



A photograph of several bright yellow lily flowers with dark red stamens, set against a white lace background. The flowers are in various stages of bloom, with some fully open and others as buds. The lace has a delicate, repeating pattern.

## *Remerciements*

Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donner la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction du Professeur S. Hocine.

Je dois présenter toute ma reconnaissance à madame HIKEM maître de conférence MCA à l'UMMTO, d'avoir accepter de présider ce jury.

Je tiens à remercier madame W. LEMLIKCHI, qui a accepté de m'encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et à qui J'exprime ma profonde gratitude pour son suivi et ses conseils dont elle m'a fait part au cours de ce travail.

J'exprime mes profonds remerciements à Madame K. ANNANE, Maître de conférence à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

Je tiens à remercier Mademoiselle ABAD Sawsan pour ses conseils et son aide pour avoir diriger la réalisation des expériences avec patience et efficacité, et pour l'esprit critique et la disponibilité

Et sans oublier tous ceux qui ont aidé de près et de loin.

# Liste des figures

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

- Figure II.1.** Classification des isothermes selon Giles ..... 13
- Figure II.2.** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain ..... 18

## CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

- Figure. III.1.** Spectre IR du colorant TS ..... 21
- Figure.III.2.** Spectre visible du colorant TS (Concentration en colorant 25 mg/L)..... 22
- Figure.III.3.** Courbe d'étalonnage de colorant TS .....23
- Figure III.4.** Coquilles d'œufs marrons [a : cuits (bouiller) ; b- crus (non bouiller)] .....23
- Figure III.5.** Composition de coquille d'œuf..... 24
- Figure.III.6.** Etapes de préparation de l'adsorbant ..... 25
- Figure.III.7.** Courbes  $\text{pH final} = f(\text{pH initial})$  pour détermination du point de charge nulle  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  (COSM-NB, COSM-B) ..... 27
- Figure III.8.** Spectre infrarouge des sorbants coquilles d'œufs sans membrane bouillente (COSM-B) et non bouillente (COSM-NB) avant traitement ..... 28
- Figure III.9.** Spectre infrarouge des sorbants coquilles d'œufs sans membrane bouillente (COSM-B) et non bouillente (COSM-NB) après traitement ..... 29
- Figure.III.10.** Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de COSM-NB et de COSM-B, (a) avant traitement ; (b) après traitement..... 30
- Figure III.11.** Dispositif expérimental ..... 32

## CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

- Figure. IV.1.** Influence de la masse de l'adsorbant (la coquille d'œuf) sur l'élimination du colorant TS ( $C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_{\text{TS}} = 25 \text{ ml}$ ;  $t = 24 \text{ h}$ ; granulométrie  $\leq 0.5 \text{ mm}$ ).. 34

<b>Figure. IV.2. :</b> Influence du pH sur l'élimination du colorant TS sur la coquille d'œuf ( $C_0 = 25 \text{ mg. L}^{-1}$ ; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $m = 0.35 \text{ g}$ , $t = 2 \text{ h}$ ; $V = 25 \text{ ml}$ ; granulométrie $\leq 0.5 \text{ mm}$ ) ..	35
<b>Figure.IV.3.</b> Cinétique l'élimination du colorant TS sur les adsorbant COSM-B et COSM-NB Pourcentage d'élimination, en fonction de temps .....	37
<b>Figure.IV.4.</b> Représentation du modèle cinétique pseudo-premier-ordre pour l'élimination du TS par les adsorbants COSM-NB et COSM-B .....	39
<b>Figure.IV.5.</b> Représentation du modèle cinétique pseudo-second-ordre pour l'élimination du TS par la COSM-NB et COSM-B .....	39
<b>Figure IV.6.</b> Influence de la concentration initiale du colorant TS sur l'élimination du colorant TS sur COSM-B et COSM-NB ( $m = 0.35 \text{ g}$ ; $t = 24 \text{ h}$ ; granulométrie $\leq 0.25 \text{ mm}$ ) .....	41
<b>Figure IV.7.</b> Représentation graphique des isothermes de l'élimination du TS sur les COSM- NB et COSM-B .....	42
<b>Figure IV.8.</b> Modèle linéaire de Freundlich (b) pour l'élimination du TS sur la COSM-NB et COSM-B.....	43
<b>Figure IV.9.</b> Modèle linéaire de Langmuir pour l'élimination du TS sur la COSM-NB et COSM-B.....	44

# Liste des tableaux

## CHAPITRE I : APERÇU SUR LES COLORANTS

**Tableau I.1.** Principaux groupes chromophores et auxochromes classé par intensité croissante 4

## CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

**Tableau III. 1.** Structure et propriétés physique et chimique du turquoise solophényle ..... 20

**Tableau.III.2.** Valeurs de  $pH_i$  et  $pH_f$  de La coquille d'œuf sans membrane non bouillante COSM-NB..... 26

**Tableau.III.3.** Valeurs de  $pH_i$  et  $pH_f$  de La coquille d'œuf sans membrane bouillante COSM-B..... 26

## CHAPITRE VI : REULTATS ET DISCUSSION

**Tableau IV. 1.** Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-premier ordre des adsorbants COSM-NB et COSM-B ..... 40

**Tableau IV.2.** Paramètres cinétiques de modèle de pseudo second ordre des adsorbants COSM-NB et COSM-B ..... 40

**Tableau IV.3.** Les équations et les formes linéaires du modèle de Langmuir et de Freundlich 43

**Tableau IV.4.** Le paramètre caractéristique des modèles d'adsorption pour COSM-NB et COSM-B..... 44

## Liste des abréviations

Symboles	Signification	Unité
<b>Abs</b>	absorbance	-
<b>pH<sub>f</sub></b>	pH finale	-
<b>TS</b>	Turquoise solophényle	-
<b>pH<sub>Pzc</sub></b>	pH au point zéro charge	-
<b>MEB</b>	Microscope Electronique à Balayage	-
<b>IR</b>	Infrarouge	-
<b>COSM-B</b>	Coquille d'œuf sans membrane bouillante	-
<b>COSM-NB</b>	Coquille d'œuf sans membrane non bouillante	-
<b>λ</b>	Longueur d'onde d'absorption maximale	nm
<b>PH<sub>i</sub></b>	pH initiale	-
<b>R<sup>2</sup></b>	Confissions de corrélation	-
<b>R</b>	Rendement d'élimination	%
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentration initiale du colorant	mg. L <sup>-1</sup>
<b>C</b>	Concentration du colorant	mg. L <sup>-1</sup>
<b>K<sub>1</sub></b>	Constante de vitesse de biosorption de pseudo premier ordre	(min <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>2</sub></b>	Constante de vitesse de biosorption de pseudo second ordre	(g.min <sup>-1</sup> .mg <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>e</sub></b>	La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre	(mg/g)
<b>C<sub>e</sub></b>	Quantité de soluté dans la solution à l'équilibre	mg. L <sup>-1</sup>
<b>K<sub>L</sub></b>	constante d'équilibre de Langmuir	(L.mg <sup>-1</sup> )
<b>FAO</b>	Food and agriculture	-

# Sommaire

Listes des figures	
Listes des tableaux	
Listes des Abréviations	
Introduction générale.....	01-02

## PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

### CHAPITRE I : APERÇU SUR LES COLORANTS

I.1. Définition .....	03
I.2. Utilisation des colorants .....	03
I.3. Classification des colorants.....	04
I.3.1. Classification Selon la constitution chimique.....	04
I.3.1.a. Colorant azoïques.....	04
I.3.1.b. Anthraquinoniques.....	05
I.3.1.c. Indigoides.....	05
I.3.1.d. Colorant xanthéne.....	05
I.3.1.e. Phtaloyanines.....	05
I.3.1.f. colorant nitres et nitrosés.....	05
I.3.1.g. Triphénylmethanes.....	05
I.3.2. Classification selon le domaine d'application.....	06
I.3.2.a. Colorant à mordant.....	06
I.3.2.b. Colorant acide ou anionique.....	06
I.3.2.c. Colorant basique ou cationiques.....	06
I.3.2.d. colorant réactifs.....	06
I.4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	07
I.5. Les procédés d'élimination des colorants.....	08
I.5. a. Les méthodes chimiques.....	08
I.5. b. Les méthodes biologiques.....	08
I.5.c. Les méthodes physico-chimiques.....	08
Les Références.....	09-10

### CHAPITRE II: GENERALITES SUR L'ADSORPTION

II.1. Introduction .....	10
II.2. Définition.....	10
II.3. Type d'adsorption.....	10
II.3.a. adsorption chimique.....	10
II.3.b. adsorption physique.....	11
II.4. Isothermes d'adsorption.....	11
II.5. Classification des isothermes d'adsorption.....	12

II.5.a. classe S (Signoide).....	12
II.5.b. Classe L (Langmuir).....	12
II.5.c. Classe H (Haute affinite) .....	12
II.5.d. Classe C (cpartition constante) .....	13
II.6. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	13
II.6.a. Modèle de Langmuir.....	13
II.6.b. Modèle de Freundlich.....	14
II .7. Facteur influençant sur l'adsorption .....	15
II.7.a .Température .....	15
II.7.b. La nature de l'adsorbant .....	16
II.7.c. La nature de l'adsorbat.....	16
II.7.d. Orientation des molécules .....	16
II .7.e. Surface spécifique.....	16
II.8. cinétiques d'adsorption.....	17
II.8.a. Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	17
II.8.b. Modèle cinétique du pseudo-second ordre .....	17
II .9.Mécanisme d'adsorption .....	18
Les Références	

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES**

III.1. Introduction .....	20
III.2. L'adsorbat .....	20
III.3 : Solution de colorant .....	21
III.3.a. Détermination de $\lambda$ max .....	21
III.3.b La courbe d' talonnage .....	22
III.4. L'adsorbant.....	23
III.4.a. présentation des matériaux utilisés.....	24
III.4.b. Préparation des matériaux utilisés.....	24
III.5. Caractérisations des matériaux utilises .....	25
III5.a. Détermination du point de charge nulle des sorbants.....	25
III.5.b. Analyse infrarouge IR .....	27
III.5.c. Analyse morphologique .....	29
III.5.d. Explication d'adsorption .....	30
III .6. Dispositif expérimentale .....	31
III.7. Expériences d'adsorption .....	32
III.8. Technique d'analyse et de caractérisations .....	33
III.8.a. Spectroscopie d'absorption UV-visible .....	33
III.8.b. Spectroscopie infrarouge(FTIR) .....	33
III.8.c. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	33
Les Référence	

## CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Effet de la masse de l'adsorbant .....	34
IV.2. Influence du pH.....	35
IV.3. Effet du temps de contact.....	36
IV.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	37
IV.4.a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre .....	37
IV.4.b. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre .....	38
IV.5. Effet de la concentration initiale du colorant .....	40
IV.6. Isotherme d'adsorption du TS .....	41
IV.7. Linéarisation des isothermes d'adsorption.....	43
Les Référence	
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	46

# INTRODUCTION GENERALE

---

## Introduction

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau [1].

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides Induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des Industriels à trouver les moyens techniques pour réduire et valoriser ces déchets. Pour le cas Des résidus ligno-cellulosiques 'noyaux d'olive, de pêche, les coques d'amandes, les coquilles des œufs etc..', les Fabricants ont trouvé des applications dans la production de charbons actifs [2 ].

Les colorants présents dans les eaux usées constituent une pollution visuelle et chimique qui doit être traitée avant le rejet dans le milieu récepteur. Les eaux de rejet possèdent une faible biodégradabilité rendant ainsi les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées telles que l'échange ionique, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, la précipitation, l'adsorption ...etc [3].

D'un point de vue environnemental le procédé d'adsorption a été considéré comme une méthode efficace pour les effluents et pour éliminer les différents colorants des solutions aqueuses [4].

Dans ce travail, les coquilles d'œufs cuits et crus sont choisies comme des matériaux sorbants pour l'élimination du colorant anionique turquoise solophényle (TS) fourni par l'unité de Draa Ben KHEDDA d'industrie textile en Algérie.

## INTRODUCTION GENERALE

---

Le travail présenté dans ce mémoire est reparti en deux parties :

La première partie sera consacrée d'une étude bibliographique, d'un aperçu sur les colorants et des phénomènes d'adsorption.

Dans la deuxième partie nous exposons la procédure expérimentale qui constituée à la préparation et la caractérisation de nos sorbants, ainsi qu'une étude complémentaire sur la cinétique d'adsorption, l'effet des pH, l'effet de masse et de la concentration sur la capacité d'adsorption. Et on terminera par une conclusion générale.

### Les références

[1] BADSI Sihem et ROUIDJA Redouane.2014, synthèse et modification d'un matériau méso poreux type MCM-41 par une série d'amines pour l'adsorption du colorant anionique, mémoire de master, université des sciences et la technologie Mohamed Boudiaf d'Oran.

[2] HAZOURLI, S. et al. Rev. Ener. Renouv., ICRESD 7 (2007): p. 187-192 " Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes ".

[3] *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°11, Novembre 2012, pp. 7-16 ETUDE DE L'ADSORPTION D'UNE MIXTURE DE COMPOSES BIORECALCITRANTS EN MILIEU AQUEUX

[4] K.Ravikumar, S. Krishnan, S. Ramalingam, K. (2007) 66-74 Balu, Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent, Dyes Pigments 72.



**CHAPITRE I : APERÇU SUR LES COLORANTS**

**I.1. Définition**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [1].

Ils possèdent des groupements qui lui confèrent la couleur (groupement chromophores), et des groupements que permettent une fixation permanente sur la substance à teindre (les groupements auxochromes) [2].

**I.2. Utilisation des colorants**

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

- l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- l'industrie agro-alimentaire (colorants alimentaires) ;
- l'industrie des cosmétiques (dont les colorants capillaires) ;
- l'industrie pharmaceutique (colorante et conservatrice) ;  
l'imprimerie (encre, papier) ;
- l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction  
Céramiques ;
- l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration,  
du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...) ;
- diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles [3].

### I.3. Classification des colorants

D'une façon générale, et d'un point de vue atomistique, les colorants peuvent être inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule) soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique), d'origine naturelle ou Synthétique.

La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique ou selon le domaine d'application et le mode d'utilisation (classification tinctorial)

Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante sont présentés dans tableau suivant [3].

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

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes  
Classé par intensité croissante

#### I.3.1. Selon la constitution chimique

##### a) Colorants azoïques :

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo [4].

**b) Anthraquinoniques :**

Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'antraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub> [5].

**c) Indigoïdes :**

L'indigo est un pigment extrait de l'indigotier. C'est un colorant naturel. Il s'applique sur la fibre (nylon, soie, laine et coton) par un procédé de cuve [6].

**d) Colorants xanthène :**

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence, le composé le plus connu est la fluorescéine, il est peu utilisé en tant que teinture [6].

**e) Phtalocyanines :**

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre, les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [6].

**f) Colorants nitrés et nitrosés :**

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [5]

**g) Triphénylméthanes :**

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique [6].

### *1.3.2. Classification selon le domaine d'application*

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dans ce cas en se basant sur le groupe auxochrome [6].

#### *a) Colorants à mordant :*

Sont solubles et nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle « colorants chromatables ». Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques [6].

#### *b) Colorants acides ou anioniques :*

Sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laines et soie) et quelques fibres acrylique modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide, l'affinité colorants fibre est résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [7].

#### *c) Colorants basiques ou cationiques :*

Sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière et de ce fait, ils ne peuvent pas être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple, les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides [7].

#### *d) Colorants réactifs :*

Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine, leur appellation est liée à la présence d'une fonction

Chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et du polyamide [7].

#### **I.4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé**

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

- *Sur l'environnement* : Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes, etc.) [8].
  
- *Sur la santé* : sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :
  - ✓ Etre mutagènes.
  - ✓ Etre Génotoxiques.
  - ✓ Entraîner des cancers de la thyroïde.
  - ✓ Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
  - ✓ Contenir des substances cancérigènes.
  - ✓ Avoir des actions sur le système nerveux central.
  - ✓ Inhibition ou déficit de certaines enzymes
  - ✓ Augmentation de la perméabilité intestinale.

**I.5. Les procédés d'élimination des colorants*****I.5.a. Les méthodes chimiques***

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des produits organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [12].

Les méthodes chimiques les plus utilisées sont :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que,  $H_2O_2$ )
- Réduction ( $Na_2S_2O_4$ )
- Méthode complexométrique
- Résine échangeuse d'ions

***I.5.b. Les méthodes biologiques***

L'élimination des polluants organiques par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature utilise toujours pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés se produisent selon deux modes [8].

- *En mode aérobie* : La dégradation de la matière organique par les microorganismes est effectuée en présence de l'oxygène.
- *En mode anaérobies* : La matière organique est dégradée sous l'action des microorganismes en absence d'oxygène.

***I.5.c. Les méthodes physico-chimiques***

- Filtration sur membrane : Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le

dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse [8].

- La coagulation-floculation : Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration [8].
- Echange d'ions : L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe [8].
- L'adsorption : C'est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [8].

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

**Les références**

[1] Capon M, Capon V, Courilleu C, Valette 1999, p.2198-2203 , Chimie des couleurs et des odeurs, Vo I31, Nantes, Culture et technique,.

[2] S Kacha A MS ouali et S Elmalehl, (1997) 233-248 Dye abatement of textile industry wastewater with bentonite and aluminium salts 2

[3] N. Djebbari, A. Benkerrou. « Préparation et caractérisation des microsphères base de PEEK- WC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et de Bleu de.

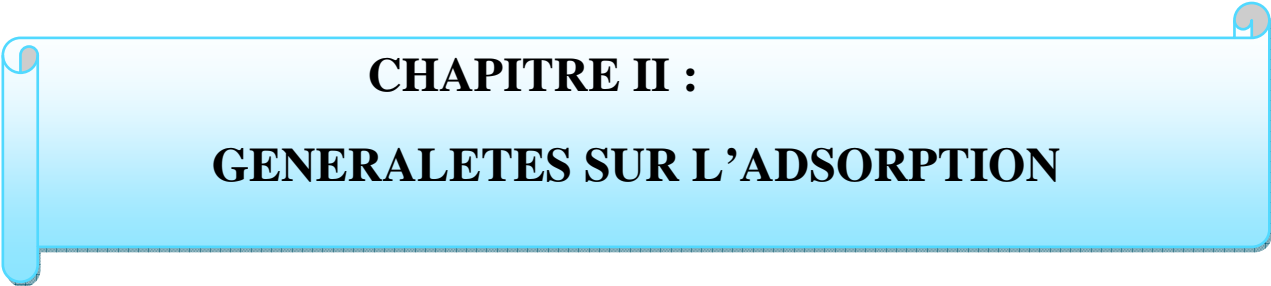
[4] Hammani. S 2008 « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar.

[5] Saidi. F.2014, « Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée », mémoire de magister, Université Abou bakr Belkaid – Tlemcen

[6] Mouaziz. S 2012« Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bisimidazolium–application à l'adsorption du bleu telon » Mémoire de magister, Université de Abou Bekr Belkaid-tlemcen .

[7] Duichen. S 2014 « Elimination d'un colorant organique par adsorption sur la diatomite brute et traitée », mémoire de Magister, Université de Mohamed Boudiaf d'Oran.

[8] Willmott Nj, Guthrie Jt, Nelson G (1998).



**CHAPITRE II :**  
**GENERALETES SUR L'ADSORPTION**

**II.1. Introduction**

Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir, alors tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface, ce phénomène constitue « l'adsorption » [1].

**II.2. Définition**

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide [2]. Elle peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve [3].

**II.3. Type d'adsorption**

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [4, 5].

- L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals
- L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée.

***II.3.a adsorption chimique***

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons Chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [6].

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique, La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats [5].

### ***II.3.b Adsorption physique***

L'adsorption physique se fait par des forces d'interactions physiques. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible [7].

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [5].
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ / mol [8].

### **II.4. Isothermes d'adsorption**

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre à une température donnée. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mise en jeu ; adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [9-10].

### **II.5. Classification des isothermes d'adsorption**

Selon Gilse et al les isothermes d'adsorption sont classées en quatre classes principales G, S, L, et H et chacune comportant cinq sous-groupes. Cette classification est basée sur leur forme et leur pente initiale [9].

#### ***II.5.a. Classe S (Sigmoïde)***

À faible concentration, les isothermes de cette classe présentent, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

#### ***II.5.b. Classe L (Langmuir)***

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles, elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

#### ***II.5.c. Classe H (Haute affinité)***

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

*II.5.d. Classe C (partition constante)*

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

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

*Figure II.1. Classification des isothermes selon Giles [9].*

**II.6. Modélisation des isothermes d'adsorption**

*II.6.a. Modèle de Langmuir*

Langmuir [16] propose le modèle suivant :

$$q_e = q_m \frac{KL.C_e}{1+C_e.KL} \quad (II.1)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Scatchard [11] donne

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot KL} \quad (\text{II.2})$$

Où :

KL : la constante de Langmuir.

$q_m$  : La capacité maximale d'adsorption.

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$ , une droite de pente et  $\frac{1}{q_m}$  d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{q_m \cdot KL}$ .

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir  $q_m$  et KL ; et déterminé aussi le facteur de séparation  $R_L$  défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_e \cdot KL} \quad (\text{II.3})$$

Où :

$R_L$  : facteur de séparation (adimensionnel).

KL : constante de Langmuir (L / mg)

Selon les valeurs de obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si  $R_L > 1$

Linéaire : si  $R_L = 1$

Favorable : si  $0 < R_L < 1$

Irréversible : si  $R_L = 0$

### **II.6.b. Modèle de Freundlich**

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [12] Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.4})$$

Où :

$q_e$  : quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g). $q_e$

$C_e$  : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

$K$  et  $\frac{1}{n}$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis à vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation ; est obtenue par passage en échelle logarithmique [13] :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.5})$$

En traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $\frac{1}{n}$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K$ .

### **II.7. Facteur influençant sur l'adsorption**

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière (le solvant et le soluté) manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [14].

#### ***II.7.a. La température***

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

***II.7.b. La nature de l'adsorbant***

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [15, 16].

***II.7.c. La nature de l'adsorbat***

Pour qu'il y' ait une bonne adsorption il faut qu'il y' ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Trabe et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue [17].

***II.7.d. Orientation des molécules***

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide.

***II.7.e. Surface spécifique***

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [15].

## II.8. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides.

### II.8.a. Modèle du pseudo-premier ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.6})$$

Où :

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

$K_1$  Est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{mn}^{-1}$ ).

Après intégration de l'équation.1et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales [4, 18] :

$$\text{Ln} (q_e - q_t) = \text{Ln} q_t - K_1 \cdot t \quad (\text{II.7})$$

### II.8.b. Modèle du pseudo-second

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.8})$$

Où :

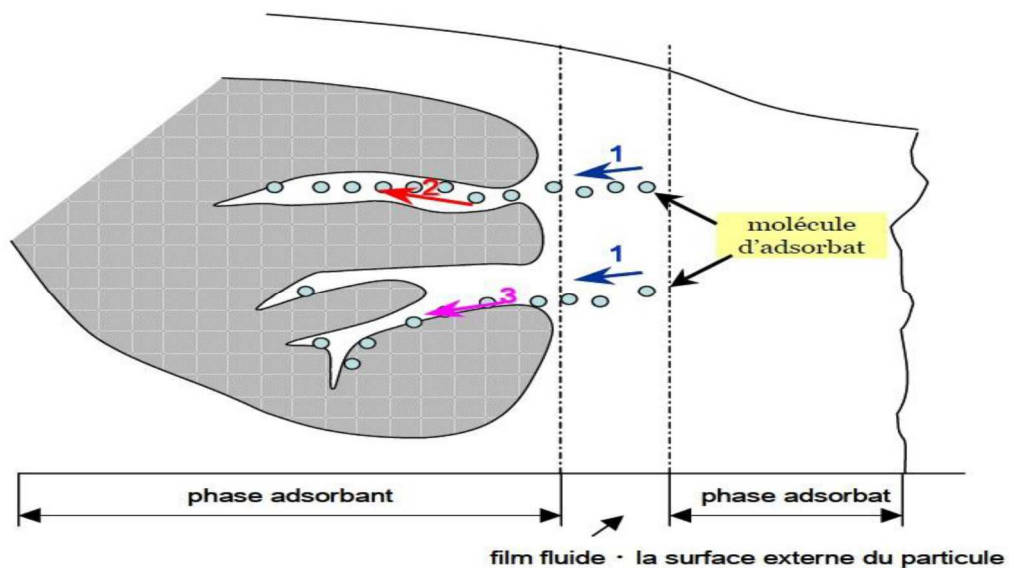
$q_e$  et  $q_t$  représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  respectivement.  $K_2$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{g/mg.mn}$ ).

Après intégration de l'équation.3 et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante [18, 5].

### II.9. Mécanisme d'adsorption

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

- 1- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule.
- 2- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe).
- 3- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores).
- 4- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [5].



*Figure II.2. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.*

*Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide :*

\*1ère étape (Diffusion externe) : l'adsorbat diffuse à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant.

\* 2ème étape diffusion interne (dans les pores) : c'est le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs.

\* 3ème étape diffusion de surface : c'est la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant [5].

---

**Les référencé**

- [1] TAZEROUTI, Nassima. (2012), p.15 " Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. " thèse de magister en génie tannerie. Université M'Hamed Bougara De Boumerdes.
- [2] Chikhi K 19/06/2013.. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah - Ouargla,
- [3 ] Daoud T.juin2007 Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger.
- [4] AZIRI, Sabrina(2012), p. 12, 16, 17, 18, 20 " Étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants." thèse de Magister en chimie de l'Environnement université Tizi-Ouzou.
- [5] SEDIRA, Nora(2013), p. 32, 36, 45. " Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université SoukAhras.
- [6] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait161 (2009) 387-395.. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazard. Mater.
- [7 ] KROU, N. J. 2010, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, thèse de doctorat, L'Université de Toulouse. URL <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001145/01/krou.pdf>. 21, 22
- [8] Bouaziz A juin, 2009. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique,
- [9] 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.
- [10 ] Dabrowski A , p.podkoscielny, Z.Hubicki, M.Barczak, «Adsorption of phenolic compounds by activated carbon –a critical review», Chemosphere 58, 1049-1070. (2005).
- [11 ] Aksas H 2012/2013. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes,.
- [12] PASCAUD, P. 2012, Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate, Sciences et génie des matériaux, Université Toulouse III - Paul Sabatier. URL <http://thesesups.ups-tlse.fr/1921/1/2012TOU30272.pdf>. 28

[13] Oubagha N. 15/11/2011 Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou.

[14] BOUGDAH, Nabil " Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite." Thèse de Magister en Pollution chimique et environnement. Université 20 Août 1955, Skikda p. 21

[15 ] Talidi , A «Etude de l'élimination de chrom et de bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyte traitée et non traitée «thèse»

[16] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J.Americ.Chem. Soc, 40(1918)1361–1403.

[17] Begane, M(2000) «Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption», Annal de chimie paris.

[18 ] Mohamed,L ,Et al (2015) " Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monozycliques sur la polyaniline (Title)." J. Mater. Environ. Sci, 6, P. 1049-1059



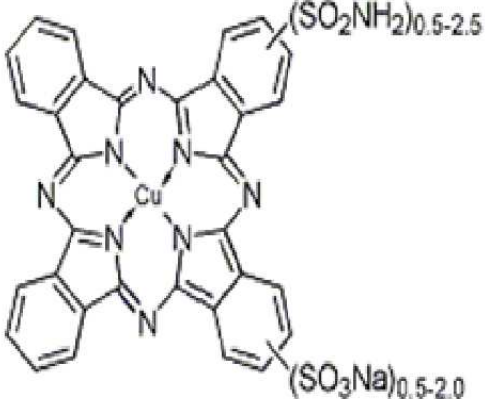
## **CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES**

**III.1. Introduction**

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les moyens et les méthodes expérimentales que nous avons exploités pour mener à bien notre étude. Cela passe par une présentation de colorant et de l'adsorbant suivie d'une description du dispositif expérimental utilisé. Nous décrivons ensuite les techniques d'analyse et les méthodes de caractérisation mises en œuvre.

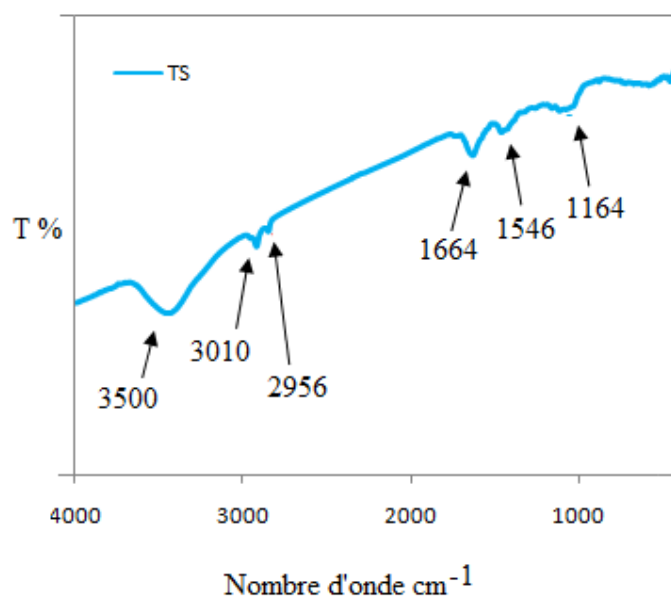
**III.2. Adsorbat**

L'adsorbat utilisé est le colorant bleu Turquoise solophényl (TS) est un *colorant réactif* : sa dénomination selon le Colorant Index (CI) est Directe blue 199 et Il est destiné à l'impression du coton et des fibres cellulosiques et son groupe actif est un *phthalocyanine de cuivre*. Les tissus imprimés avec cette gamme de colorants ont un excellent niveau de brillance ainsi qu'une très bonne solidité ; il a été fourni par l'entreprise des textiles COTITEX de Draa Ben Khedda de Tizi-Ouzou. Sa structure chimique et propriétés physique et chimique sont regroupées dans le **tableau I** suivant :

<b>Structure de turquoise solophényle (TS)</b>	
<b>Nom commercial</b>	Turquoise solopényle BRLE
<b>Nom chimique</b>	Directe blue 199
<b>Solubilité</b>	Facilement soluble dans l'eau
<b>Classe chimique</b>	Réactif

**Tableau III. 1.** Structure et propriétés physique et chimique du turquoise solophényle

Nous présentons dans la **figure III.1** le spectre IR du colorant TS. Les analyse montrent, une large bande de vibration attribuée à OH de l'eau et =N-H des sels d'amines à des longueurs d'onde autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Nous observons d'autres bandes des vibrations d'élongations =C-H aromatique à  $2956$  et  $3010\text{ cm}^{-1}$ , nous observons aussi des bandes de vibration d'élongation, à  $1664\text{ cm}^{-1}$  des groupements C=N. et à  $1164\text{ cm}^{-1}$  des groupements sulfoné (S=O), Une forte déformation de N-H dans le plan du sel d'amine est observée à  $1546\text{ cm}^{-1}$ .



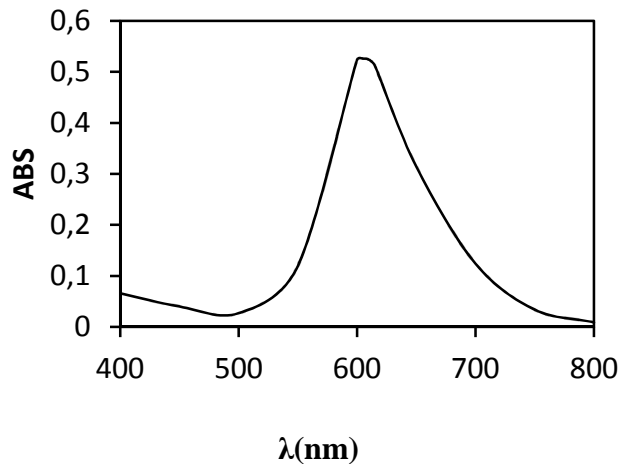
**Figure. III.1.** Spectre IR du colorant TS

### III.3. Solutions de colorants

Pour réaliser les différentes expériences de sorption, on a préparé une solution mère de colorant TS d'une concentration  $C_0 = 1\text{ g/L}$ . Cette solution a été obtenue par dissolution de 1g de colorant TS dans 1L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives de cette solution mère jusqu'aux concentrations désirées.

**a) Détermination de  $\lambda_{\text{max}}$  :** La première étape consiste à la détermination des propriétés spectro-photométriques UV- visible de ce colorant, c'est-à-dire la détermination de  $\lambda_{\text{max}}$  pour laquelle l'absorbance est maximale. Le spectre d'absorption en UV-visible (**Figure III.2**) de colorant Turquoise solophnéyle TS a été obtenu par un balayage spectral, entre

200 et 800 nm. Ce spectre montre la longueur d'onde maximum d'absorption (607 nm). On a utilisé une solution de concentration  $C_i = 25 \text{ mg/L}$ . Pour vérifier la loi de Beer - Lambert, nous avons tracé la courbe d'étalonnage pour le colorant TS, afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquelles la loi de Beer-Lambert est respectée.



*Figure. III.2. Spectre visible du colorant TS (Concentration en colorant 25 mg/L)*

**b) Courbe d'étalonnage :**

Pour tracer la courbe d'étalonnage, nous avons préparé à partir de la solution mère une série des solutions de concentrations bien définies  $C_i$  (mg/L), celles-ci ont ensuite été analysées par une spectrophotométrie UV-visible ( $\lambda_{\text{max}} = 607 \text{ nm}$ ). Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure III.3**.

Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$A : \varepsilon C l$$

Avec :

A : absorbance ;

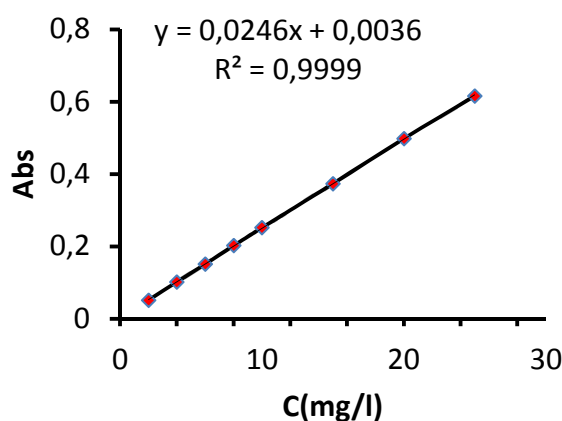
$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ ) ;

C : Concentration (mol/L) ;

l : Epaisseur de la cuve (cm) ;

$I_0$  : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente) ;

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

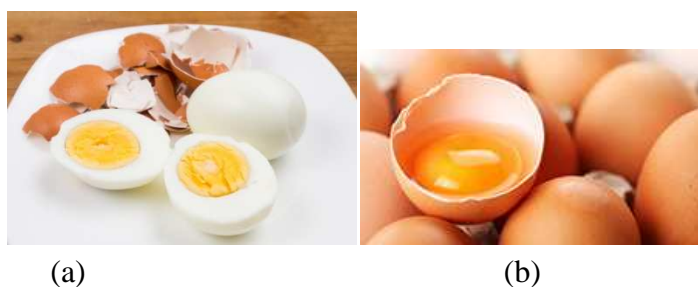


*Figure.III.3. Courbe d'étalonnage de colorant TS.*

### **III.4. Adsorbant**

#### **III.4.a. Présentation des matériaux utilisés :**

L'adsorbant utilisé est les coquilles d'œufs marrons (**figure III. 4**). Selon l'estimation de FAO (Animal Production Officer), la production d'œufs des poules dans le monde à atteint 68,3 millions de tonnes en 2013 avec une croissance annuelle moyenne de 2,2 %.



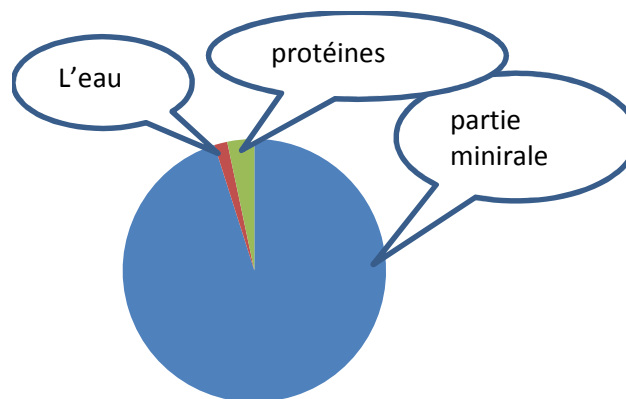
*Figure III.4. Coquilles d'œufs marrons [a : cuits (bouiller) ; b- crus (non bouiller)]*

Les déchets de coquilles d'œuf contiennent toujours des membranes et des restes de blanc et de jaune d'œuf.

Les applications industrielles se divisent en deux catégories : celles qui utilisent les coquilles comme matières première par exemple comme un additif alimentaire pour l'homme ou les animaux et celles qui l'utilisent comme catalyseur ou un adsorbant pour élimine certain pollutions.

Les deux matériaux premiers utilisés sont la coquille d'œuf marron cuite (bouiller) et la coquille d'œuf cru (non bouiller).

La coquille est le compartiment le plus externe de l'œuf, assure la protection de l'embryon contre les agressions extérieures, pèse environ 6 g et elle est constituée essentiellement de cristaux de carbonates de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) recouverts d'une cuticule organique. Cette coquille renferme 1,6 % d'eau et 3,3 % de protéines. La partie minérale est essentiellement composée de carbonates de calcium (95,1 %). Les autres sels présents sont du carbonate de magnésium et du phosphate tricalcique [1,2] figure III.5.



*Figure III.5. Composition de coquille d'œuf.*

La coquille d'œuf de poule est divisée en 5 couches de l'intérieur vers l'extérieur : les membranes coquillières, la couche mamillaire ou couche des cônes, la couche palissadique, la couche des cristaux verticaux et la cuticule [3].

#### **III.4.b. Préparation des matériaux utilisée**

Les deux matières premières utilisées dans cette étude sont la coquille d'œuf marron bouillée et non bouillée, en séparant la membrane de la coquille (**figure III.6**).



*Figure.III.6. Etapes de préparation de l'adsorbant*

La préparation de ces matières premières comprend les étapes suivantes :

- **Lavage initiale** : Cette opération consiste à débarrasser toutes les impuretés, Le lavage avec de l'eau de robinet.
- **Séparation de la coquille et la membrane** : La séparation de la membrane et la coquille a été fait manuellement.
- **Séchage** : Les échantillons sont égouttés puis séchés à l'aire libre.
- **Broyage** : Le broyage a été réalisé au moyen d'un Broyeur à couteaux, Pour fragmenter la coquille d'œuf à des petites particules.
- **Tamisage** : Dans cette étape, on doit tamiser les échantillons obtenus après **le broyage** à un tamiseur, pour obtenir des fractions des particules, avec différents diamètres, La séparation est ensuite effectuée à l'aide de tamis de différentes mailles.
- **Lavage finale** : Lavage avec l'eau distillée avec agitation magnétique à une vitesse de 350-400 tr/min pendant 24 heures à une température de 25°C. Jusqu'à ce que l'eau de lavage avoir un pH est entre 7 et 7,3.

### III.5. Techniques d'analyses et de caractérisation

a) La spectrophotométrie UV-visible :

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier .Les molécules de

la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [4].

b) Spectroscopie infrarouge(FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

c) Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) (en anglais SEM : Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons- matière et une technique qui renseigne sur la morphologie de surface des échantillons. Permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et déduire le degré de rugosité de la surface. La microscopie électronique à balayage [5 -6].

### ***III.6. Caractérisation des matériaux utilisés***

***a) Détermination du point de charge nulle des sorbants :***

Le  $pH_{pzc}$  ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption ; il caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. Le point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) a été déterminé par la méthode citée par S.Altenor et al [7].

Pour cela, on a placé 50 ml de solution de NaCl 0.01M dans des béchers fermés et on a ajusté le Ph de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl 0.1M (Les mesures de pH sont effectuées avec un pH-mètre de marque Consort C931). On a ajouté ensuite, à chaque bécher, 0.05 g d'échantillon de matériau à caractériser. Les mélanges obtenus, ont été maintenus sous agitation à température ambiante pendant 24 heures, et enfin le pH final a été alors mesuré. Les résultats obtenus pour chaque matériau sont donne dans les **tableaux III.2 et III.3** suivants :

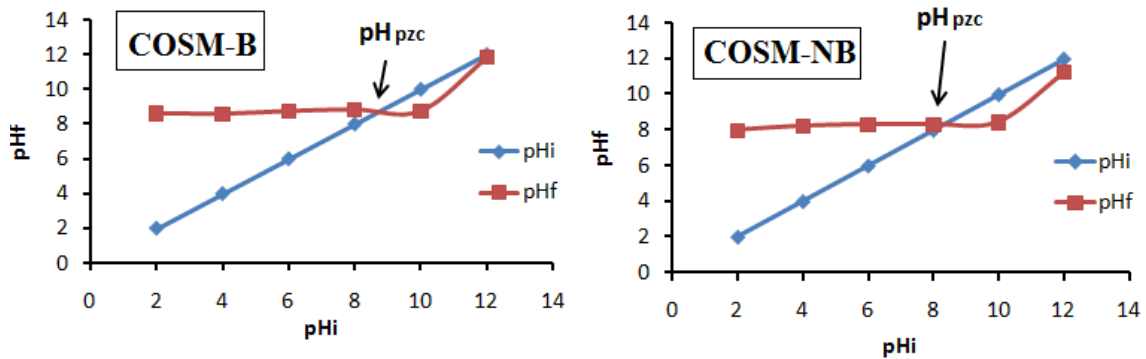
pH <sub>i</sub>	2	4	6	8	10	12
pH <sub>f</sub>	8	8,23	8,31	8,32	8,45	11,23

Tableau.III.2. Valeurs de pH<sub>i</sub> et pH<sub>f</sub> de La coquille d’œuf sans membrane non bouiller COSM-NB

pH <sub>i</sub>	2	4	6	8	10	12
pH <sub>f</sub>	8,64	8,61	8,77	8,86	8,76	11,85

Tableau.III.3. Valeurs de pH<sub>i</sub> et pH<sub>f</sub> de La coquille d’œuf sans membrane bouiller COSMB

On a porté sur un graphe pH<sub>f</sub> = f (pH<sub>i</sub>) et pH<sub>f</sub> = f (pH<sub>i</sub>), l’intersection de la courbe avec l’axe qui passe par zéro donne pH<sub>pzc</sub> de nos matériaux. Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure III.7**.



**Figure.III.7.** Courbes pH final = f (pH initial) pour détermination du point de charge nulle pH<sub>pzc</sub> (COSM-NB, COSM-B)

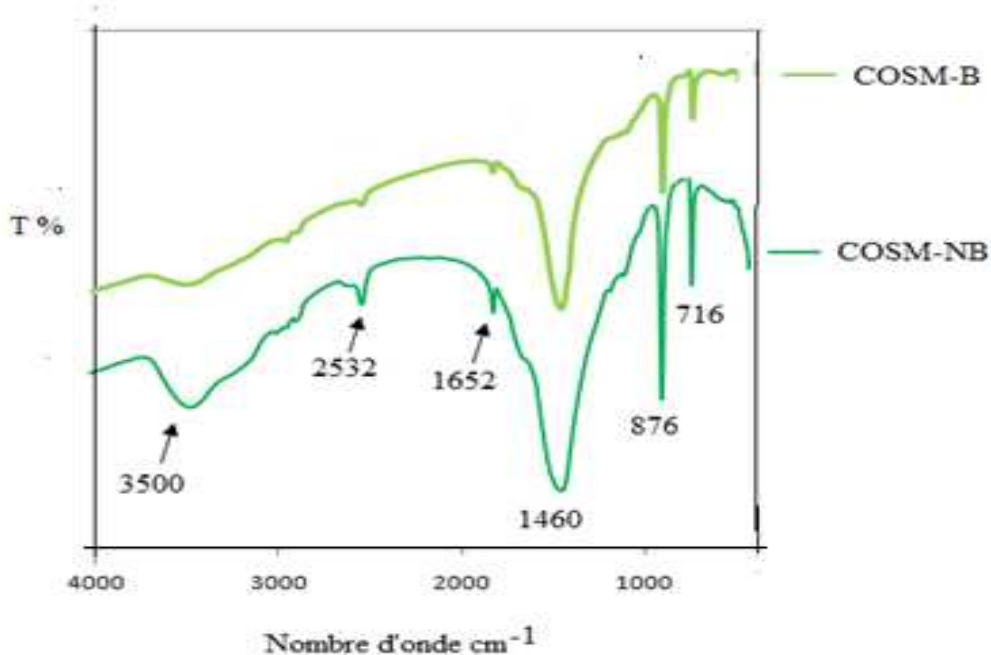
**b) Analyse infrarouge IR :**

- **Avant adsorption :** Nous présentons les spectres IR des deux biosorbants utilisés dans

Cette étude ; les coquilles d'œufs sans membrane bouillante (COSM-NB) et les coquilles d'œufs sans membrane bouillante (COSM-NB)) avant traitement. Ont été faites par la technique de KBr avec un spectromètre Perkin Elmer. Nous décelons aisément sur le spectre (**figure III.8**), une large bande d'absorption de vibration autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , attribué à l'eau ( $\nu\text{sH}_2\text{O}$ ).

Une bande large est observée à  $1460\text{ cm}^{-1}$  des groupements  $\text{CO}_3^{2-}$  des carbonates du réseau de la coquille d'œuf brute ; les pics à  $716\text{ cm}^{-1}$ ,  $876\text{ cm}^{-1}$ , représentent une déformation vibrationnelle du groupement carbonates (O-C-O). Ces résultats sont déjà confirmés par Farmer en 1974 [8]. On observe aussi, une large bande à  $1652\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation de la liaison  $-\text{N}-\text{C}=\text{O}$  qui caractérise les amides (Perron1989) [9]. D'autre part, une petite bande est observée à  $2532\text{ cm}^{-1}$  caractérise les sels organiques qui apparait.

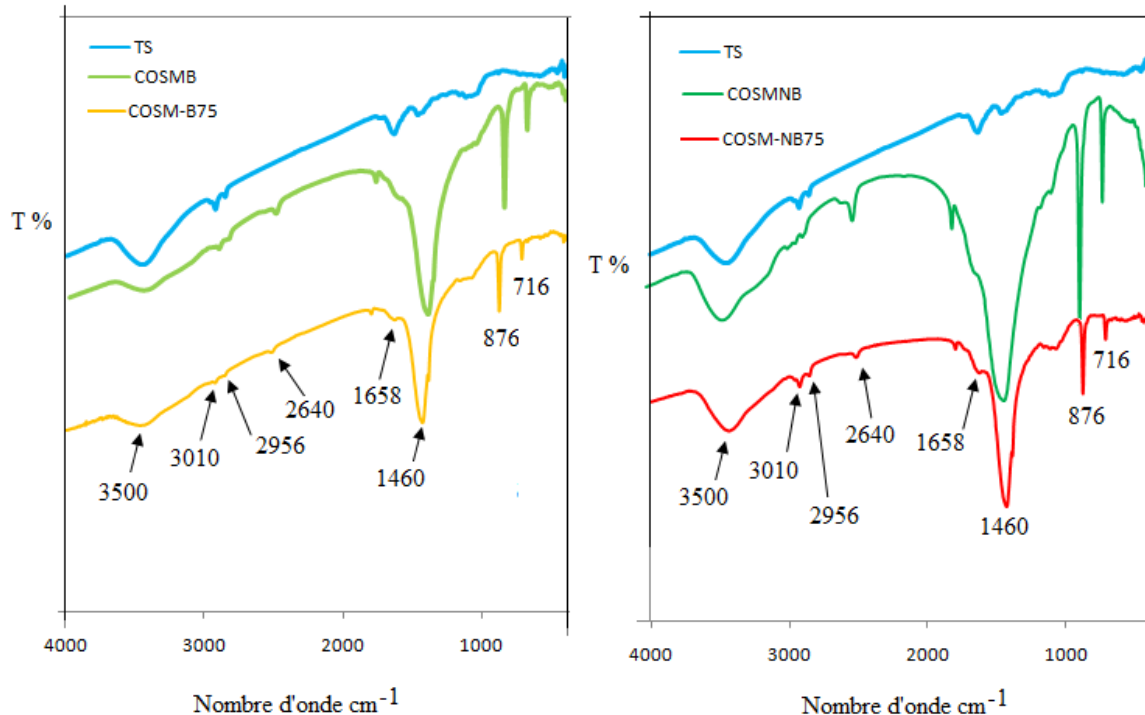
La différence remarquable entre ces deux sorbants est dans la densité des protéines qui sont caractérisés par la présence de la bande d'amide à  $1652$ . Et aussi celle des sels organiques qui apparait à  $2532\text{ cm}^{-1}$ , située entre  $2000-3000\text{ cm}^{-1}$ . On conclut COSM-NB a plus des protéines et sels organiques que COSM-B [10].



**Figure III.8.** Spectre infrarouge des sorbants coquilles d'œufs sans membrane bouillante (COSM-B) et non bouillante (COSM-NB) avant adsorption

- **Après adsorption :** Les analyse IR (**figures III.9**) montrent, une large bande de vibration attribuée à l'eau ( $\nu\text{sH}_2\text{O}$ ) à des longueurs d'onde autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$  et une bande de

vibration de liaison à  $1658\text{ cm}^{-1}$  des groupements OH, attribuée à l'eau adsorbée ( $\delta\text{H}_2\text{O}$ ). La longueur d'onde à  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  est liée aux propriétés acide-base des groupes fonctionnels de surface tels que les groupes amine et sulfonate [11]. Nous observons d'autres bandes des vibrations d'élongations =C-H aromatique à  $2956$  et  $3010\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III.9.** Spectre infrarouge des sorbants coquilles d'œufs sans membrane bouillante (COSM-B) et non bouillante (COSM-NB) après adsorption.

**c) Analyse morphologique MEB :**

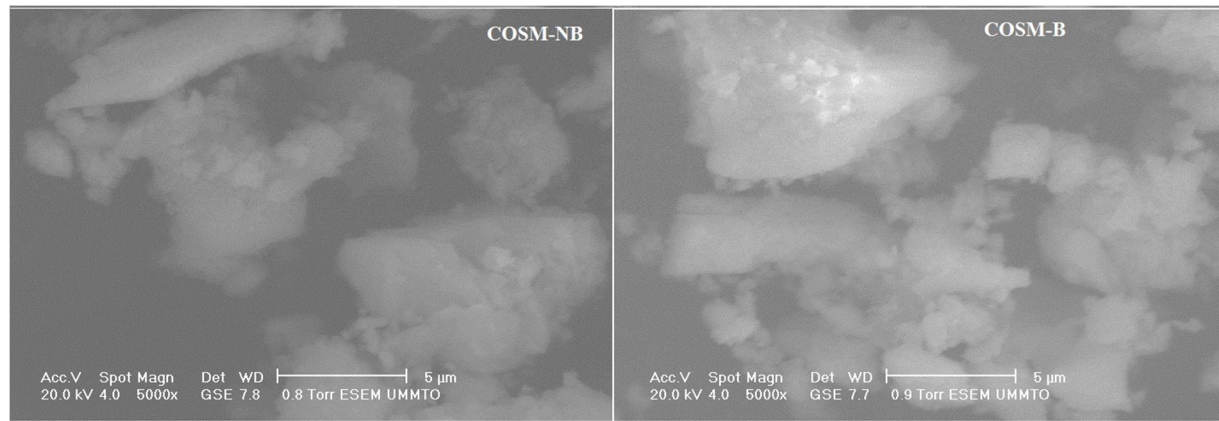
Elle permet d'analyser la morphologie et la texture extérieure de la surface de l'adsorbant.

L'observation au microscope électronique à balayage MEB montre :

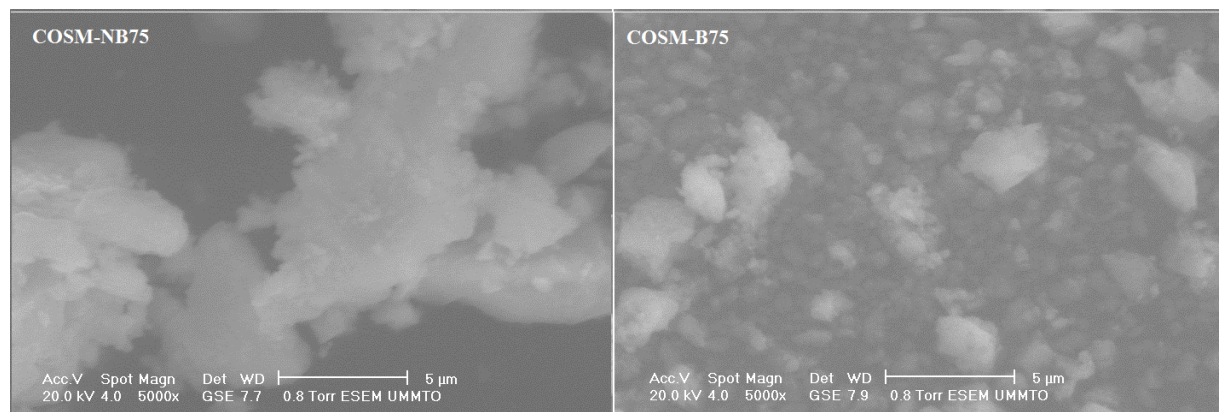
- **Avant adsorption** : Il y a plus de porosités des cristaux du matériau non bouillant COSM-NB par rapport au matériau bouillant COSM-B (**figure III.10-a**)
- **Après adsorption** : une forte agglomération du sorbant non bouillant (COSM-NB75) par rapport au sorbant bouillant COSM-B75 (**figure III.10-b**).

La poudre de COSM-NB à une structure plus poreuse que la poudre de COSM-B ; ceci explique l'obtention d'une forte affinité des cristaux formés et une plus grande structure

Spécifique du sorbant non bouillant COSM-NB par rapport au sorbant bouillant COSM-B. Justifiant une meilleure capacité de sorption du matériau non bouillant par rapport au matériau bouillant.



(a)



(b)

**Figure.III.10.** Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de COSM-NB et de COSM-B, (a) avant traitement ; (b) après traitement

*d) Explication de l'adsorption :*

En présence du colorant TS, les pores sont bouchés, et la surface est plus lisse. Donc la matière organique recouvre les cristaux des matériaux et forme une couche de dépôt en surface, donc, un précipité amorphe de colorant se forme au cours de l'adsorption à la surface des cristaux des matériaux utilisés, comme on le voit sur les images obtenues par microscopie électronique.

Le colorant TS possède des groupements polaires (hydrophile) amine, phénol et sulfonate de Na, qui peuvent avoir des affinités avec la surface ionique des coquilles d'œufs, Car ils contiennent 95 % de CaCO<sub>3</sub>.

A l'absence du colorant, la surface du sorbant est cristalline car elle peut adsorber de l'eau. Quand le colorant se fixe sur la surface du sorbant par les groupements polaires « OH phénolique, amine, et sulfonate », il remplace les molécules d'eau. Les groupes polaires sont orientés vers le solide ionique, et donc la partie hydrophobe (noyau aromatique) est orientée vers l'extérieur, ce qui repousse les molécules d'eau, car l'eau ne va pas s'adsorber sur les parties aromatiques non-polaires. Donc il s'agit bien d'une adsorption de surface.

L'adsorption du colorant sur ces matériaux peut être expliquée par une forte interaction entre les groupes phénol, sulfonate et amine dans la molécule du colorant et les ions calcium de l'adsorbant.

*III.7. Dispositif expérimental*

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en utilisant l'agitateur manitique de marque Dathan Scientific MS-MP8 avec une vitesse de 350 tr/min.

Le dispositif est montré dans la **figure III.11**. Ce système permet de réaliser jusqu'à 8 essais en même temps.



**Figure III.11.** *Dispositif expérimental*

### **III.7. Expérience d'adsorption**

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en bath mode « mode discontinue », avec une agitation de 2 heures et une vitesse de 350 tr / min, en mélangeant une masse définie de matériau dans 25 ml de la solution colorée de Turquoise Solophonéyl (TS) de concentration donnée. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont séparés par centrifugeuse.

L'analyse est effectuée par spectrophotométrie UV – visible. La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit :

$$q_e = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} \times V \quad (\text{III.1})$$

Le pourcentage d'élimination du colorant à un instant (t) et au temps d'équilibre est donné respectivement par les équations (III.3 et III. 2.)

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

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

$C_0$  et  $C_{eq}$  sont respectivement les concentrations de TS initiale et à l'équilibre en  $\text{mg. L}^{-1}$  ;

$m$  : masse d'adsorbant (g) ;

$V$  : volume de la solution (L).

### *Les références*

[1] BONHOMME, B. R.(2003) " Étude De La Contamination Des Milieux Internes De L'oeuf Par Salmonella Sérotype Enteritidis." Thèse de Doctorat vétérinaire. Ecole Nationale Vétérinaire d'Alfort, France, p. 65, 68.

[2] MARIE Pauline, 2015 " Biominéralisation de la coquille d'œuf de poule : caractérisation des protéines de la matrice organique impliquées dans l'initiation de la minéralisation." Thèse de doctorat Université François – Rabelais De Tours, p. 3, 11.

[3]Nys, Y., M. T. Hincke, J. L. Arias, J. M. Garcia-Ruiz and S. E. Solomon, 1999, *Avian eggshell mineralization*, Poultry and Avian Biology Reviews, 10, (3): 143-166.

[4 ] Benaissa A., thèse doctorat 2011 « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine.

[ 5] Jonnard P., 2011. Préparation des échantillons pour MEB et microanalyses. Edition EDSSciences.

[ 6] Passerel M., 1987. Analyse X en dispersion d'énergie ; Microscopie à balayage. Faculté des Sciences et Technologie, Marseille (France).

[7 ] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard, 2009 Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, J. Hazard. Mater, 165-1029-1039.

[8] Farmer, V. C. (1974). Infrared spectra of minerals.Mineralogical society.

[9] Girard, C., & Perron, N. (1989). Histoire du Saguenay-Lac-Saint-Jean (No. 2). Québec: Institut québécois de recherche sur la culture; Ville Saint-Laurent, Québec: Diffusion Prologue.

[10] Habibi Asmaa, Hamidi Zine(2018) ; Elaboration de charbons actifs modifiés par des liquides ioniques, Etude des propriétés structurales, spectroscopiques et thermiques ; Mémoire Master chimie inorganique .

[11] W. Lemlikchi,2012 Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation, Université Tizi-Ouzou UMMTO Algeria, (Thèse Doctorat).

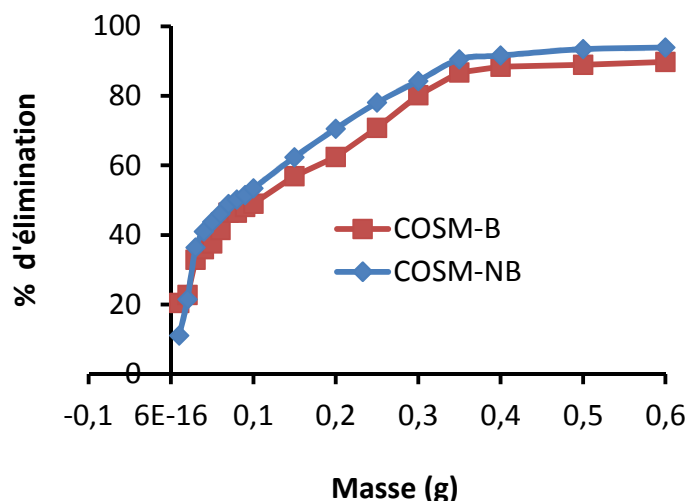
## **CHAPITRE IV : REULTATS ET DISCUSSION**

### IV.1. Introduction

Dans cette partie, nous abordons l'efficacité de notre adsorbant (la coquille d'œuf sans membrane bouillante (COSM-B) et la coquille d'œuf sans membrane non bouillante (COSM-NB) pour épurer la solution aqueuse contenant le colorant turquoise solophényle TS. Nous allons étudier l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption.

### IV.2. Effet de la masse des adsorbants

Dans le but de connaître les quantités minimales de coquilles d'œufs bouillantes et non bouillantes qu'il faut utiliser pour adsorber le colorant TS, on mit en contact 25 ml de solution de colorant TS avec une concentration de 25 mg/l à pH neutre (7-7.5), en variant la masse d'adsorbant de 0,01 à 0,6 g. Les mélanges sont soumis à une agitation constante de 350 tr/min pendant 2h00, décantation 24 heures, pour obtenir une capacité maximale ; ensuite filtration. Le filtrat est récupéré et analysé par UV-Visible pour déterminer la concentration résiduelle du colorant en fonction de la masse de l'adsorbant ajouté. La **figure. IV.1** illustre les résultats obtenus. Nous constatons que les pourcentages d'élimination de TS augmentent avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant. Cela est attribué à la disponibilité des sites actifs à la surface du matériau utilisé.



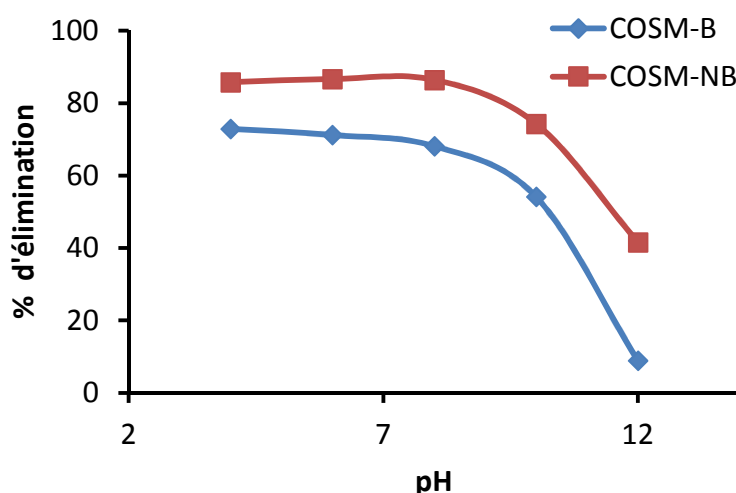
**Figure. IV.1.** Influence de la masse de l'adsorbant (la coquille d'œuf) sur l'élimination du colorant TS ( $C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_{\text{TS}} = 25 \text{ ml}$ ;  $t = 24 \text{ h}$ ; granulométrie  $\leq 0.5 \text{ mm}$ ).

Le meilleur pourcentage d'élimination du colorant TS a été obtenu pour le COSM-NB ( $E = 91\%$ ) par rapport au COSM-B ( $87\%$ ) avec une masse d'adsorbant égale à  $0,35\text{ g}$ .

### IV.3. Influence du pH

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbât, ayant une influence significative sur la capacité de fixation de l'adsorbat sur la coquille d'œuf, il influe directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats.

Afin de déterminer l'influence du pH du milieu sur l'adsorption du colorant TS sur les deux adsorbant (COSM-NB et COSM-B), nous avons pris des solutions du colorant TS avec des volumes de  $25\text{ ml}$  de concentration de  $25\text{ mg/L}$ , pour les pH,  $2,4,6,7,8,10$  et  $12$ , additionnées d'une masse de bioadsorbants égale à  $0,35\text{ g}$ . Le pH des solutions est ajusté à l'aide des solutions d'acide chlorhydrique  $0,01\text{ N}$  et d'hydroxyde de sodium  $0,01\text{ N}$ . Les mélanges sont soumis à une agitation constante de  $350\text{ tr/min}$  pendant  $2\text{h}00$ , ensuite filtration. Le filtrat est récupéré et analysé par UV-Visible. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure IV.2**.



**Figure. IV.2.** : Influence du pH sur l'élimination du colorant TS sur la coquille d'œuf ( $C_0 = 25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $T = 20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m = 0,35\text{ g}$ ,  $t = 2\text{ h}$ ;  $V = 25\text{ ml}$ ; granulométrie  $\leq 0,5\text{ mm}$ ).

Le tracé de la courbe du pourcentage d'élimination en fonction du pH nous a permis de déterminer le milieu optimal de l'adsorption du colorant TS et qui sera fixé pour la suite de notre travail.

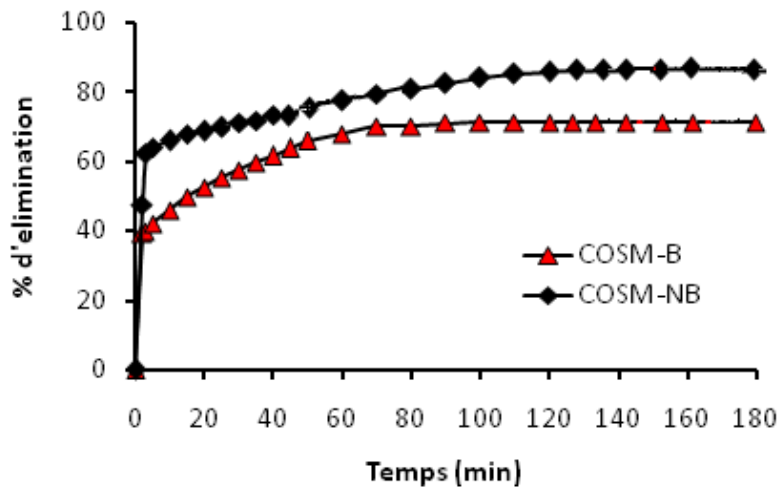
L'analyse de ces résultats montre que la quantité du colorant TS adsorbée par les adsorbants est maximale à pH acide et neutre. Ceci peut être expliqué par une forte attraction entre l'adsorbant et le colorant TS, qui est due aux charges positives qui apparaissent à la surface des sorbants (COSM-NB et COSM-B) au  $pH_f = 7,5 < pH_{pzc} = 8,8-8,32$ , et donc susceptible d'attirer le colorant TS qui est anionique par la présence des groupements  $-SO_3^-$ .

Par contre, dans l'intervalle neutre-base la capacité diminue, la surface de l'adsorbant est chargée négativement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les anions de TS et la surface de l'adsorbant. Le rendement maximal est observé après 02h00 d'agitation, à une valeur de pH entre 7 et 7,5 (87 % ) pour le matériau COSM-NB et 71 % pour le matériau COSM-B). Grâce à ces résultats, on a fixé le pH du milieu neutre ( $7 \rightarrow 7,5$ ) pour la suite du travail.

### IV.3. Effet du temps de contact

L'étude de l'adsorption du colorant TS implique la détermination du temps de contact, qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le colorant. L'impact de ce paramètre sur l'efficacité d'adsorption a été étudié dans les conditions optimales trouvées ( $V = 25$  mL,  $pH = 7-7,5$ ,  $C_0 = 25$  mg/L,  $m = 0,35$  g ;  $T = 25$  °C,  $t = 2h00$ , vitesse d'agitation = 350 tr/min).

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences (**figure IV.3**), ont montré que le temps de contact obtenu est de 70 % pour le matériau bouillant (COSM-B) au bout de 70 min, et de 86 % pour le matériau non bouillant (COSM-NB) au bout de 120 min. Par ailleurs l'extension de ce temps jusqu'à (180 minutes) ne conduit pas à une amélioration significative du pourcentage de disparition de ce composé, qui n'est que de 6 % seulement. Ce qui justifie bien, la prise en compte de ce temps de contact pour les autres expériences d'adsorption.



*Figure .IV.3 . Cinétique l'élimination du colorant TS sur les adsorbant COSM-B et COSM-NB Pourcentage d'élimination, en fonction de temps.*

#### IV.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption, et afin d'examiner le mécanisme d'adsorption présenté par ce présent travail. Les modèles cinétiques du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second ordre ont été utilisés pour tester les données expérimentales.

- *Le modèle du pseudo-premier-ordre* : Le modèle cinétique du pseudo-premier-ordre est exprimé comme suit [1,2] :

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (IV.1)$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités du colorant (mg/g) adsorbées sur l'adsorbant à l'équilibre et à l'instant  $t$ .

$k_1$  est la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ). En intégrant et en appliquant les conditions initiales (à  $t = 0$ ,  $q_t = 0$  et à  $t = t_e$ ,  $q_t = q_e$ ), l'équation prend la forme :

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log} q_e - (k_1 / 2,303) * t \quad (IV.2)$$

$k_1$  et  $q_e$  sont obtenues en représentant  $\text{Log}(q_e - q_t)$  en fonction de temps.

- *Le modèle du pseudo second ordre* : Les données d'adsorption ont aussi été analysées selon le modèle cinétique du pseudo-second-ordre exprimées comme suit [1,2].

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{IV.3})$$

$k_2$  est la constante de vitesse du pseudo-second-ordre ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ). En intégrant et appliquant les conditions (à  $t = 0$ ,  $q_t = 0$  et à  $t = t_e$ ,  $q_t = q_e$ ), l'équation (4) prend la forme linéaire :

$$t/q_t = 1/K_2 \cdot q_e^2 + 1/q_e^2 \cdot t \quad (\text{IV.4})$$

$q_e$  et  $k_2$  sont obtenues en représentant  $t/q_t$  en fonction de  $t$ .

La représentation graphique de ces deux modèles est exposée par les **figures IV.4 et IV.5**.

L'application de ces deux modèles nous permet de déduire que la cinétique d'adsorption du colorant TS sur les deux adsorbants (COSM-NB et COSMB), ne peut être décrite par une cinétique de pseudo-premier-ordre. Par contre, elle est décrite par une cinétique de pseudo-second-ordre dans les valeurs des coefficients de corrélation sont proche de 1. Cela est confirmé par l'ensemble des paramètres cinétiques déterminé à partir de la représentation graphique des modèles cinétiques premiers et second ordres qui sont rassemblés dans les **tableaux IV.1 et IV.2**. En effet, la valeur de capacité d'adsorption calculée ( $q_e \text{ cal}$ ) à partir du modèle du pseudo second-ordre, pour les deux matériaux, est très proche de la valeur obtenue expérimentalement  $q_e \text{ exp}$  (**tableau IV.2**). Des résultats similaires ont été observés par Zidane [3] et Amrane [4].

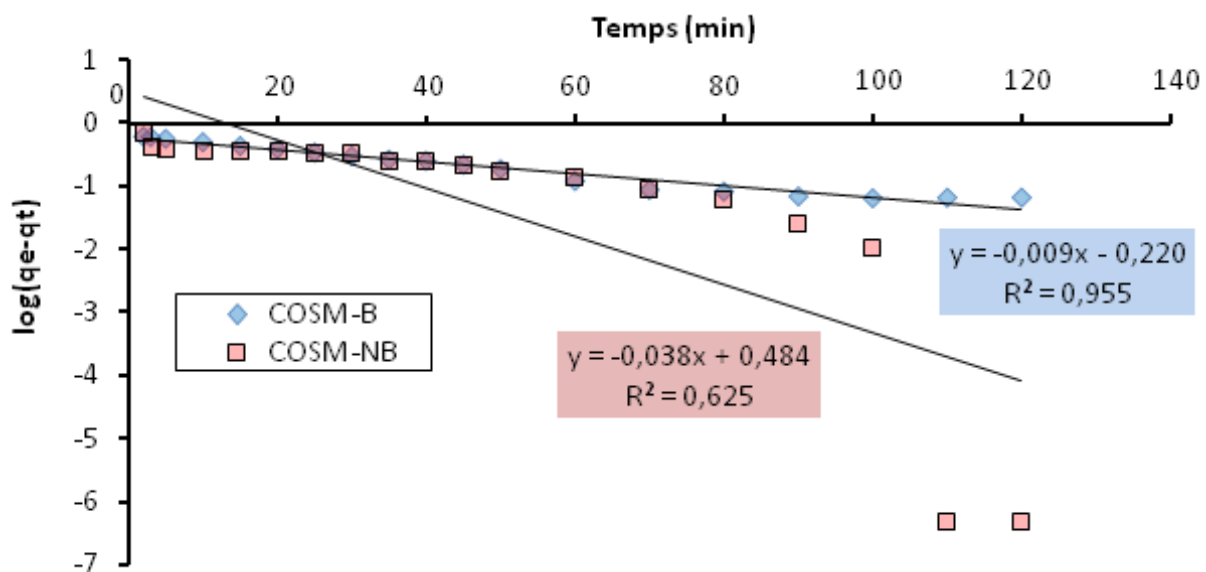


Figure. IV.4. Représentation du modèle cinétique pseudo-premier-ordre pour l'élimination du TS par les adsorbants COSM-NB et COSM-B.

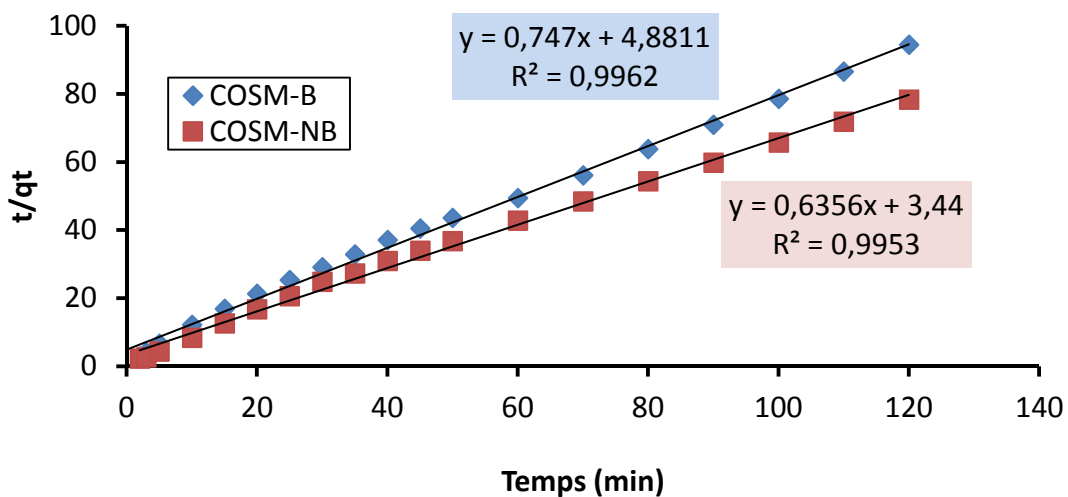


Figure. IV.5. Représentation du modèle cinétique pseudo-second-ordre pour l'élimination du TS par la COSM-NB et COSM-B.

*Tableau IV. 1. Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-premier ordre des adsorbants COSM-NB et COSM-B*

Matériaux	$Q_{e \text{ exp}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Modèle du pseudo premier ordre		
		$Q_{e \text{ cal}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_1$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
COSM-NB	1,533	1,62255	0,08751	0,625
COSM-B	1,271	0,80252	0,02073	0,955

*Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques de modèle de pseudo second ordre des adsorbants COSM-NB et COSM-B*

Matériaux	$Q_{e \text{ exp}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Modèle du pseudo second ordre		
		$Q_{e \text{ cal}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_1$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
COSM-NB	1,533	1,5748	0,136339	0,995
COSM-B	1,271	1,33869	0,11432	0,996

#### IV.5. Effet de la concentration initiale du colorant TS

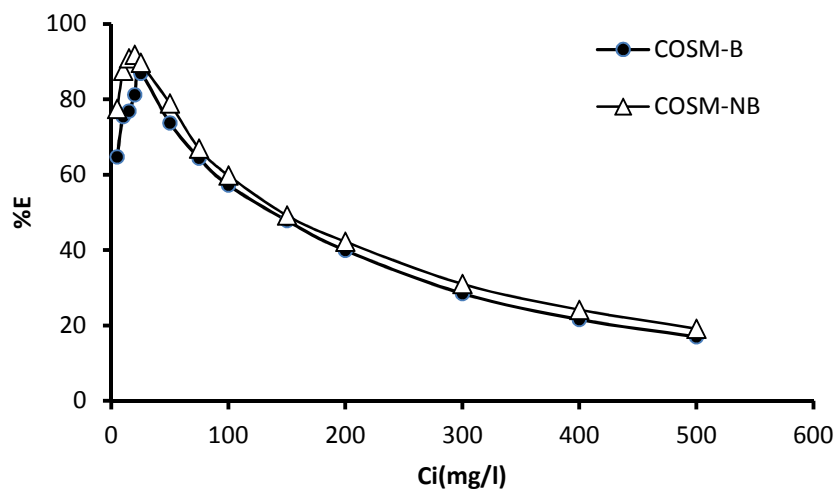
Pour mettre en évidence l'influence de la concentration du colorant sur le taux d'adsorption, on prépare des solutions de volume 25 ml à différentes concentrations du colorant TS variant entre 5 à 500 mg/L en présence de 0,35 g d'adsorbant. Les échantillons

sont agités pendant 2 heures à 350 tr/min à température ambiante ; puis décantés pendant 24h00.

Au cours de cette étude (**figure IV.6**), nous avons constaté, que le taux d'élimination du colorant TS pour les deux sorbants, augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant pour atteindre son maximum proche :

- 92 % pour les coquilles d'œufs crues (non bouiller) COSM-NB à  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;
- 87 % pour les coquilles d'œufs cuites (bouiller) COSM-B à  $C_0 = 25 \text{ mg/l}$ .

Au-delà de ces concentrations, on observe une diminution des pourcentages d'élimination pour les deux variétés. On peut conclure que les coquilles d'œufs non bouillantes ont un pouvoir activant un peu plus élevé que celui des coquilles d'œufs bouillantes.



**Figure IV.6.** Influence de la concentration initiale du colorant TS sur l'élimination du colorant TS sur COSM-B et COSM-NB ( $m = 0.35 \text{ g}$  ;  $t = 24 \text{ h}$  ; granulométrie  $\leq 0.25 \text{ mm}$ ).

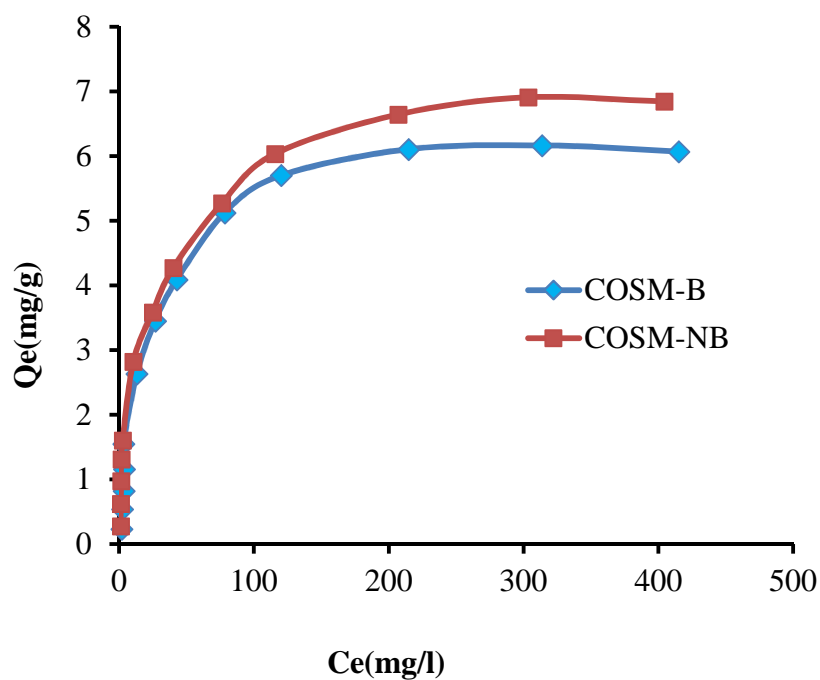
#### IV.6. Isotherme d'adsorption du TS :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption par la représentation

graphique de  $q_e = f(C_e)$  où  $q_e$  et  $C_e$  sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant.

Pour déterminer l'isotherme d'adsorption de colorant TS sur les supports testés, on a réalisé des volumes de 25 ml de TS à différentes concentrations, et on a ajouté l'adsorbant (COSM-NB, COSM-B), sous agitation pendant 2h, puis en décantation pendant 24 h à température ambiante. Cette plus longue durée est liée au nombre de sites actifs présents des matériaux et à leur saturation par le colorant.

Les résultats expérimentaux obtenus (**figure IV.7**), montrent que le processus d'adsorption est de type L, qui correspond à la classification de Gilles [5]. L'allure obtenue montre que le processus d'adsorption de ce colorant sur les deux adsorbants utilisés se produit en monocouche.



*Figure IV.7. Représentation graphique des isothermes de l'élimination du TS sur les COSM-NB et COSM-B.*

IV.7. Linéarisation des isothermes d'adsorption :

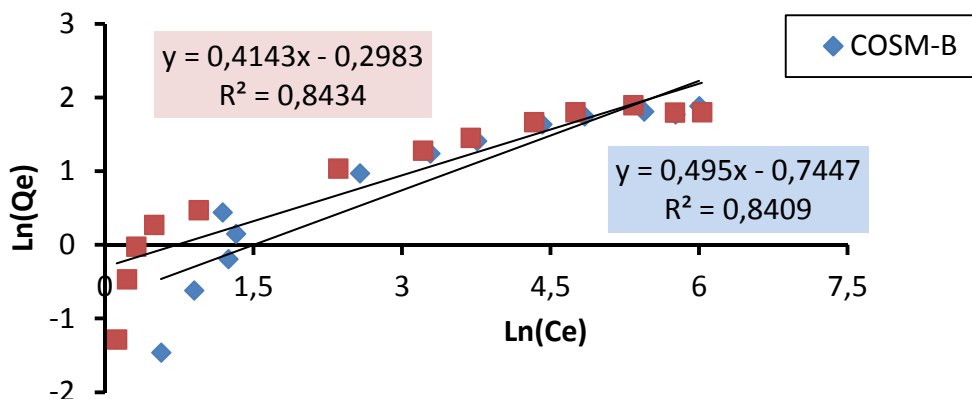
Il existe des nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Pour la modélisation des résultats, nous nous sommes intéressées Seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

Les différentes équations et les formes linéaires des deux modèles sont consignées dans le **tableau IV.3**.

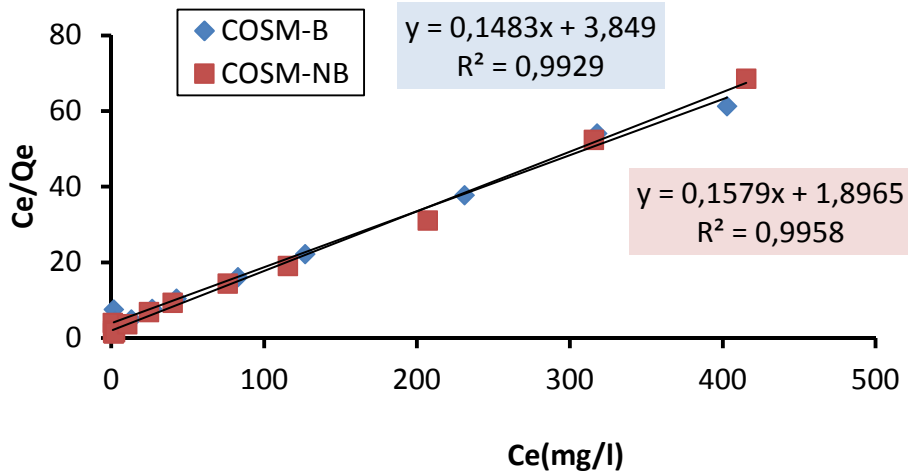
Nous avons suivi, d'une part l'évolution de  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$  selon le modèle de Langmuir et d'autre part, l'évolution de  $\text{Ln}q_e$  en fonction de  $\text{Ln} C_e$  selon le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus sont illustrés sur la **figure IV.8**.

**Tableau IV.3.** Les équations et les formes linéaires du modèle de Langmuir et de Freundlich

Modèle	Equation de l'isotherme	Linéarisation
<i>Langmuir</i>	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$
<i>Freundlich</i>	$q_e = k_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$\text{Ln}q_e = \text{Ln} k_f + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e$



**Figure IV.8.** Modèle linéaire de Freundlich (b) pour l'élimination du TS sur la COSM-NB et COSM-B.



*Figure IV.9. Modèle linéaire de Langmuir pour l'élimination du TS sur la COSM-NB et COSM-B.*

Les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich et Les paramètres d'équilibre obtenues par linéarisation des deux modèles considérés sont récapitulées dans le **tableau IV.4.**

*Tableau IV.4. Le paramètre caractéristique des modèles d'adsorption pour COSM-NB et COSM-B*

	Isotherme Langmuir			Isotherme Freundlich		
	$K_L$ (L /mg)	$Q_m$ (mg/g)	$R^2$	$K_f$ (mg /g)	1/n	$R^2$
COSM-NB.	0,49664	6,75676	0,995	1,32049	3, 849	0,84
COSM-B	0,21102	6,36943	0,992	2,10434	1,896	0,843

Selon ces résultats nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du colorant TS sur les adsorbants (COSM-NB et COSM-B). On constate que la constante d'équilibre  $K_L$  est comprise entre 0 et 1 pour les deux matériaux ; ce qui confirme que l'adsorption est favorable.

Les tendances de sorptions observées précédemment sont confirmées, à savoir que les capacités maximales de sorption du colorant sont fonction de la nature du biosorbant utilisé. Les sorbants utilisés ont des affinités vis-à-vis du colorant TS dans l'ordre suivant :

Coquilles d'œuf crues (non bouiller) > Coquilles d'œufs cuites (bouiller)

### Les références

[1 ] Gürses A ., Ç. Dogar , M. Yalçın , M. Açikyildiz , R . Bayrak et S. Karaca (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *J. Hazard. Mater.*, B131, 217-228

[2] Önal Y., C. Akmil - Basar et Ç. Sarici - Özdemir (2007). investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 146,194-203.

[3] Zidane Yamina ; Traitement des eaux résiduaires renfermant des colorants textiles par matériaux biodégradables ; Master Chimie de l'environnement ; Faculté des sciences ; Université de Tizi-Ouzou (2014).

[4] Amrane Dyhia ; Décontamination de solution aqueuse contenant le colorant textile Bleu cibacron P 3R (Reactive blue 49) par adsorption sur des cosses de caroubes en poudre (une seule variété) ; Master chimie physique ; Faculté des sciences ; Université de Tizi-Ouzou (2015).

[5 ] H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. Chekir Ghedira. R. Mosrati. «Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement». *Journal of Water Science* 24,209-238. (2011).

## CONCLUSION GENERALE

---

- L'étude du processus d'adsorption du TS sur les coquilles d'œufs a fait l'objet de ce travail.
- Cette étude a mis en évidence l'efficacité des coquilles d'œufs marrons brutes crues et cuites, pour éliminer le colorant Turquoise solophényle (TS) en milieu aqueux.
- L'influence des paramètres liés aux conditions opératoires tels que le temps de contact, la quantité de l'adsorbant, le pH et la concentration initiale du colorant a été examinée.
- Les résultats ont montré que le pourcentage d'élimination est, de 87 % pour COSM-B et de 90 % pour COSM-NB, avec une masse d'adsorbant de 0,35 g / 25 ml à température ambiante.
- Le colorant Turquoise Solophényle (25 mg/l) s'adsorbe relativement bien sur les supports coquilles d'œufs au milieu neutre, avec un temps de contact, de 120 min pour la coquille d'œuf non bouillante, qui correspond à 86 % d'adsorption ; et de 70 min pour la coquille d'œuf bouillante, qui correspond à 70 % d'adsorption.
- A une masse d'adsorbant  $m = 0,35 \text{ g} / 25 \text{ ml}$ , et après un temps d'équilibre de 24h00, on obtient les meilleurs pourcentages d'élimination du colorant TS à température ambiante et à pH neutre :
  - 92 % pour l'adsorbant COSM-NB à  $C_0 = 25 \text{ mg/L}$  ;
  - 87 % pour l'adsorbant COSM-B à  $C_0 = 25 \text{ mg/L}$ .
- Le maximum d'adsorption du TS a eu lieu à un  $\text{pH} = 7-7,5 \leq \text{pH}_{\text{pzc}} (8,32-8,8)$ , signifiant que les forces électrostatiques influencent sur le pouvoir de fixation du colorant.
- Au  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}} (8,32-8,8)$ , les biomatériaux et le colorant testés sont chargés négativement, d'où les forces de répulsions augmentent.
- La modélisation des résultats d'adsorption a démontré que le modèle de pseudo-second-ordre offre une meilleure corrélation des données cinétiques ; les isotherme sont de type L selon la classification de Giles et al ; le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme d'adsorption, ainsi les molécules du colorant s'adsorbent en monocouches et sans aucunes interactions entre elles ; et que l'adsorption est favorable puisque le facteur de séparation  $R_L$  est compris entre 0 et 1.

## CONCLUSION GENERALE

---

- Les résultats obtenus par analyse IRTF confirment que les coquilles d'œufs non bouillantes COSM-NB ont plus des protéines et sels organiques que les coquilles d'œufs bouillants COSM-B.
- Analyse au microscope électronique à balayage MEB montre qu'il y a plus de porosités des cristaux du matériau non bouillant COSM-NB par rapport au matériau bouillant COSM-B. Justifiant une meilleure capacité d'adsorption du matériau non bouillant.
- Enfin des possibilités d'application comme, des essais d'adsorption ou de traitement des eaux des rejets textiles sont envisageables

## Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre de valorisation des sous-produits naturels. Nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant de textile « turquoise solophényle» en milieu aqueux sur deux adsorbant, la coquille d'œuf marron sans membrane bouillante et non bouillante. Ces adsorbants ont été caractérisés par différentes techniques, microscope électronique à balayage (MEB), et spectroscopie infrarouge (FTIR).

Nous avons étudié l'influence des quelques paramètres sur la capacité d'adsorption, à savoir, la concentration initiale, la masse d'adsorbant, le temps de contact, le pH, toutes les expériences ont été effectuées en mode batch, sous agitation constante.

La modélisation des résultats d'adsorption a démontré que le modèle de pseudo-second-order offre une meilleure corrélation des données cinétiques ; les isothermes sont de type L selon la classification de Giles et al ; le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme d'adsorption.

**Mots-clés :** Adsorption, colorant textile, isothermes, coquille d'œuf.

## Abstract

This study is part of the framework for the valorization of natural by-products. We were interested in the removal of one "turquoise solophenyl" textile dye in an aqueous medium on two adsorbent, the brown eggshell without a boiling and non-boiling membrane, characterized by different techniques, scanning electron microscope (SEM), and infrared spectroscopy (FTIR).

We studied the influence of the few parameters on the adsorption capacity, namely, the initial concentration, the mass of adsorbent, the contact time, the pH, all the experiments are performed in batch mode, under constant agitation.

The modeling of adsorption results showed that the pseudo-second-order model provides a better correlation of kinetic data; the isotherms are of type L according to the classification of Giles et al; the Langmuir model better describes the adsorption isotherm.

**Keywords:** Adsorption, textile dye, isotherms, eggshell.

## ملخص

هذه الدراسة جزء من ترمين النفبات الطبيعية. نهتم بالتخلص من صبغة النسيج "توركواز سولوفينيل" في وسط مائي بواسطة قشرتين ماصتين ، قشر البيض البني بدون غشاء مغلي والغير مغلي. تمت دراسة خواص هذه الممتزات ، بواسطة المجهر الإلكتروني للمسح الضوئي (MEB) ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR). تمت دراسة تأثير بعض العوامل على قدرة الامتزاز ، التركيز الأولي ، كتلة الجسم الماز ، زمن التلامس، درجة الحموضة. أجريت جميع التجارب في وضع الدفعات ، مع التحريك المستمر. أظهر نمذجة نتائج الامتزاز أن نموذج pseudo-second-order يقدم ارتباط أفضل للبيانات الحركية ؛ متساوي الحرارة من النوع L وفقاً لتصنيف Giles et al ؛ يصف نموذج Langmuir أفضل درجة حرارة الامتزاز.

**كلمات البحث:** الامتزاز ، صبغ النسيج ، متساوي الحرارة ، قشر البيض.