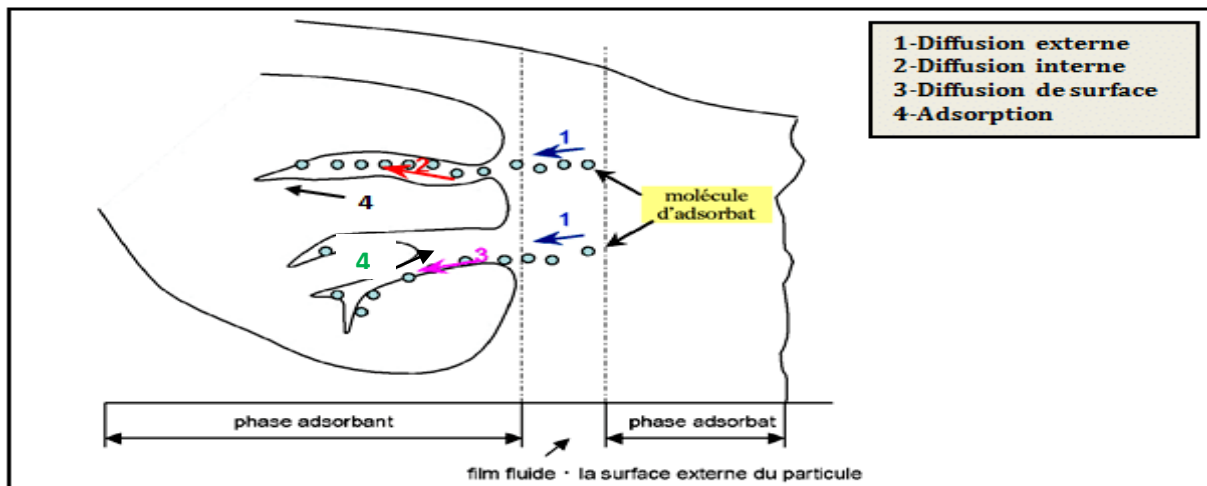


Figure II.3: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbant au sein d'un adsorbant

II.7. Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps et permet de fournir des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert de soluté de la phase liquide à la phase solide.

Il existe de nombreux modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, dans cette étude deux modèles cinétiques ont été appliqués à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre et le modèle cinétique pseudo-second ordre.

II.7.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre, également connu sous le nom d'équation de Lagergren [32], est décrit par la formule linéaire suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{II.6}$$

où q_e et q_t sont les capacités d'adsorption à l'équilibre en (mg.g^{-1}) au temps t et K_1 est la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-premier ordre (min^{-1}).

Ce modèle suppose que l'adsorption a lieu entre une molécule d'adsorbant et un site actif à la surface de l'adsorbant.

Le tracé de la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) permet de déterminer la constante K_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

II.7.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre ou modèle de Ho et MC Kay (1999) [33-34] décrit la cinétique de la réaction de fixation des solutés sur des adsorbants. Il peut être exprimé par la formule linéaire suivante :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{II.7}$$

Avec : q_e et q_t représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement;

K_2 : est la de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{II.8}$$

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

Ce modèle est utilisé pour décrire le phénomène de la chimisorption dans plus part des cas.

II.8. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie standard ΔH° (Kj.mole^{-1}), la variation de l'entropie standard ΔS° ($\text{Kj.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$) et la variation d'enthalpie libre de Gibbs ΔG° (Kj.mole^{-1}) sont étudiés afin de prédire la nature et le mécanisme de l'adsorption et sont calculés par les équations suivantes:

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \frac{1}{T} \quad \text{avec} \quad K_d = \frac{q_e}{C_e} \times 1000 \quad \text{II.9}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad \text{II.10}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{II.11}$$

Avec :

K_d : constante de distribution sans unité ($\frac{q_e}{C_e}$ est multiplié par la densité d'eau 1000 g/L),
 q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}), C_e : concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg.l^{-1}), R : constante des gaz parfaits ($8.312 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T : température absolue en Kelvin (K).

Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 sont obtenues à partir du graphe $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

ΔG^0 : représente l'enthalpie libre de Gibbs.

II.9. Adsorbants naturels

Une grande variété d'adsorbants naturels et peu coûteux ont été examinés pour leur capacité à éliminer divers types de polluants dans les effluents des eaux usées. Le but est de remplacer le charbon actif qui est couramment utilisé à l'échelle du laboratoire et industriel, mais l'inconvénient présenté par ce dernier est son prix très élevé.

Parmi ces déchets naturels, on peut citer : les coquilles d'œufs [35-36], les coquilles d'arachide [37], les feuilles de thé [38], les coques de café [39], les grignons d'olive [40] et les graines d'olive [41].

Dans ce travail, nous présentons la valorisation d'un biosorbant sous sa forme naturelle sans activation ou modification en l'occurrence : la coquille d'œuf.

II.10. Coquilles d'œufs

L'utilisation de la coquille d'œuf comme adsorbant naturel pour l'élimination des colorants et des métaux a suscité un immense intérêt pour son efficacité. Plusieurs auteurs ont montré que la composition à base de carbonate de calcium des coquilles d'œufs a la propriété d'adsorber les métaux lourds [42-43] et les colorants [44-45]. Cet adsorbant est également utilisé comme source de calcium pour la synthèse de biocéramiques [46], de composites [47] et d'hydroxyapatite [48].

- Les principales caractéristiques de la coquille d'œuf

Une coquille d'œuf est une enveloppe minéralisée externe plus ou moins résistante recouvrant les œufs amniotiques, elle protège l'embryon au cours de son développement. Elle représente 10% de son poids total, pèse environ 6g et elle est poreuse et fragile. Sa couleur est déterminée par la race des poules, il s'agit d'un facteur génétique (figure II.4). La coquille blanche est moins épaisse que la coquille brune.



Coquilles brunes

Coquilles blanches

Figure II.4: Coquilles d'œufs de poule

La coquille d'œuf est formée de 98% de minéraux qui sont essentiellement composée de carbonates de calcium (96%) sous forme de calcite ainsi que d'autres sels présents (carbonate de magnésium (1%) et du phosphate tricalcique(1%)) et 2.4% de matrice protéique qui existe au niveau de la membrane coquillière (figure II.5) [49].

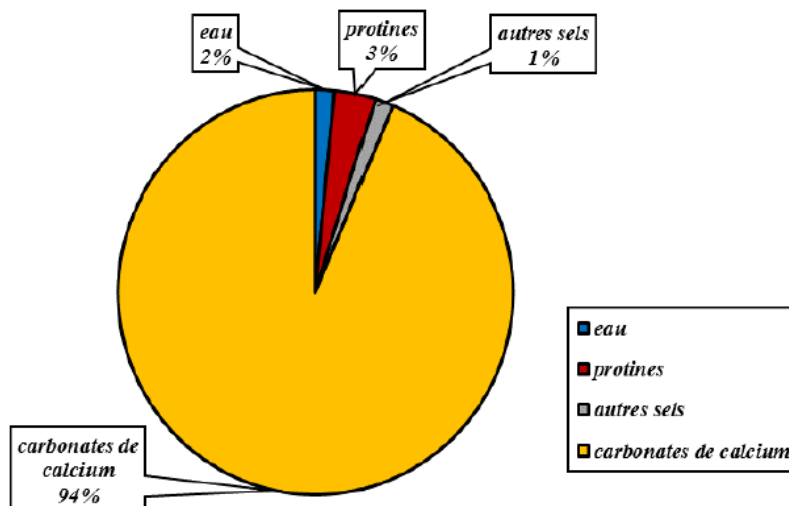


Figure II.5: Composition de la coquille d'œuf.

Le tableau II.2 montre d'autres propriétés physico-chimiques des coquilles d'œufs.

Tableau II. 2 : Propriétés physico-chimiques de la coquille d'œuf [50].

Paramètres	Valeurs
Densité (g/cm ³)	2.47
pH (H ₂ O)	8.3
Porosité des particules (µm)	0.0162
Volume total des pores (Cm ³ /g)	0.0065
Surface spécifique BET (m ² /g)	3.23
Contenu de sel solubles (ppm)	
K	12.0
Ca	50.0
Mg	12.0
Na	21.0
La matière organique (%)	5.36

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III

MATERIEL ET METHODES

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales utilisées dans la préparation de l'adsorbant (poudre des coquilles d'œufs), de l'adsorbat (bleu de cibacron (BC) et bleu solophényl (BS)) et le matériel du processus d'adsorption ainsi que les techniques d'analyses spectrales et les caractérisations physico-chimiques.

III.1. PRODUITS CHIMIQUES

III.1.1. Composés inorganiques

Les produits chimiques utilisés dans la procédure expérimentale sont énumérés dans le tableau III.1.

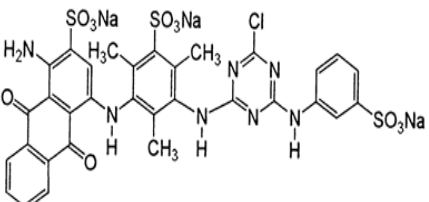
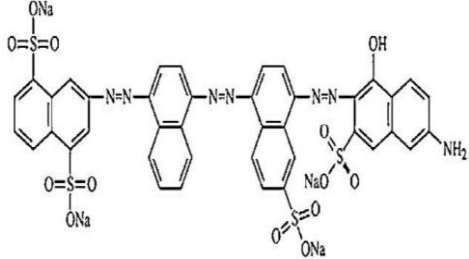
Tableau III.1: Liste des produits chimiques utilisés dans cette étude.

Composés	Masse molaire (g/mole)	Pureté (%)	fournisseur
Chlorure de sodium (NaCl)	58.44	99.5	Sigma-aldrich
Acide chlorhydrique (HCl)	36.46	36.5-38	Sigma-aldrich
Hydroxyde de sodium (NaOH)	40	99	Sigma-aldrich

III.1.2. Colorants

Les colorants choisis dans cette étude (bleu de cibacron (BC) et bleu solophényl (BS)) sont des colorants anioniques de l'industrie textile. Ils ont été fournis par l'usine COTITEX de Draa ben KHEDDA (wilaya de Tizi-Ouzou). Le Tableau III.2 résume leurs caractéristiques physico-chimiques.

Tableau III.2: Structure et propriétés physique et chimique des colorants étudiés

Propriétés physico-chimiques		
Nom commercial	Bleu cibacron P-3R (BC)	Bleu solophényl (BS)
Nom chimique	Reactive Blue 49	Direct blue 71
Structure		
Formule chimique	$C_{32}H_{23}ClN_7Na_3O_{11}S_3$	$C_{40}H_{23}N_7Na_4O_{13}S_4$
Aspect	Poudre bleu foncé	Poudre bleu
Poids moléculaire (g/mole)	878 g.mol ⁻¹ .	1029,87 g.mol ⁻¹ .
Solubilité	Soluble dans l'eau	Soluble dans l'eau

III.1.2.a. Préparation des solutions de colorant

- Préparation des solutions mères pour chaque colorant (BC et BS) de concentration 1g.L^{-1} .
- Préparation des solutions de concentrations définies qui varient de 10 à 300mg.L^{-1} en diluant la solution mère, pour chaque expérience.
- Le pH de la solution colorée (BC) de chaque expérience a été ajusté par l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1 M) jusqu'à un pH ~ 2 , tandis que la solution BS a été utilisée à son pH initial.

III.1.2.b. Balayage spectral des colorants

Les deux colorants bleu solophényl (BS) et bleu cibacron (BC) ont été analysés par spectrophotométrie UV-Visible entre 200 et 800 nm. La détermination de la longueur d'onde maximale λ_{max} est obtenue en utilisant des solutions de colorant à différentes concentrations.

Les résultats sont représentés sur la figure III.1 où l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 587$ et 626 nm pour BS et BC respectivement.

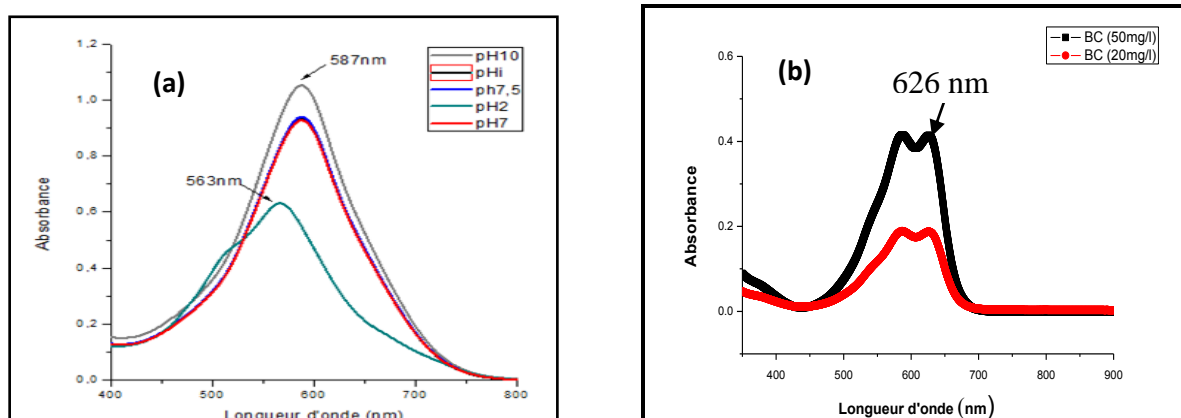


Figure III.1: Spectre visible des colorants : (a) BS, (b) BC.

➤ Courbe d'étalonnage :

L'étalonnage est effectué à partir des solutions de différentes concentrations (2 à 50mg.L^{-1}) comme illustré dans les tableaux III.3 et III.4.

Tableau III.3 : Valeurs d'absorbance = $f(C)$ à $\lambda_{\text{max}} = 587$ pour le bleu solophényl (BS).

C (mg/l)	0	5	10	15	20	25	50
Absorbance	0	0.2	0.404	0.593	0.779	1.005	1.926

Tableau III.4: Valeurs d'absorbance = $f(C)$ à $\lambda_{\text{max}} = 626\text{nm}$ pour le bleu de cibacron (BC).

C (mg/l)	0	5	10	15	20	25	50
----------	---	---	----	----	----	----	----

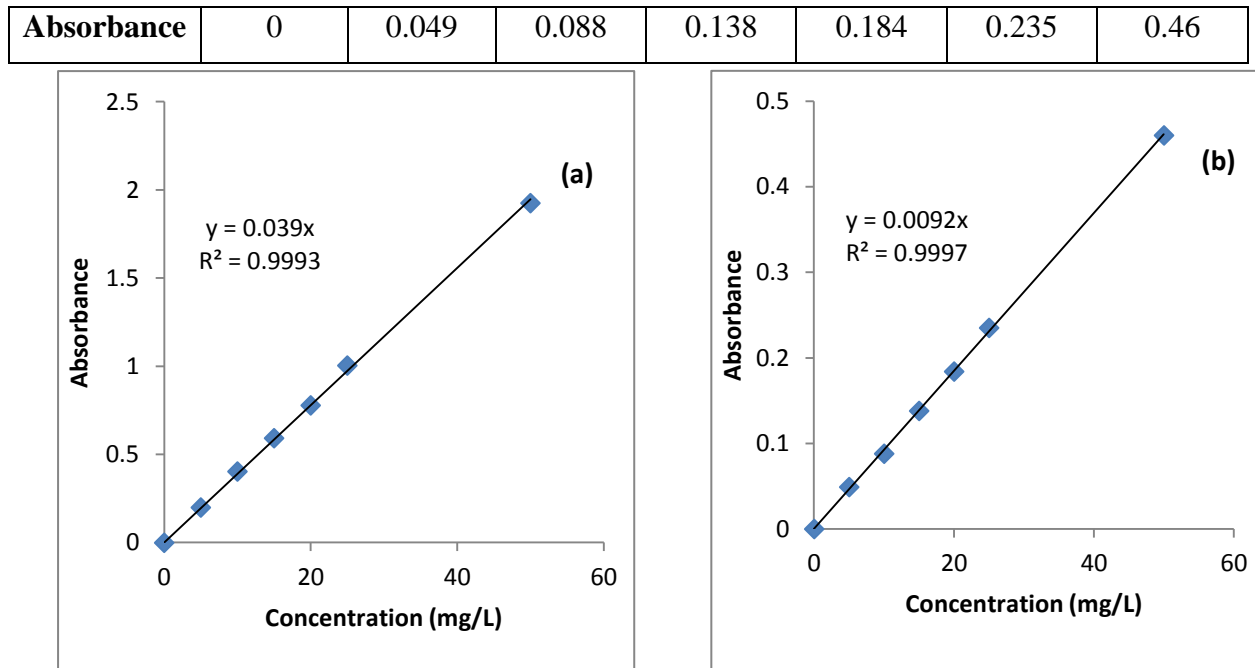


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage des deux colorants étudiés : (a) BS, (b) BC

III.2. ADSORBANT

III.2.1. Etapes de préparation de la poudre de coquilles d'œufs

Les coquilles d'œufs (CO) collectées à partir des déchets ménagers et de cuisine sont tout d'abord lavées à l'eau du robinet afin d'éliminer les impuretés apparentes puis à l'eau distillée, le matériau obtenu a été séché, broyé et enfin tamisé [51].

a. Premier lavage :

Cette étape consiste à mettre en contact les coquilles d'œufs avec l'eau du robinet puis l'eau distillée jusqu'à obtention d'une eau claire, ensuite séchées à l'air libre pendant quelques jours.

b. Séchage

Les coquilles d'œufs coupées en petits morceaux et séchées à l'air libre sont ensuite séchées dans une étuve à une température de 80°C pendant 48h.

c. Broyage

L'opération est réalisée à l'aide d'un mortier et un pilon puis d'un broyeur, dans le but d'obtenir une poudre de coquilles d'œufs homogène, afin d'augmenter sa capacité d'adsorption.

d. Deuxième Lavage :

Le deuxième lavage a été effectué par mise en contact d'une masse de la poudre obtenue après broyage avec une quantité d'eau distillée (5 g/L). La suspension obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur à hélice pendant 24 h à une vitesse de 110 tr/min et à un pH neutre. Le matériau a été à nouveau séché à une température de 80°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

e. Tamisage :

La poudre obtenue est tamisée à l'aide d'un tamiseur de différentes granulométries (90µm, 500µm et 700µm) puis stockée dans des flacons stérilisés pour une utilisation ultérieure comme adsorbant.

La figure III.3 schématise les étapes de préparation de l'adsorbant.

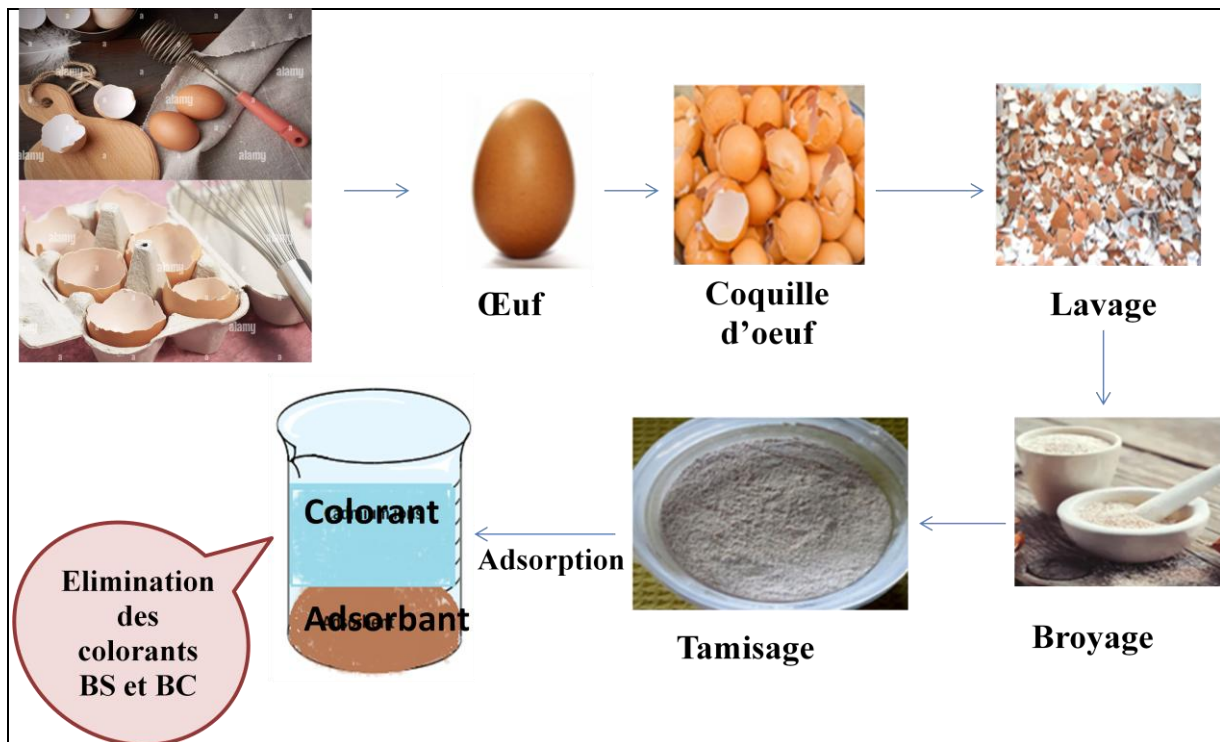


Figure III.3: Protocole de préparation de l'adsorbant (poudre de coquilles d'œufs).

III.2.2. Détermination du pH point zéro charge (pH_{pzc})

Le point de charge nulle (pH_{pzc}) correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette (interne et externe) de la surface de l'adsorbant est nulle [52]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, il caractérise l'acidité ou l'alcalinité de la surface [53].

Le pH_{pzc} de la coquille d'œuf a été déterminé par la procédure décrite par Prahas et al [54], en ajoutant 0,05 g d'adsorbant à une série de solutions de NaCl (50 ml) d'une concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à différentes valeurs de pH allant de 2 à 12 (pH_{initial}). Le pH de la suspension a été ajusté à l'aide de solutions de HCl et de NaOH à 0,1N et mesuré après agitation de la solution à 250 tours/minute pendant 6 heures à température ambiante (pH_{final}).

Le pH_{pzc} est le point où la courbe $pH_{\text{final}} = f(pH_{\text{initial}})$ intercepte la ligne $pH_{\text{final}} = pH_{\text{initial}}$.

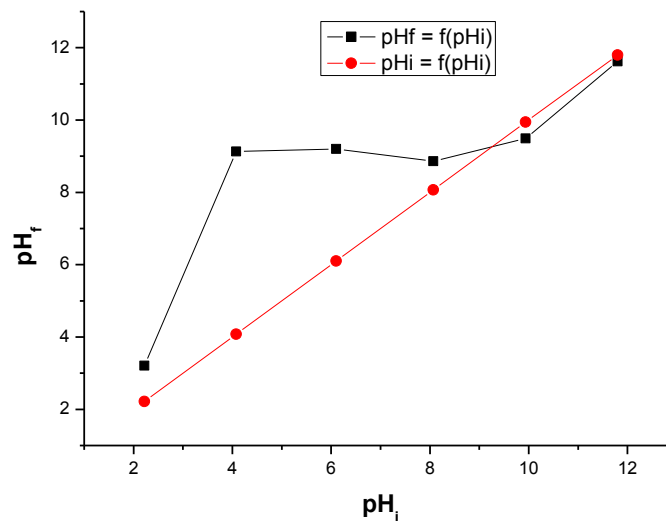


Figure III.4: Détermination du point de charge nulle de la poudre de coquilles d'œufs.

D'après la figure III.4, le pH_{pzc} des coquilles d'œufs est égal à 9,2, ce qui signifie qu'à un pH inférieur à pH_{pzc} , la surface de l'adsorbant est chargée positivement, tandis qu'à un pH supérieur à pH_{pzc} , la surface est chargée négativement.

III.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en utilisant le dispositif illustré sur la figure III.5. L'agitateur va et vient utilisé dans ce travail est équipé de trois barres horizontales recouvertes de caoutchouc pour maintenir les récipients en verre, elles peuvent accueillir des erlenmeyers ou des bouteilles de différentes tailles. La vitesse et minuterie sont réglables.

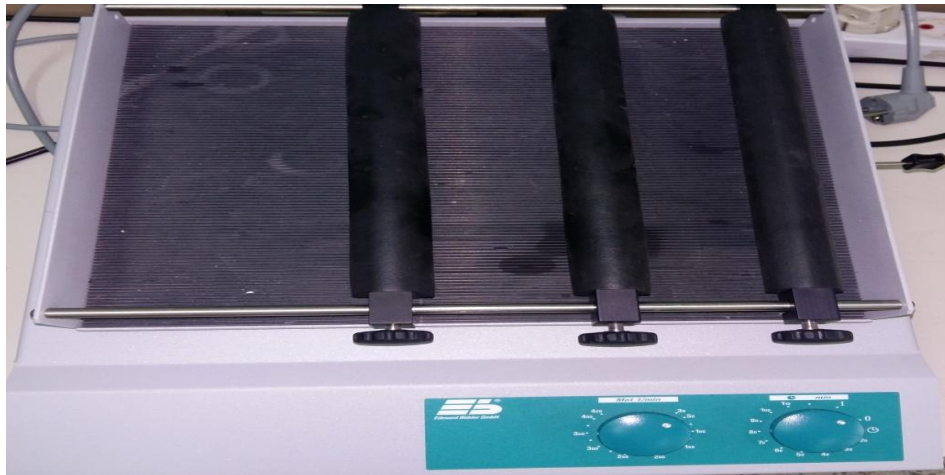


Figure III.5 : Dispositif expérimental du système d'agitation va et vient utilisé pour l'adsorption batch.

III.4. EXPERIENCE D'ADSORPTION :

Les expériences d'adsorption ont été réalisées au mode batch en mettant en contact une masse définie de la poudre de coquilles d'œufs avec 25ml de la solution du colorant bleu solophényl (BS) ou bleu de cibacron (BC) à des concentrations connues.

Après un temps de contact déterminé, le mélange est laissé au repos. La suspension a été filtrée et la concentration résiduelle des deux colorants (BS et BC) a été mesurée à 587 et 625 nm respectivement, par un spectrophotomètre UV visible.

Les quantités du bleu solophényl et bleu de cibacron adsorbées par unité de masse de l'adsorbant au temps (t) et au temps d'équilibre (t_e) sont calculées respectivement par les équations suivantes.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad \text{III.1}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \times V \quad \text{III.2}$$

Les rendements d'élimination du colorant à un instant (t) et au temps d'équilibre sont donnés respectivement par les équations 3 et 4.

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad \text{III.3}$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad \text{III.4}$$

q_t et q_e (mg.g^{-1}) : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant au temps t et à l'équilibre (t_e) respectivement.

C_0 , C_t et C_{eq} sont respectivement les concentrations du colorant initiale, résiduelle à l'instant t et à l'équilibre en mg.L^{-1} .

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

III.5. TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATION

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant sont caractérisées par différentes techniques analytiques telles que la mesure de la surface Brunauer-Emmett-Teller (BET), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (SEM) ainsi que l'analyse quantitative des colorants par l'UV-visible.

III.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est une technique d'analyse quantitative qui est fondée sur l'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la gamme spectrale allant du proche ultraviolet au très proche infrarouge (entre 400 et 800 nm).

La détermination de l'absorbance des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine visible, en se basant sur la loi de Beer-Lambert. Cette loi permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C$$

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent.

C : concentration de la solution à analyser.

ε : coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

l : épaisseur de la cuve.

Les mesures d'absorbance ont été réalisées avec un appareil spectrophotomètre UV-visible de marque **UV-1601 PC-SHIMADZU** piloté par un ordinateur (figure III.6).



Figure III.6: Photo du spectrophotomètre UV-visible

III.5.2. Spectroscopie Infra-rouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique de caractérisation qualitative qui permet d'identifier la structure moléculaire et les fonctions principales de l'adsorbant. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Les spectres IR des composés étudiés ont été balayés entre 4000 et 400 cm^{-1} et ils ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de marque **IRAFFINITY-1S SHIMADZU**.

III.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique utilisée pour étudier la morphologie et la taille des différents constituants de la surface à une échelle submicronique. Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière. L'analyse d'un matériau par le MEB consiste à balayer sa surface avec un faisceau d'électrons ayant une tension d'accélération de quelques KV. Le matériau bombardé émet des électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image en trois dimensions de la surface de l'échantillon. La microscopie utilisée dans ce travail est de type **Philips model XL 30**

III.5.4. Mesure de la surface spécifique (BET)

La surface spécifique, le volume et le diamètre moyen des pores de l'adsorbant sont déterminés par la technique Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) en utilisant de l'azote à 77 K. Cette technique permet d'évaluer les propriétés texturales des matériaux poreux en utilisant N_2 comme molécule de mesure. L'appareil utilisé est de type **Quantachrome Instruments**.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'élimination des colorants anioniques de l'industrie textile (BS et BC) en solution aqueuses par la poudre de coquilles d'œufs.

Dans un premier temps, des caractérisations physico-chimiques et analyses spectrales ont été réalisées.

Dans un deuxième temps, une étude de différents paramètres expérimentaux tels que l'effet de la masse d'adsorbant, le pH, la granulométrie, la concentration initiale du colorant, ainsi que l'étude de la cinétique, isotherme et thermodynamique a été examinée afin de déterminer le mécanisme d'adsorption et de désorption des colorants.

IV.2. Caractérisation de l'adsorbant

IV.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La figure IV.1 montre le spectre IR de la poudre de coquille d'œuf avec de nombreuses bandes entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . En examinant le graphique, on constate qu'un pic d'absorption significatif du minéral carbonate est présent à 1401 cm^{-1} .

Les deux autres pics observés à 713 et 875 cm^{-1} correspondant respectivement à Ca-O et C-O, sont associés à la vibration de déformation dans le plan du CaCO_3

On constate également l'existence d'une bande à 1616 cm^{-1} correspond au groupement N-H des protéines et acides aminés résiduels de la coquille et de la membrane de l'œuf [55].

Ce spectre fait apparaître une large bande à 3401 cm^{-1} caractéristique du groupement hydroxyle O-H résulte principalement de l'absorption de l'humidité et des molécules d'eau pendant la procédure de préparation de la coquille.

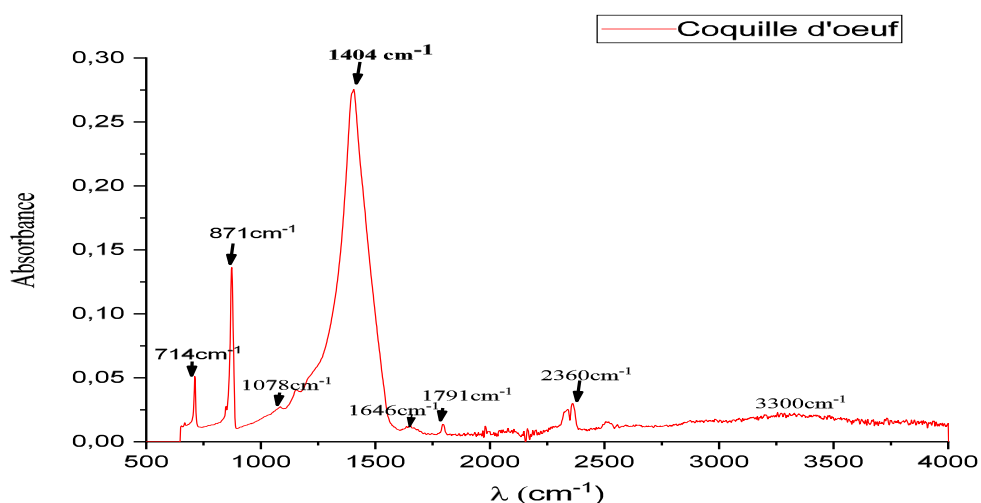


Figure IV.1: Analyse par spectroscopie infrarouge de la poudre de coquilles d'œufs

IV.2.2. Détermination de la surface spécifique par B.E.T

La méthode de Brunauer, Emette et Teller « B.E.T » a été utilisée pour évaluer les propriétés de surface de l'adsorbant par adsorption-désorption d'azote. Le tableau IV.1 illustre les propriétés physiques, notamment la surface spécifique, la taille et le volume des pores. La surface de la poudre de coquille d'œuf obtenue est de $2,35 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, cette valeur est supérieure à celles trouvées dans de la littérature qui varient de $0.07\text{-}2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [56-58].

Tableau IV.1 : Caractéristiques texturales de la coquille d'œuf déterminées à partir des mesures de sorption de l'azote.

Caractéristiques	Coquilles d'œufs
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	2,35
Diamètre des pores (Å°)	22,611
Volume des pores (cm^3/g)	$13,21 \times 10^{-3}$

IV.2. 3. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la texture de l'adsorbant coquilles d'œufs. Plusieurs photographies ont été enregistrées sur différentes zones visualisées et avec différents grossissements.

Les images MEB (figure IV.2) montrent que la coquille d'œuf présente une surface relativement lisse avec un aspect de flocon. On remarque aussi, pour un agrandissement plus important, une morphologie poreuse et la présence de structures irrégulières avec une distribution hétérogène de la taille des particules entre 86 et $292 \mu\text{m}$.

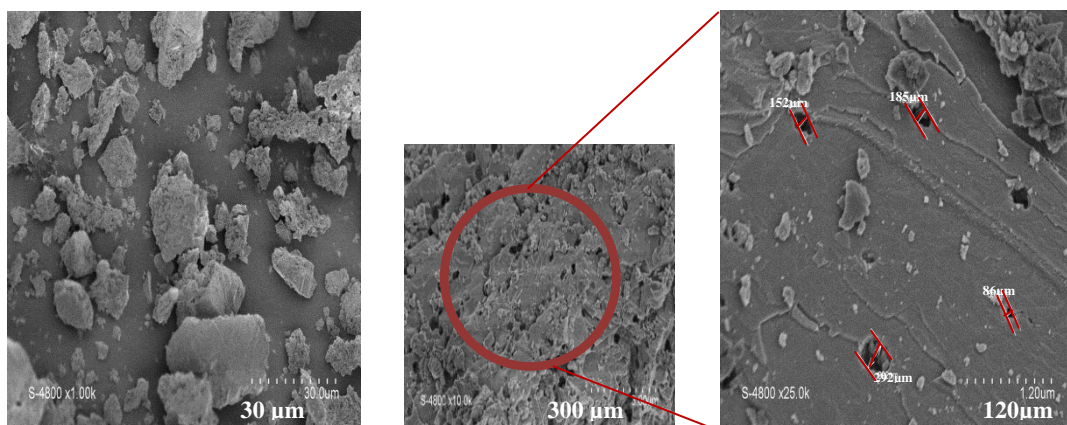


Figure IV.2: Images MEB de l'adsorbant naturel coquilles d'œufs

IV.3. Effet des paramètres d'adsorption:

IV.3.1. Effet de la masse d'adsorbant

Le pourcentage d'élimination des deux colorants (BC et BS) a été étudié en variant la masse d'adsorbant entre 0,01 et 0,6 g. Le temps de contact est fixé à 120 min, le volume de la solution colorée est de 25ml et la concentration est de 25 mg.L^{-1} à pH 2 et 5,5 pour le bleu de cibacron et le bleu solophényl respectivement.

Les résultats expérimentaux sont illustrés par les figures IV.3 (a et b). La figure IV.3(a) montre que le pourcentage d'élimination du colorant BS augmente de 20 à 95 % lorsque la masse d'adsorbant augmente de 0.01 à 0,6 g, avec une élimination maximale de 95% atteinte à 0.2 g/25 mL. Au-delà de cette masse, le taux d'élimination tend à se stabiliser. La figure IV.3(b) indique qu'une masse de 0,03 d'adsorbant est capable de fixer un maximum du colorant bleu de cibacron (96%). Cela signifie que l'augmentation du taux d'élimination est due à une grande disponibilité des sites actifs, ce qui facilite la fixation des colorants sur la surface du biomatériau [59].

Les résultats précédemment optimisés dont 0.03 g/25ml de la dose d'adsorbant pour BC et 0.2 g/25ml pour BS, ont été choisis comme des masses optimales pour les expériences ultérieures.

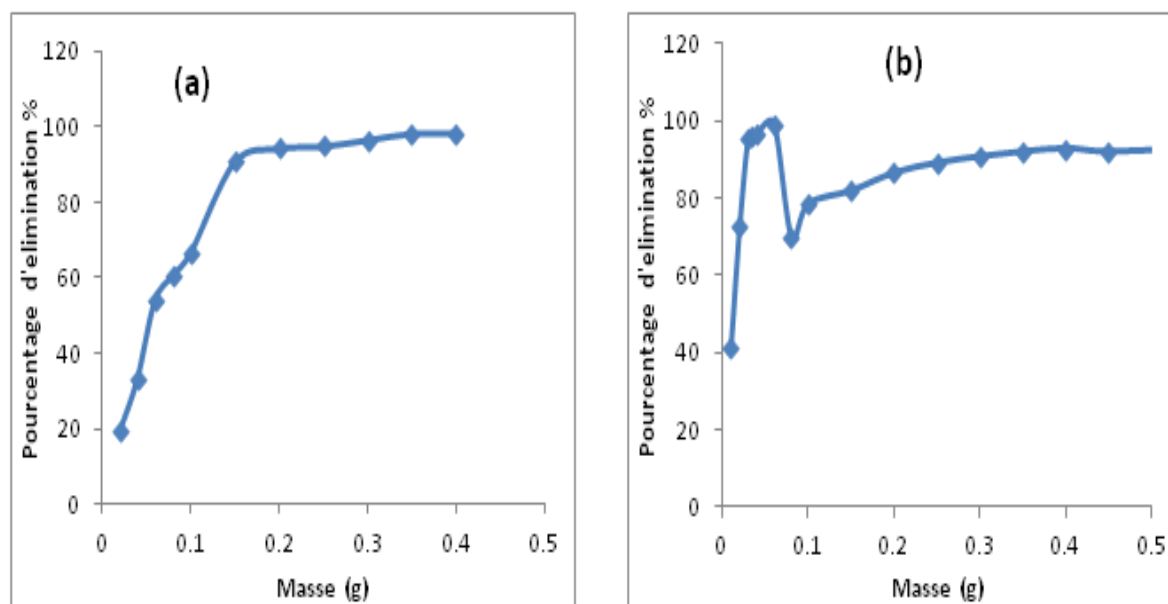


Figure IV.3: Influence de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination du colorant (a) BS, (b) BC.

IV.3.2. Influence du pH

Le pH de la solution aqueuse est une variable importante qui contrôle l'adsorption du colorant sur la surface du matériau. La figure IV.4 montre l'effet du pH de la solution colorée sur le pourcentage d'élimination des deux colorants (BS et BC)

Les résultats montrent que le pourcentage d'élimination du colorant BS augmente pour atteindre un maximum à pH 5.5 avec un rendement de 95%. Par contre, pour le colorant BC, on constate que l'adsorption est favorable en milieu fortement acide à un pH=2 avec un taux d'élimination de 96%. Cela s'explique par le fait qu'au milieu acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant, ainsi une attraction électrostatique élevée existe entre ces charges positives et les charges négatives du colorant.

À des valeurs de pH basiques, on remarque que le taux d'élimination diminue pour les deux colorants, ceci serait dû à la répulsion électrostatique entre l'adsorbant qui est chargé négativement, et les colorants anioniques BS et BC.

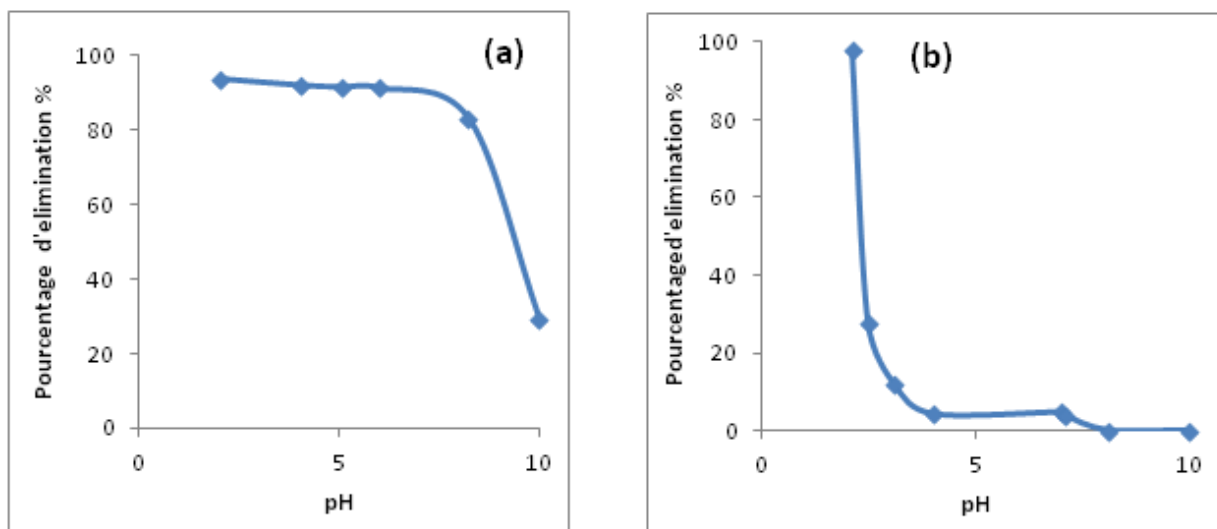


Figure IV.4: Influence du pH sur l'élimination des colorants (a) BS et (b) BC par la poudre de coquilles d'œufs.

IV.3.3. Effet du temps de contact :

Nous avons également étudié l'impact du temps de contact entre l'adsorbant et la solution colorée dans la gamme de 1 à 240 min sur l'efficacité de l'élimination du BS et BC.

La figure IV.5 indique une forte sorption du colorant pour les premiers temps de contact (5 à 30 min) qui se stabilise et atteint l'état d'équilibre à partir de 40 mn. La quantité maximale adsorbée à l'équilibre est de $2,63 \text{ mg.g}^{-1}$ pour BS et $13,86 \text{ mg.g}^{-1}$.

L'adsorption rapide de ces colorants est due à la disponibilité de sites actifs vacants à la surface de la poudre de coquille d'œuf.

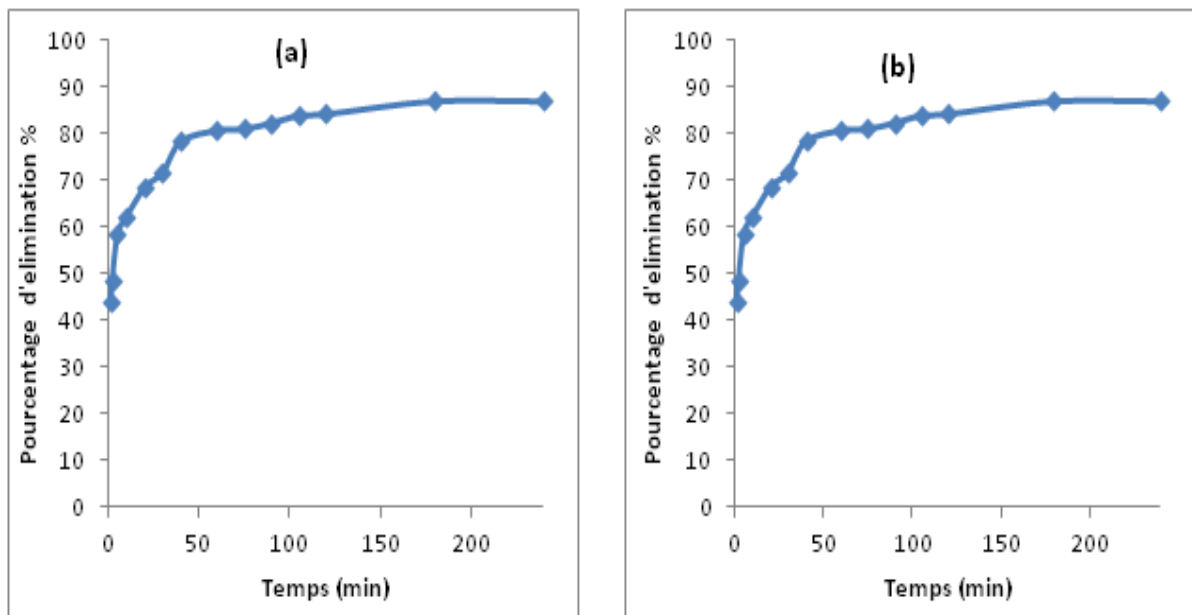


Figure IV.5: Effet de la cinétique sur l'élimination des colorants (a) BS et (b) BC par les coquilles d'œufs.

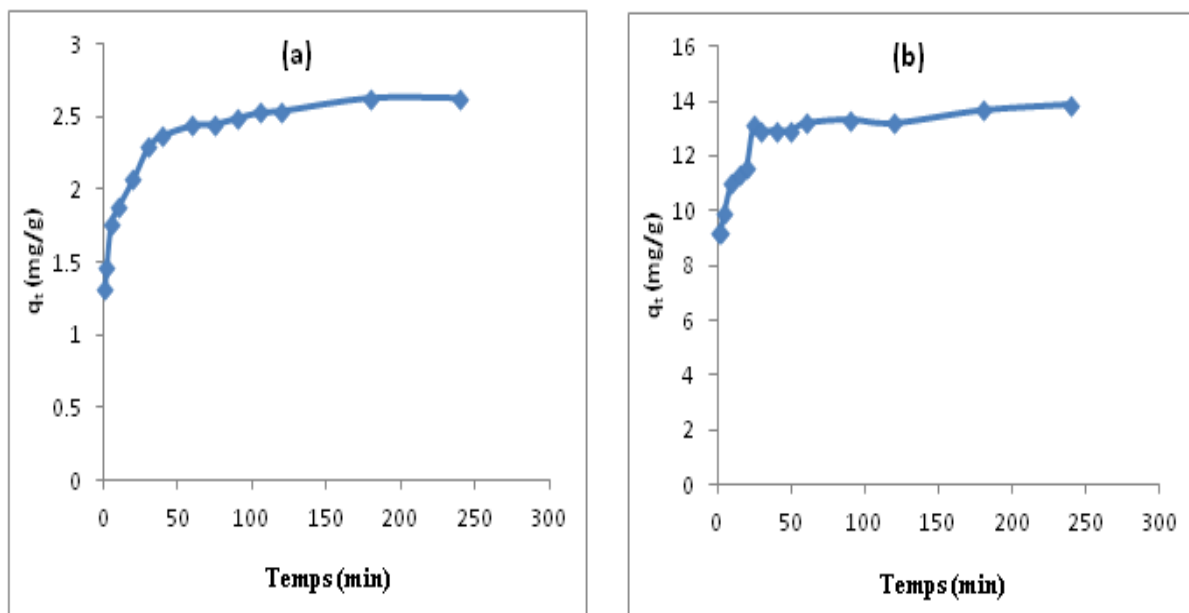


Figure IV.6: Quantité adsorbée des colorants (a) BS et (b) BC par la poudre de coquilles d'œufs.

IV.3.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Afin de comprendre les processus d'adsorption des deux colorants sur la poudre de coquille d'œuf, deux modèles cinétiques pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre ont été appliqués et les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption des colorants (BS et BC) sur la poudre de coquille d'œuf.

Modèle et équation	Paramètres (BS)	Paramètres (BC)
Pseudo premier ordre	q_{\max} (expérimentale) (mg.g^{-1}) = 2.63	q_{\max} (expérimentale) (mg.g^{-1}) = 13.65
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$	q_{\max} (calculée) (mg.g^{-1}) = 0.92 $K_1(\text{min}^{-1}) = 0.021$ $R^2 = 0.924$	q_{\max} (calculée)(mg.g^{-1})= 2.998 $K_1(\text{min}^{-1}) = 0.016$ $R^2 = 0.82$
Pseudo second ordre	q_{\max} (calculée) (mg.g^{-1}) = 2.63	q_{\max} (calculée)(mg.g^{-1})= 13.88
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) = 0.092 $R^2 = 0.998$	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) = 0.028 $R^2 = 0.999$

D'après les figures IV.7 et IV.8 ci-dessous et le tableau IV.2, le modèle de pseudo second ordre décrit le mieux les données expérimentales d'adsorption pour les deux colorants (BS et BC) avec un coefficient de corrélation proche de l'unité par rapport à celui du pseudo premier ordre. On remarque aussi que la valeur théorique de la quantité adsorbée q_t (2,64 mg.g^{-1} pour BS et 13,88 mg.g^{-1} pour BC) est proche de la valeur expérimentale (2,63 mg.g^{-1} et 13,65 mg.g^{-1} pour BS et BC respectivement) déterminée à partir de q_t en fonction de t dans la figure IV.6. Les résultats suggèrent que le mécanisme d'adsorption de pseudo-second ordre est prédominant.

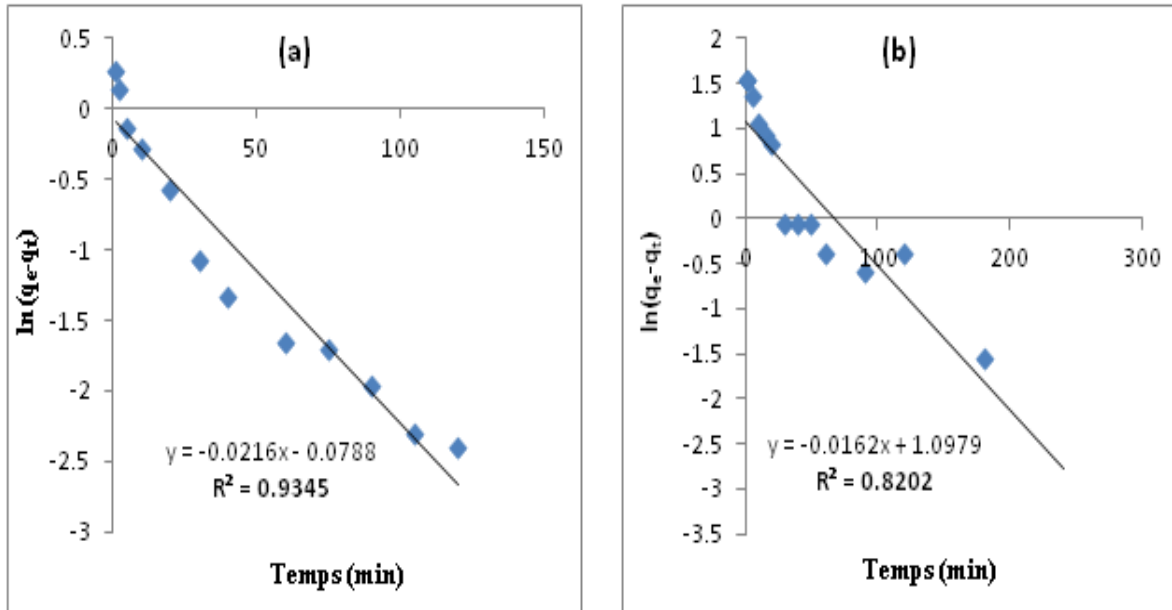


Figure IV.7: Représentation du model cinétique du pseudo-premier ordre pour l'élimination du BS (a) et BC (b) par la poudre de coquilles d'œufs

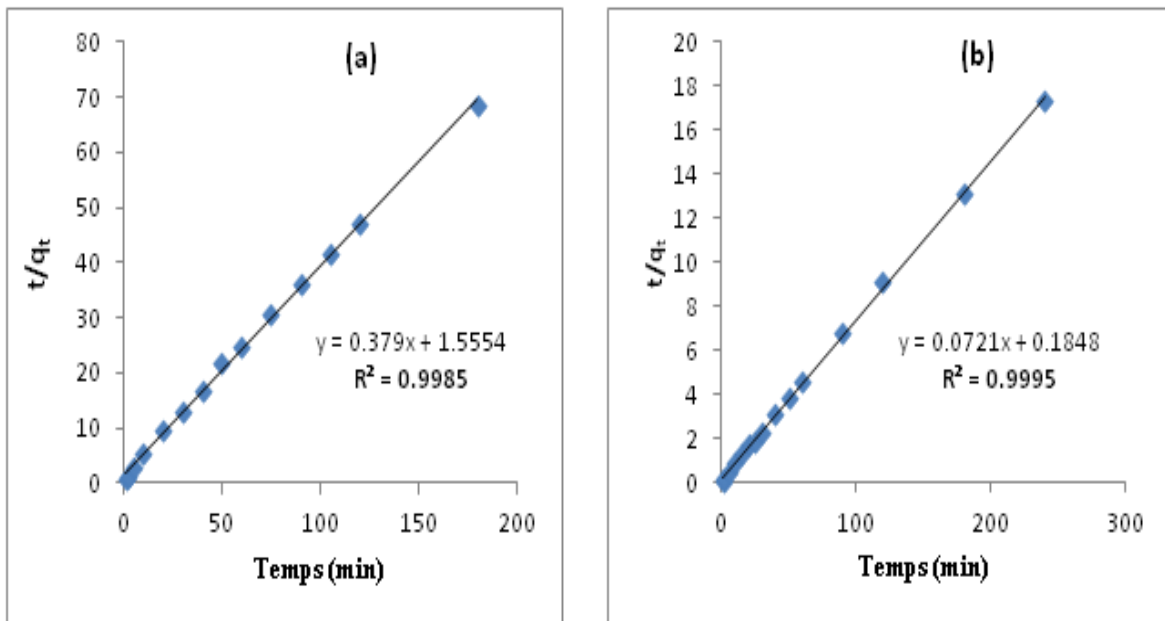


Figure IV.8 : Représentation du model cinétique pseudo-second ordre pour l'élimination du colorant BS (a) et BC (b) par la poudre de coquilles d'œufs

IV.3.5. Effet de la granulométrie:

La taille des particules est un facteur important qui affecte la capacité de l'adsorption. Afin d'étudier l'effet de la granulométrie du matériau adsorbant sur le phénomène de rétention du BS, nous avons considéré trois diamètres : $d=0.09\text{mm}$; 0.5mm et 0.7 mm .

D'après la figure IV.9, nous remarquons que le plus grand rendement d'élimination par adsorption est observé pour la plus petite taille (0.09 mm) avec un pourcentage maximal de 95%, ceci s'explique que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente et plus l'adsorption augmente.

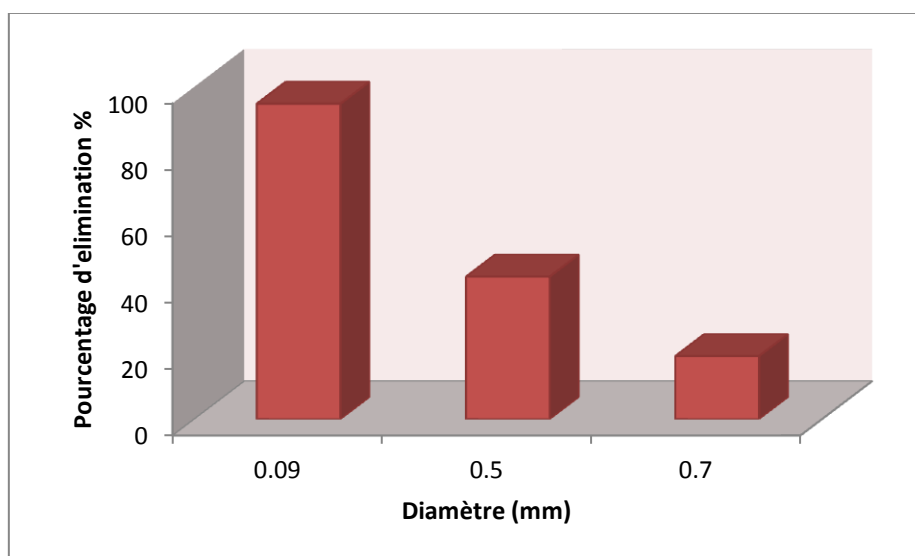


Figure IV.9: Influence de la granulométrie sur l'élimination du colorant BS sur la poudre de coquilles d'œufs.

IV.3.6. Effet de la concentration initiale du colorant

L'effet de la concentration initiale des deux colorants étudiés sur l'efficacité d'adsorption sur la poudre de la coquille d'œuf est un paramètre important, nous avons varié la concentration initiale entre 10 et 500 mg.L^{-1} en gardant les autres paramètres constants.

La figure IV.10 présente le taux d'élimination des deux colorants en fonction de la concentration initiale de BS et BC.

Les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne, une diminution du pourcentage d'élimination de 96 % (25ppm) à 10 % (500ppm). Cette diminution peut être attribuée à la saturation des sites de sorption de l'adsorbant, car la surface n'est pas assez grande pour adsorber une quantité importante de molécules de l'adsorbant disponible dans la solution. Des résultats similaires ont été observés dans le même contexte concernant l'adsorption du colorant rouge réactif sur le composite de coquille d'œuf [60].

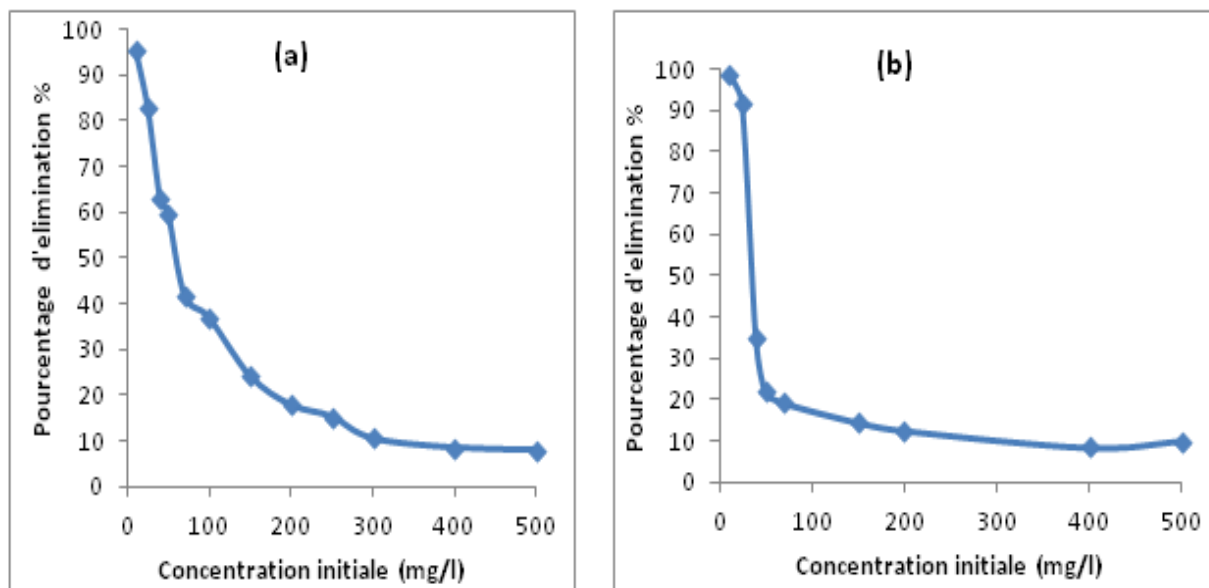


Figure IV.10 : Influence de la concentration initiale des colorants sur l'élimination de: (a) BS, (b) BC par les coquilles d'œufs.

IV.3.7. Isotherme d'adsorption du BS et BC :

Les résultats expérimentaux représentés sur la figure IV.11 montrent que l'isotherme est de type H (sous groupe 2 pour BS et sous groupe 3 pour BC) selon la classification de Giles et al, indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbant. La quantité maximale d'adsorption à l'équilibre est de l'ordre de 4.97 mg/g pour BS et de 40 mg/g pour BC.

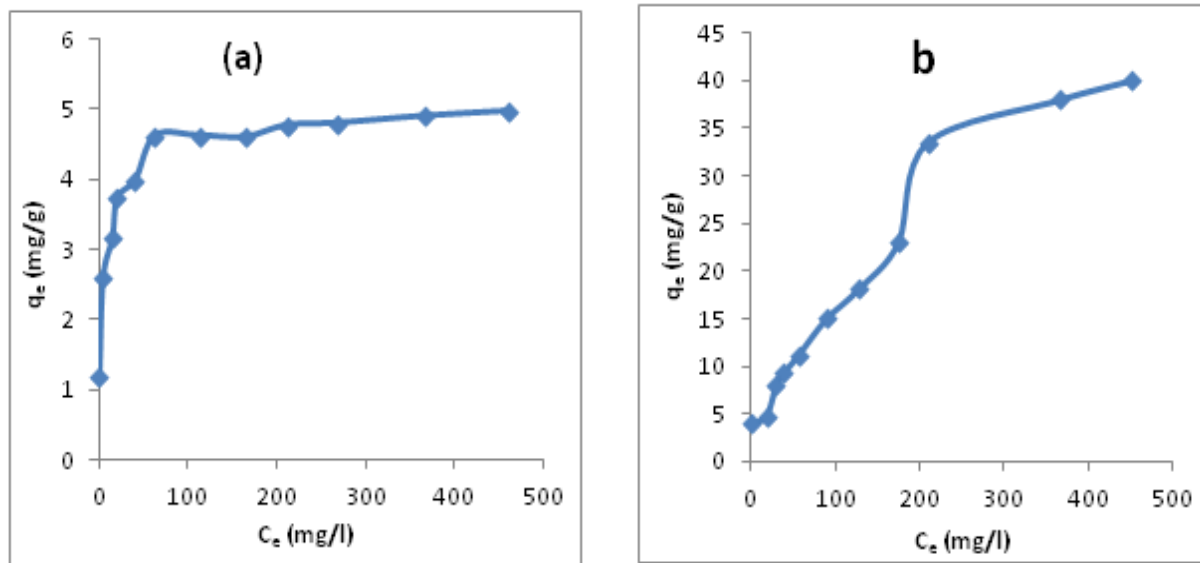


Figure IV.11 : Représentation graphique des isothermes de l'élimination des colorants (a) BS, (b) BC sur les coquilles d'œufs.

IV.3.8. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Pour la modélisation des résultats, trois modèles mathématiques sont utilisés : le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les valeurs des paramètres des isothermes d'adsorption pour chaque modèle sont rapportées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Paramètres d'équilibre d'adsorption calculés selon le modèle de Langmuir, Freundlich et celui de Temkin.

	Paramètres	Valeurs	
		BS	BC
Modèle de Langmuir $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	$q_{max}(exp) (mg.g^{-1})$	4.97	40
	$q_m(cal) (mg.g^{-1})$	4,7	30,77
	$K_L (L.mg^{-1})$	0,168	0,042
	R^2	0,993	0,993
	R_L	0,19	0,487
Modèle de Freundlich $Lnq_e = LnK_f + \frac{1}{n}LnC_e$	$K_f (mg.g^{-1})$	2,35	3,3
	n	7,98	2,6
	R^2	0,81	0,90
Modèle de Timkin $q_e = B_T lnK_T + B_T lnC_e$	R^2	0,80	0,61

Selon les résultats du tableau et les figures IV.12 et IV.13, nous constatons que le modèle de Langmuir présente un coefficient de régression (R^2) de l'ordre de 0,993 pour les deux colorants (BS et BC), cela implique que ce modèle décrit parfaitement le processus de l'adsorption. La capacité maximale d'adsorption calculée q_m du colorant BC est de 30,77 mg.g^{-1} et 4,7 mg.g^{-1} pour BS (obtenue à partir de la pente théorique). Ces valeurs sont en bon accord avec la capacité maximale expérimentales (40 mg.g^{-1} et 4,97 pour BS et BC respectivement), déduite du graphe $q_e = f(C_e)$ (figure IV.11). De plus, les valeurs R_L sont dans la gamme de $0 < R_L < 1$, indiquant que l'adsorption des deux colorants est favorisée sur les coquilles d'œufs. Les paramètres de Freundlich obtenus sont représentés dans le tableau IV.3. La valeur de $1/n$ obtenue est comprise entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption des deux colorants sur la coquille d'œuf est favorable. On remarque que le coefficient de détermination R^2 est de 0.90 pour le colorant BC, ce qui n'est point négligeable et implique une surface hétérogène. Nous pouvons s'aviser que l'adsorption de ce colorant s'est produite en monocouche et multicouche [61].

Les valeurs de R^2 du modèle de Timkin étant inférieures à celles des isothermes de Langmuir et de Freundlich, suggère que cette isotherme ne peut pas être utilisée comme modèle de prédiction des isothermes d'adsorption des colorants étudiés (BS et BC) sur la coquille d'œuf.

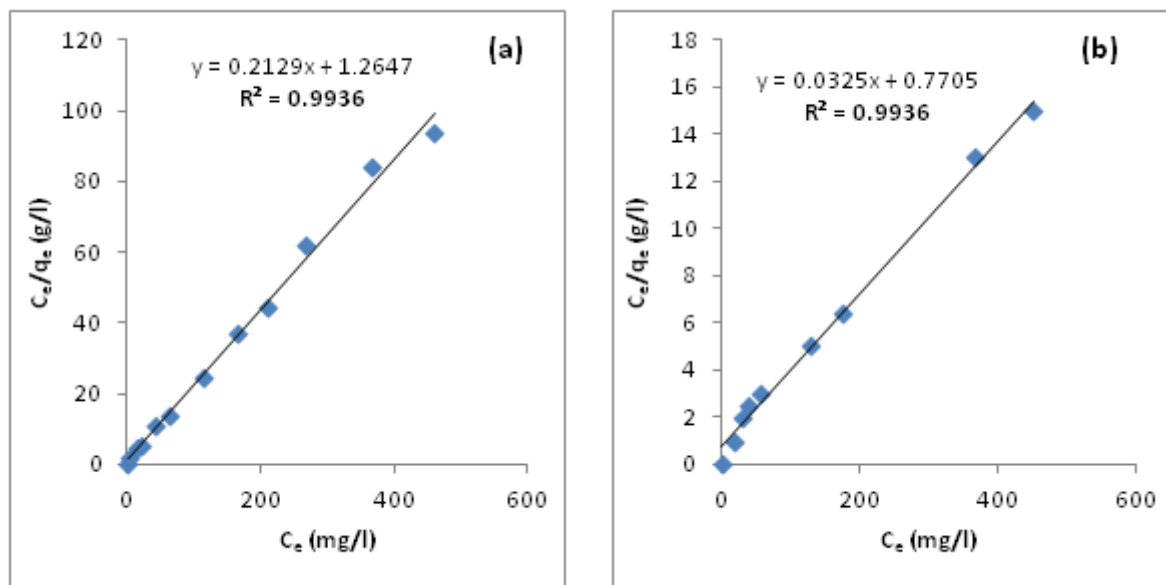


Figure IV.12: Modèle linéaire de Langmuir pour l'élimination du colorant BS (a) et BC (b) par la coquille d'œuf.

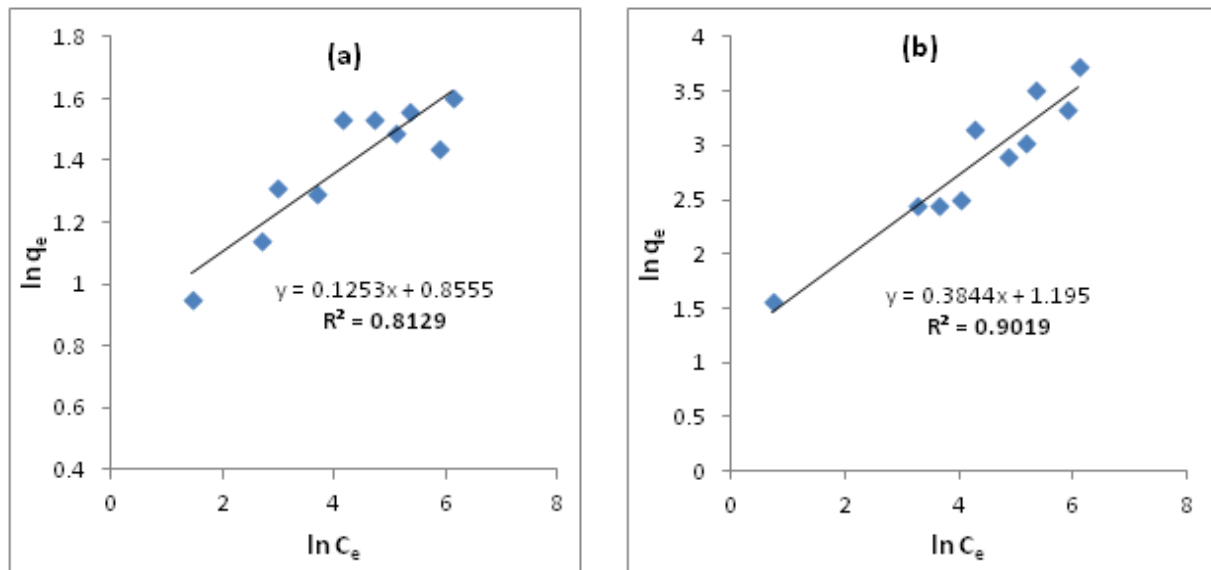


Figure IV.13: Modèle linéaire de Freundlich pour l'élimination du colorant BS (a) et BC (b) par la coquille d'œuf.

IV.3.9. Effet de la température:

L'influence de la température sur la capacité d'adsorption des deux colorants (BS et BC) par les coquilles d'œufs a été étudiée dans un intervalle allant de 25 à 55°C.

Nous observons d'après la figure IV.14 que la quantité adsorbée des deux colorants étudiés (BS et BC) diminue avec l'augmentation de la température de 25 à 55°C ce qui reflète la nature exothermique du processus d'adsorption. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante.

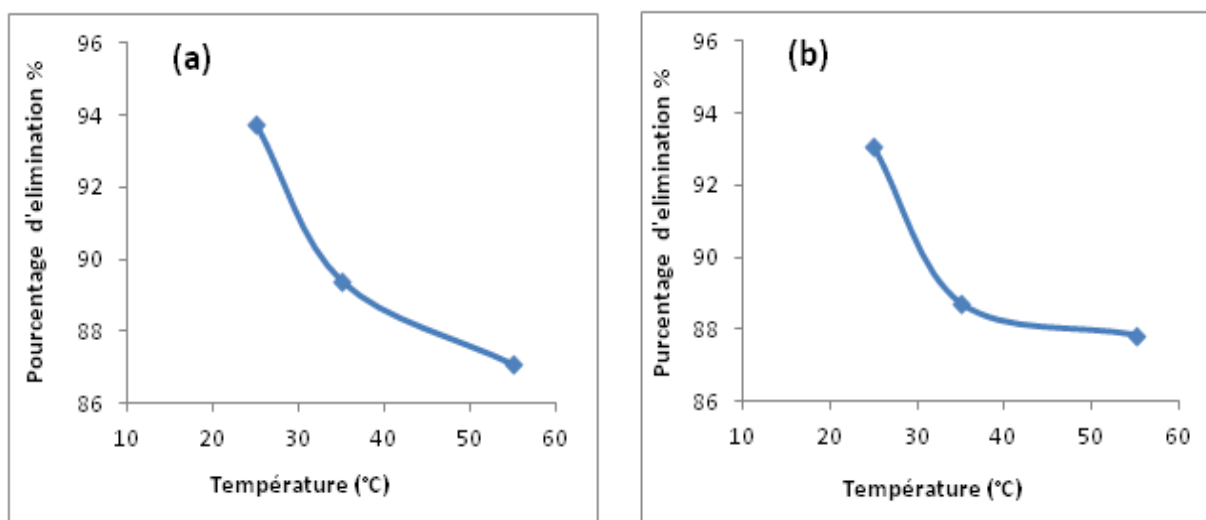


Figure IV.14 : Influence de la température sur l'élimination des colorants (a) BS et (b) BC sur les coquilles d'œufs.

IV.3.10. Etude thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie standard ΔH° (J mole⁻¹) la variation de l'entropie standard ΔS° (J K⁻¹mole⁻¹) et la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG° (J mole⁻¹) ont été calculés et reportés dans les tableaux IV.4 et IV.5.

Tableau IV.4: Détermination des paramètres thermodynamiques du colorant BS.

T (°K)	ΔH° (KJ. mol ⁻¹)	ΔS° (KJ. mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (KJ. mol ⁻¹)
298	- 21,665	-0,066	-1.997
308			-1.337
318			-0.667
328			-0.012

Tableau IV.5: Détermination des paramètres thermodynamiques du colorant BC.

T (°K)	ΔH° (KJ. mol ⁻¹)	ΔS° (KJ. mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (KJ. mol ⁻¹)
298	- 37.81	-0,104	-6.810
308			-5.778
318			-4.738
328			-3.698

La figure IV.15 illustre l'évolution du logarithme du coefficient de distribution ($\ln(k_d)$) en fonction de l'inverse de la température ($1/T$).

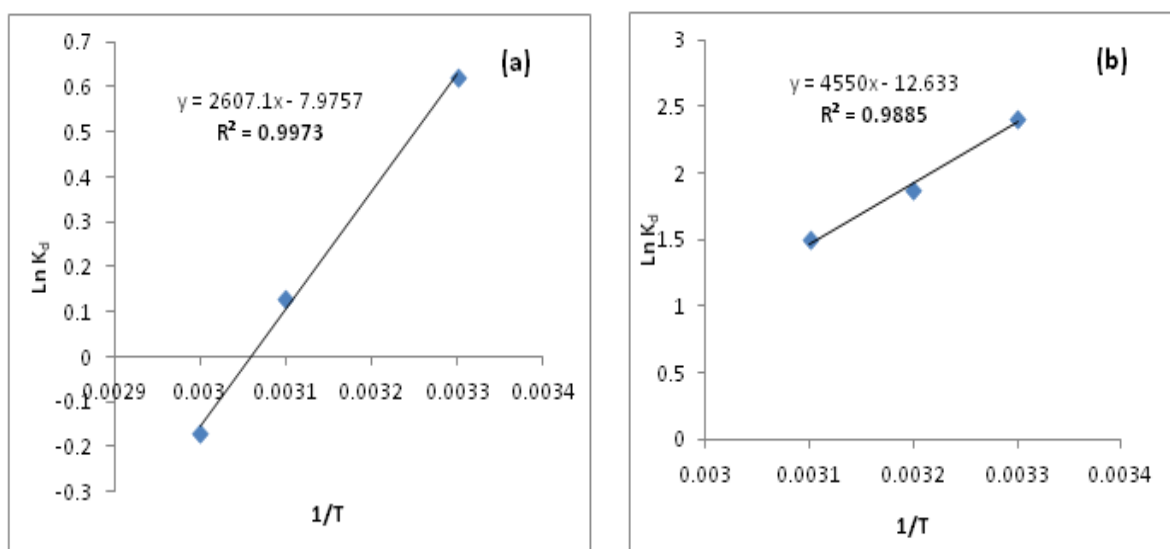


Figure IV.15: Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (K⁻¹) pour (a) BS et (b) BC.

Les valeurs négatives de l'enthalpie standard ΔH° confirment la nature exothermique de l'adsorption des colorants BS et BC sur la surface des coquilles d'œufs. Dans notre cas la valeur de l'enthalpie est inférieure à 40 kJ mol^{-1} pour les deux colorants étudiés, ce qui signifie que l'adsorption du BS et BC est de nature physique [62].

Nous observons aussi d'après les résultats des tableaux IV.4 et IV.5 que la valeur de l'enthalpie libre est négative aussi d'après les résultats des tableaux IV.4 et IV.5 que la valeur de l'enthalpie libre est négative dans tous les cas ($\Delta G^\circ < 0$), ceci signifie que l'adsorption des colorants BS et BC est thermodynamiquement favorable et spontanée.

L'augmentation de ΔG° avec l'augmentation de la température de la solution, peut être expliquée par le fait que l'adsorption devient très difficile et défavorisée lorsque la température devient très grande [63-64]. En général, pour une physisorption, l'enthalpie libre (ΔG^0) se situe entre -20 et 0 kJ / mol [61].

La valeur négative d'entropie ΔS° indique la diminution du désordre des colorants vis-à-vis de la surface de l'adsorbant, c'est-à-dire que l'ordre de distribution des molécules des colorants sur l'adsorbant est important par rapport à celui dans la solution (l'adsorption se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution).

IV.3.11. Etude de la désorption du BS et BC

Afin d'étudier la possibilité de désorption du bleu solophényl et bleu de cibacron et la régénération de la poudre de coquilles d'œufs, une expérience a été réalisée en testant les éluants suivants : eau distillée (H_2O), acide chlorhydrique HCl (0,5M), hydroxyde de sodium NaOH (0,01 et 0,5M) et chlorure de sodium NaCl (0,5).

Le pourcentage de désorption est calculé en utilisant la relation suivante:

$$\% \text{ Désorption} = \frac{C_{\text{dés}}}{C_{\text{ads}}} \cdot 100$$

Où $C_{\text{dés}}$ et C_{ads} représentent la concentration du colorant adsorbée et désorbée en mg.L^{-1} .

Les histogrammes des figures IV.16 et IV.17 montrent que l'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 0,01M conduit à un taux de récupération des deux colorants BS et BC nettement plus élevé (60% pour BS et 80% pour BC).

Le pourcentage élevé de désorption des deux colorants avec la base NaOH à 0.01 M peut être attribué à l'interaction électrostatique plus répulsive entre la surface de notre matériau qui est chargée négativement en présence de NaOH et nos colorants anioniques ce qui implique la désorption des colorants avec régénération de l'adsorbant [65].

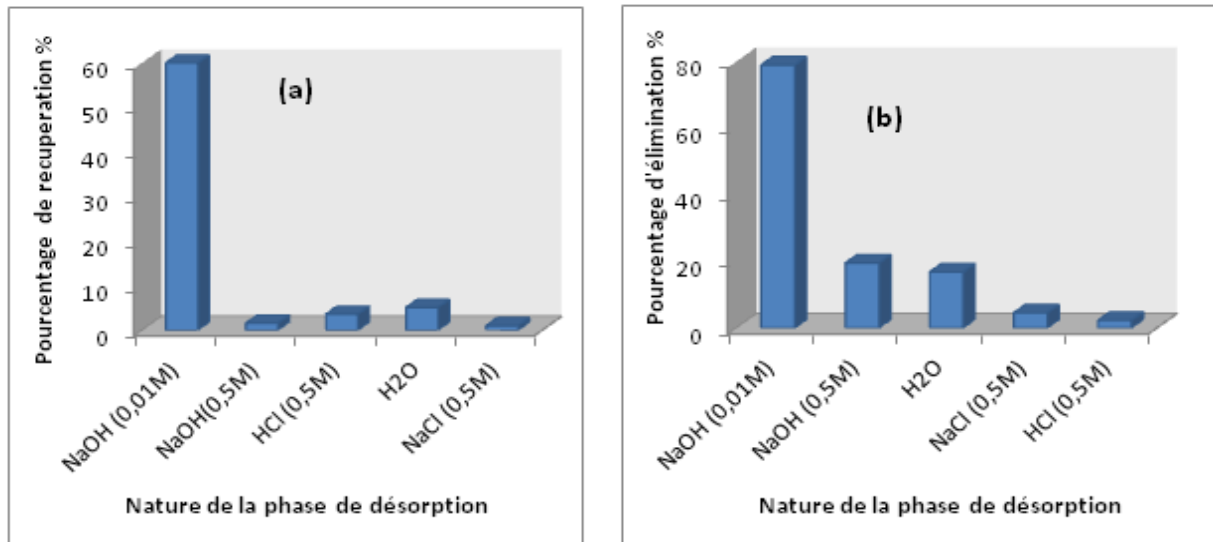


Figure IV.16: Variation du pourcentage de récupération du BS(a) et BC (b) en fonction des différents éluants.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de notre étude est d'utiliser la poudre de coquilles d'œufs pour éliminer les colorants anioniques (bleu solophényl et bleu de cibacron) présents dans les eaux résiduelles de l'industrie textile.

Différentes méthodes de caractérisation (IR, MEB et BET) ont été utilisées pour déterminer les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant. Les résultats de l'analyse IR confirment la présence de groupements caractéristiques du carbonate de calcium (CaCO_3) dans l'adsorbant. L'étude microscopique a révélé que la coquille d'œuf présente une structure lisse avec une surface irrégulière, ainsi que de petits pores de différentes tailles. L'analyse texturale nous a permis de déterminer une surface spécifique de $2,35 \text{ m}^2/\text{g}$.

L'influence des différents paramètres tels que la masse d'adsorbant, le pH de la solution, la granulométrie, la concentration initiale des colorants et le temps de contact a été étudiée pour déterminer les conditions optimales d'adsorption du BS et BC sur la poudre de coquilles d'œufs.

Le processus d'adsorption est rapide et atteignant l'équilibre en 40 min pour BS (pH=5,5) et pour BC (pH=2) à une concentration initiale en colorant égale à 25 mg.L^{-1} et une masse d'adsorbant de 0,2 g pour le bleu de solophényl et 0,03 g pour le bleu de cibacron. Les résultats montrent une élimination avec un pourcentage de 95% pour le bleu solophényl et 96% pour le bleu de cibacron.

L'étude de la cinétique a révélé que le processus d'adsorption des deux colorants anioniques suit le modèle de pseudo second ordre, ceci est clairement confirmé par la valeur du facteur de corrélation proche de l'unité et que la quantité maximale d'adsorption calculée est en accord avec les résultats expérimentaux, ce qui démontre une concordance significative entre les deux.

Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été étudiés pour représenter les données expérimentales. Les résultats suggèrent que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption que les autres modèles avec un coefficient de corrélation ($R^2=0,993$) et une capacité d'adsorption maximale de $4,973 \text{ mg g}^{-1}$ pour le colorant BS et $30,7 \text{ mg g}^{-1}$ pour BC.

L'étude de l'effet de la température a révélé que le meilleur pourcentage d'élimination de BS et BC est observé à une température de 25°C , cela indique que le processus d'adsorption de ces colorants sur les coquilles d'œufs est exothermique.

Les chaleurs d'adsorption calculées (ΔH°) ont révélé que la grandeur de l'enthalpie est de signe négatif, ce qui confirme que l'adsorption de ces colorants est exothermique.

Le processus d'adsorption de ces colorants est de nature physique selon la valeur des enthalpies calculées (ΔH°), qui a été trouvée inférieure à -40 kJ/mol. L'enthalpie libre (énergie de Gibbs) étant négative ce qui affirme la spontanéité du processus d'adsorption. La valeur négative d'entropie (ΔS°) indique la diminution du désordre du colorant vis-à-vis la surface de l'adsorbant.

En outre, il est constaté que l'hydroxyde de sodium (NaOH 0,01 M) a été utilisé avec succès pour la désorption des deux colorants anioniques de la poudre des coquilles d'œufs.

En perspective, une étude sur la synthèse de l'hydroxyapatite à partir des coquilles d'œufs et l'application sur des rejets industriels réels sera menée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris (2000)110.
- [2] M.Capon, V.Courilleu, C.Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, culture et technique (1999).
- [3] A. Seyzwetz et P.Sisley, Chimie des matières colorantes artificielles. Libraires de l'Académie de Médecine (Editeur), Paris Masson, France (1896).
- [4] K. Venkataraman, The analytical chemistry of synthetic dyes. National Chemistry Laboratory, Poona, India ISBN 0-471-90575-5.
- [5] A.Pielesz, A.Weselucha-Birczynska, The identification of structural changes in the keratin of wool fibre dyed with an azo dye using the Raman and Fourier transform infrared spectroscopy methods. Journal of Molecular Structure 555 (2000) 325-334.
- [6] F. Pillière, J.F Galey and A. Maison, Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile: pathologies allergiques liées à leur utilisation, document pour le médecin du travail (2001)85.
- [7] H.S, Rosenkranz, G. Klopman, Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, Mutagenesis 5 (1990) (2) 137-146.
- [8] H. Desoille, J. Scherrer, R.Truhauter, «Précis de médecine du travail», 5ème Edition Masson (1987) 838-845.
- [9] Y. Verma, Toxicity assessment of dye containing industrial effluents by acute toxicity test using *Daphnia magna*, Toxicol. Ind. Health, 27 (2011) 41-49.
- [10] B. Hussain, H. Yaseen, K. Al-Ghanim , F. Al-Misned, M. Qasim , N. Al-Mulhm, Shahid Mahboob, A study on risk assessment of effect of hematoxylin dye on cytotoxicity and nephrotoxicity in freshwater fish: Food and water security prospective research, Saudi Journal of Biological Sciences 28(4) (2021) 2267-2271.
- [11] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, Water Research Commission, 1 (2000).
- [12] T. Kurbus, Y.M. Slokar and A.M. Le marechal, photodegradation of methylene blue dye by the UV/H₂O₂ and UV/acetone oxidation processes, Dyes Pigments, 54 (2002) 67-78.
- [13] W. Lemikchi, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2012.

- [14] S .Bouafia, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, Thèse Université PARIS-EST, (2010)75-101.
- [15] S .Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée, Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse Université Tunis el Manar Faculté des Sciences de Tunis, (2008)20-32.
- [16] O. Türgaya, G. Ersoza, S. Atalaya, J. Forssb, U. Welander, The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation, Sep. Purif. Technol 79(2011) 26-33.
- [17] S. Kacha, M. S. Ouali et S. Elmaleh, Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium Dye abatement in textile industry wastewater with bentonite and aluminum salts, Revue des sciences de l'eau, 1997.
- [18] D.M .Ruthven, Principles of adsorption and adsorption process, Ed Willey, New York USA, 1984.
- [19] C.Chittour: Physico chimique des surfaces, 2eme édition, Tome II (2004) 461.
- [20] Chittour S.E: Physico chimique des surfaces, Tome II, édition OPU (1999).
- [21] L.M.Sun, F.Meunier, Adsorption –Aspects théoriques : technique de l'ingénieur. Traité Génie des procédés J2730 (2003).
- [22] S. Chakraborty, S. Chowdhury, P.D. Saha, Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk, Carbohydrate Polymers 86 (2011) 1533-1541.
- [23] R. Bisson, Interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium: réalisation du système expérimental, caractérisation et premiers résultats et premiers résultats, thèse de doctorat école polytechnique, Palaiseau ile de France(2004).
- [24] H. Boulkrah, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Université du 20 Août 1955 Skikda (2008).
- [25] C.H .Gilles, T.H .Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D.J. Smith, Studies in adsorption: Part XI, A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids, J. Chem. Society, 10(1960)3973-3993.
- [26] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, J Am Chem Soc 40 (1918) 1361–1403.
- [27] E.Emna, Réactivité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France (2011)190.

- [28] H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Translated from the 3rd German Edn by H.S. Hateld, Methuen, London (1926).
- [29] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10.
- [30] M.J. Temkin, V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir Isotherms, *Acta Physiochim. USSR* 12, 217–222, 1940.
- [31] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div. Amer. Soc. Eng.* 89(1963)31-63.
- [32] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24 (1898)4 :1-39.
- [33] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal* 70 (1998)115-124.
- [34] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem* 34 (1999) 451–465.
- [35] A. Rajendran, C. Mansiya, Extraction of chromium from tannery effluents using waste eggshell material as an adsorbent. *Br J Environ Clim Chang* 11(2011)44–52.
- [36] NA. Rohaizar, NA. Hadi, WC. Sien, Removal of Cu(II) from water by adsorption on chicken eggshell, *Int J Eng Technol* 13(2013)40–45.
- [37] W. Krowiak, R. Szafran, S. Modelski Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination* 265 (2011) 126–134.
- [38] SS. Ahluwalia, D.Goyal, Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution. *Eng Life Sci* 5(2005)158–162.
- [39] L. Oliveira, AS. Franca, TM. Alves, SD. Rocha, Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *J Hazard Mater* 155 (2008) 507–512.
- [40] F. Pagnanelli, C. Cruz-Viggi, L. Toro, Development of new composite biosorbents from olive pomace wastes. *Appl Surf Sci* 256(2010)5492–5497.
- [41] O. Agboola, B. Okoli, SE. Sanni, PA. Alaba, P. Popoola, ER. Sadiku, PM. Mubiayi, ET. Akinlabi, ME. Makhatha, Synthesis of activated carbon from olive seeds: investigating the yield, energy efficiency, and dye removal capacity. *SN Appl Sci* 1(1) (2019) 85.
- [42] K. Annane, W. Lemlikchi, S. Tingry, Efficiency of eggshell as a low-cost adsorbent for removal of cadmium: kinetic and isotherm studies, *Biomass Conversion and Biorefinery* (2021).

- [43] H.J. Park, S.W. Jeong, J.K. Yang, B.G. Kim, S.M. Lee, Removal of Heavy Metals Using Waste Eggshell. *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 1436.
- [44] A. V. Borhade¹, A. S. Kale¹, Calcined eggshell as a cost effective material for removal of dyes from aqueous solution, *Appl Water Sci.* (2017).
- [45] M.F. Elkady, Amal M. Ibrahim, M.M. Abd El-Latif, Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads *Desalination* 278 (2011) 412–423.
- [46] S.J. Lee, S.H. Oh, Fabrication of calcium phosphate bioceramics by using eggshell and phosphoric acid. *Mater Lett* 57(2003) 4570–4574.
- [47] P. Toro, R. Quijada, M. Yazdani-Pedram, J.L. Arias, Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composites. *Mater Lett* 61(2007) 4347–4350.
- [48] H. Khandelwal, S. Prakash, Synthesis and characterization of hydroxyapatite powder by eggshell. *J Miner Mater Charact Eng* 4(2016) 119–126.
- [49] D.A.Oliveira, P. Benelli, E.R Amante, A literature review on adding value to solid residues: egg shells. *J. Clean. Prod.* 46(2013)42-47.
- [50] M.M Teotia, R.K. Soni, J. Mittal Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents:A review *Alok Journal of Molecular Liquids* 223 (2016) 376–387.
- [51] A. Mahtab, R.A. Adel Usman , S.S Lee, S.C Kim, J.Jin-Ho, E Yang, S.Yong , 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 Engineering Chemistry* 18 (2012) 198–204.
- [52] N.Wihowo, L.Setyadi, D.Wihowo, J.Setiawan, S.Ismadji, Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption. *J. Hazard. Mater.* 146(2007)237-242.
- [53] R. Leyva-Ramos, M.S. Berber-Mendoza, J. Salazar-Rabago, R.M. Guerrero- Coronado, J. Mendoza-Barron, Adsorption of lead(II) from aqueous solution onto several types of activated carbon fibers, *Adsorption* 17 (2011) 515–526.
- [54] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *J. Hazard. Mater.* 165(2009)1029-1039.
- [55] W.T. Tsai, J.M. Yang, C.W. Lai, Y.H. Cheng, C.C. Lin, C.W. Yeh, Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane, *Bioresource Technology* 97 (2006) 488–493.
- [56] H. Faridi, A. Arabhosseini, Application of eggshell wastes as valuable and utilizable products: a review. *Res Agr Eng* 64(2018) 104–114.

- [57] F. Granados-Correa, M. Jimenez-Reyes, Equilibrium and thermodynamic studies on the adsorption of Eu(III) by eggshell from aqueous solutions. *Adsorp Sci Technol* 31(10) (2013) 891–902.
- [58] J.V. Flores-Canoa, R. Leyva-Ramosa, J. Mendoza-Barrona, R.M. Guerrero-Coronadoa, A. Aragon-Pinab, G.J. Labrada-Delgado, Sorption mechanism of Cd(II) from water solution onto chicken eggshell. *Appl Surf Sci* 276(2013) 682–690.
- [59] A.F. Santos, A.L. Arim, D.V. Lopes, L.M. Gando-Ferreira, M.J. Quina, Recovery of phosphate from aqueous solutions using calcined eggshell as an eco-friendly adsorbent. *J Environ Manage* 238(2019) 451–459.
- [60] M.F. Elkady, A.M. Ibrahim, M.M. Abd El-Latif, Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination* 278(2011) 412–423.
- [61] H. Grabi, F. Derridj, W. Lemlikchi, G. Erwann, Studies of the potential of a native natural biosorbent for the elimination of an anionic textile dye Cibacron Blue in aqueous solution. *Sci Rep*, 11(2021) 9705 (<https://doi.org/10.1038/s41598-021-88657-y>).
- [62] Y. Liu, Y.J. Liu, Biosorption isotherms: kinetics and thermodynamics, *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 229–242.
- [63] C. Liu, R. Jiao, L. Yao, Y. Zhang, Y. Lu, R. Tan, Adsorption characteristics and preparative separation of chaetominine from *Aspergillus fumigatus* mycelia by macroporous resin, *J. Chromatogr. B* 1015 (2016) 135–141.
- [64] S.P. Zou, M. Liu, Q.L. Wang, Y. Xiong, K. Niu, Y.G. Zheng, Y.C. Shen, Preparative separation of echinocandin B from *Aspergillus nidulans* broth using macroporous resin adsorption chromatography, *J. Chromatogr. B* 978 (2015) 111–117.
- [65] V.S. Munagapatia, V. Yarramuthib, Y. Kima, K.M. Leea, D-S Kima, Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148 (2018) 601–607.

Élimination des colorants anioniques par la poudre de coquilles d'œufs

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'adsorption de deux colorants anioniques de l'industrie textile, bleu solophényl (BS) et le bleu de cibacron (BC) en solution aqueuse par un biomatériau : la poudre de coquilles d'œufs. Les coquilles d'œufs sont des déchets naturels très abondants, disponible localement, peu onéreux et elles ont la capacité à éliminer divers types de polluants. Le biomatériau est caractérisé par différentes techniques d'analyses physico-chimiques telles que l'infra-rouge (IR), microscopie électronique à balayage (MEB) et l'adsorption du gaz (BET). Plusieurs paramètres influençant le processus d'adsorption ont été étudiés, notamment la masse d'adsorbant, le pH, le temps de contact, la taille des particules, la concentration initiale des colorants, la température et la description de la modélisation cinétique et isotherme d'adsorption. Les résultats expérimentaux ont montré une élimination significative dès les 40 premières minutes avec un taux d'adsorption de 95% et 96% pour BS et BC respectivement à pH=5,5 et 2, et pour une concentration initiale de colorant de 25mg.L⁻¹. La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo seconde-ordre, tandis que les isothermes d'adsorption sont décrites par le modèle mathématique de Langmuir. L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée, exothermique et de nature physique pour les deux colorants.

Mots clés: Adsorption, coquilles d'œufs, bleu solophényl, bleu de cibacron, cinétique et isotherme.

Removal of anionic dyes by eggshell powder

Abstract

This work investigates the adsorption of two anionic dyes from the textile industry, solophenyl blue (BS) and cibacron blue (BC) in aqueous solution by a biomaterial: eggshell powder. Eggshells are an abundant, locally available and inexpensive natural waste material, with the ability to eliminate various types of pollutants. The biomaterial is characterized by various physico-chemical analysis techniques such as infrared (IR), scanning electron microscopy (SEM) and gas adsorption (BET). Several parameters influencing the adsorption process were studied, including adsorbent mass, pH, contact time, particle size, initial dye concentration, temperature and description of adsorption kinetic and isothermal modeling.

Experimental results showed significant elimination within the first 40 minutes, with adsorption rates of 95% and 96% for BS and BC respectively at pH=5.5 and 2, and for an initial dye concentration of 25mg.L⁻¹. Modeling of the kinetics is based on the pseudo-second-order model, while the adsorption isotherms are described by the Langmuir mathematical model. The thermodynamic study revealed that adsorption is spontaneous, exothermic and physical in nature for both dyes.

Key words: Adsorption, eggshells, solophenyl blue, cibacron blue, kinetics and isotherm