

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



**DOMAINE** : SCIENCES DE LA MATIERE  
**FILIÈRE** : CHIMIE  
**SPÉCIALITÉ** : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

**MEMOIRE DE MASTER ACADEMIQUE**

**THÈME**

**Élimination de polluant organique des solutions  
synthétiques et des rejets réels des eaux de lavage des  
filtres de la station TAKSEBT**

**Obtention du diplôme de master**

Présenté par :

**BRAHAMI KENZA**

*Mémoire soutenu publiquement, le 01/07/2025 devant le jury composé de :*

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Affiliation</b>	<b>Qualité</b>
<b>Mr KADOUCHE Slimane</b>	<b>MCA</b>	UMMTO	Président
<b>Mme LOUNI Dalila</b>	<b>MAA</b>	UMMTO	Examineur
<b>Mme ANNANE Kahina</b>	<b>MCA</b>	UMMTO	Encadrant
<b>Mr GRABI Hocine</b>	<b>MCB</b>	USTHB	Co-encadrant
<b>Mr HADDADI Nouredine</b>	<b>Ingénieur au laboratoire</b>	SEAAL	Invité

# Remerciement

Ce mémoire marque l'aboutissement d'un parcours universitaire riche en apprentissages et en expériences. Sa réalisation n'aurait pas été possible sans le soutien et l'accompagnement de nombreuses personnes à qui je tiens à adresser mes plus sincères remerciements.

Je tiens avant tout à remercier chaleureusement mon encadrante, **M<sup>me</sup>. ANNANE Kahina**, pour son accompagnement, ses conseils avisés et sa rigueur tout au long de ce travail. Son engagement a fortement contribué à l'enrichissement de ce mémoire.

J'exprime également ma profonde gratitude à mon co-encadrant, **M<sup>r</sup>. GRABI Hocine**, pour sa disponibilité constante, ses orientations précieuses et son soutien permanent, qui ont été d'une grande aide à chaque étape de ce projet.

Je remercie tout particulièrement **M<sup>r</sup>. HADDADI Nouredine**, ingénieur au laboratoire de la station d'épuration SEAAL, pour son suivi technique, ses conseils et le suivi attentif de mes travaux expérimentaux.

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury **M<sup>r</sup>. KADOUCHE Slimane**, pour avoir accepté de présider le jury, et **M<sup>me</sup>. LOUNI Dalila**, pour avoir examiné ce travail avec attention.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux doctorants du laboratoire de recherche de l'université Mouloud Mammeri, et plus spécialement **M<sup>lle</sup>. TAGHEURBIT Karima** et **M<sup>r</sup> DAHAMNI Mohand-Saïd** pour leur disponibilité, leurs conseils et leur soutien au quotidien. Leur présence a contribué à créer un cadre de travail enrichissant et stimulant.

Je remercie très sincèrement ma famille pour son soutien moral inconditionnel, ses encouragements constants et la force qu'elle m'a apportée tout au long de ce parcours. Que Dieu soit loué pour m'avoir permis d'aller jusqu'au bout.

Enfin, une pensée toute particulière pour ma meilleure amie, **M<sup>lle</sup>. AMROUCHE Ania**, avec qui j'avais prévu de réaliser ce mémoire. Son départ à l'étranger a changé nos projets, mais son soutien est resté présent tout au long de cette aventure.

# Dédicaces

Avec l'aide de Dieu, j'ai pu aller au bout de ce travail que je dédie :

À mes parents, pour leur présence, leur patience et leur soutien constant dans toutes les étapes de ma vie.

À mes frères et sœurs AREZKI, AGHILES, SABRINA, MOHAND, FATIMA, OUIZA et ma belle-sœur SAMIA qui m'ont toujours encouragée, chacun à sa manière, et qui ont cru en moi même dans les moments difficiles.

À mes meilleures amies FERIEL, MOUNIA, ANIA et HAYET pour leur bienveillance, leur motivation et leur soutien sincère tout au long de ce parcours.

À ma nièce et à mon neveu, qui apportent chaque jour de la joie dans ma vie.

À toutes les personnes qui m'ont soutenu de loin ou de près.

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I : Pollution des eaux et station de traitement TAKSEBT

<b>Figure I.1</b> : la localisation du barrage TAKSEBT [9] .....	7
<b>Figure I.2</b> : la localisation de la station de traitement TAKSEBT.....	8
<b>Figure I.3</b> : Les étapes de traitement d'eau de TAKSEBT .....	9

## Chapitre III : Procédé d'adsorption

<b>Figure III.1</b> : Phénomène d'adsorption .....	18
<b>Figure III.2</b> : Types d'adsorption.....	19
<b>Figure III.3</b> : Composition de la coquille d'œuf.....	25

## Chapitre IV : Matériels et méthodes

<b>Figure IV.1</b> : Spectre visible du colorant bleu de Dianix.....	29
<b>Figure IV.2</b> : Courbe d'étalonnage du colorant étudié : bleu de Dianix.....	29
<b>Figure IV.3</b> : Protocole de préparation de la poudre issue de coquilles d'œufs.....	30
<b>Figure IV.4</b> : Détermination du point de charge nulle de la poudre issue de coquilles d'œufs.....	31
<b>Figure IV.5</b> . Dispositif d'agitation en série de type <b>jar test</b> .....	32
<b>Figure IV.6</b> : Agitateur magnétique pour les expériences d'adsorption du colorant (BD).....	32

## Chapitre V : Résultats et discussion

<b>Figure V.1</b> : analyse par FTIR de la poudre issue de coquilles d'œufs.....	37
<b>Figure V.2</b> : Isotherme de la BET de la sorption-désorption d'azote de la poudre issue de coquilles d'œufs.....	39
<b>Figure V.3</b> : Images MEB, spectres EDX et composition élémentaire de la poudre issue de coquilles d'œufs (CO) avant adsorption (a) et la poudre issue de coquilles d'œufs + le colorant (CO-BD) après adsorption (b).....	40
<b>Figure V.4</b> : Influence de la masse de l'adsorbant sur le taux d'élimination du colorant BD (a) et la quantité adsorbée du colorant BD sur la poudre issue de coquilles d'œufs en fonction de la masse (b).....	41
<b>Figure V.5</b> : Influence du pH sur le taux d'élimination du colorant BD.....	42
<b>Figure V.6</b> : Le taux d'élimination du colorant BD par la poudre issue des coquilles d'œufs.....	43
<b>Figure V.7</b> : Quantité adsorbée du colorant BD sur la poudre issue des coquilles d'œufs (modélisation non linéaire).....	45

<b>Figure V.8 :</b> Représentation de la modélisation (linéaire) cinétique pseudo-premier ordre (a), pseudo-deuxième ordre (b) et du modèle de Elovich (c) pour l'élimination du colorant BD par la poudre issue de coquilles d'œufs.....	46
<b>Figure V.9:</b> le taux d'adsorption du colorant BD sur la poudre issue de coquilles d'œufs.....	47
<b>Figure V.10 :</b> représentation graphique de l'isotherme de l'élimination du colorant BD par la poudre issue de coquilles d'œufs.....	47
<b>Figure V.11 :</b> Modèle linéaire de Langmuir de type I (a) et type II (b) pour l'élimination du colorant BD par la poudre issue de coquilles d'œufs.....	50
<b>Figure V.12 :</b> modèle linéaire de Freundlich pour l'élimination du colorant BD par la poudre issue de coquilles d'œufs.....	50
<b>Figure V.13 :</b> Modèle linéaire de Temkin pour l'élimination du colorant BD par les coquilles d'œufs.....	51
<b>Figure V.14 :</b> Influence de la température sur l'élimination du colorant BD par la poudre issue de coquilles d'œufs.....	51
<b>Figure V.15 :</b> Variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ ( $K^{-1}$ ) pour le colorant BD.....	53
<b>Figure V.16 :</b> Variation du pourcentage de récupération du colorant BD en fonction de différents échantillons.....	54
<b>Figure V.17 :</b> Taux de l'adsorption des micropolluants de eaux de lavage par la poudre de CO en fonction de la dose d'adsorbant.....	56
<b>Figure V.18 :</b> Le taux de l'adsorption des micropolluants de eaux de lavage par la poudre de CO en fonction du temps.....	58
<b>Figure V.19 :</b> Quantité adsorbé de fer et matière organique par la poudre issue de coquilles d'œufs en fonction du temps.....	58
<b>Figure V.20 :</b> Représentation du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'élimination du fer (a) et la matière organique MO (b) par la poudre issue de coquilles d'œufs dans les eaux de lavage.....	60
<b>Figure V.21 :</b> Représentation du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du fer (a) et la matière organique MO (b) par la poudre issue de coquilles d'œufs dans les eaux de lavage.....	60

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre I : Pollution des eaux et station de traitement TAKSEBT

<b>Tableau I.1 :</b> caractérisation des risques liées à la qualité de l'eau à court terme.....	5
<b>Tableau I.2 :</b> caractérisation des risques liées à la qualité de l'eau à moyen terme.....	5
<b>Tableau I.3 :</b> caractérisation des risques liées à la qualité de l'eau à long terme.....	6

## Chapitre II : Aperçu sur les colorants

<b>Tableau II.1 :</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	12
<b>Tableau II.2 :</b> Classification chimique des colorants.....	13
<b>Tableau II.3 :</b> Classification tinctoriale des colorants synthétiques.....	14
<b>Tableau II.4 :</b> Différents procédés d'élimination des colorants.....	16

## Chapitre IV : Matériels et méthodes

<b>Tableau IV.1:</b> Structure et propriétés physique et chimique du colorant étudié.....	28
---	----

## Chapitre V : résultats et discussion

<b>Tableau V.1:</b> caractéristiques texturales de la coquille d'œuf calciné à 1000°C.....	38
<b>Tableau V.2 :</b> Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant BD sur la poudre issue de coquilles d'œufs (modélisation linéaire).....	43
<b>Tableau V.3 :</b> Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant BD sur la poudre issue de coquilles d'œufs (modélisation non-linéaire).....	44
<b>Tableau V.4 :</b> Les paramètres des isothermes de l'adsorption du colorant bleu de Dianix (modélisation linéaire).....	48
<b>Tableau V.5 :</b> Les paramètres des isothermes de l'adsorption du colorant bleu de Dianix (modélisation non linéaire).....	48
<b>Tableau V.6 :</b> Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant BD par la poudre issue de coquilles d'œufs.....	52
<b>Tableau V.7 :</b> Effet de la dose de poudre de coquilles d'œufs sur l'efficacité d'adsorption dans les eaux de lavage.....	55
<b>Tableau V.8 :</b> Effet du temps de contact sur l'efficacité de l'adsorption des polluants dans les eaux de lavage par la poudre issue de coquilles d'œufs.....	57
<b>Tableau V.9 :</b> Paramètres cinétique relatifs à l'adsorption du fer et de la MO sur la poudre issue de coquilles d'œufs.....	59

# **TABLE DE MATIERES**

# Table de matières

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

## PARTIE THEORIQUE

### Chapitre I : Pollution des eaux et station de traitement TAKSEBT

I.1. POLLUTION DE L'EAU : .....	3
I.1.1. Définition .....	3
I.1.2. Origines de pollution de l'eau .....	3
I.1.2.a Pollutions d'origine naturelle .....	3
I.1.2.b Pollution d'origine urbaine.....	3
I.1.2.c Pollution d'origine industrielle.....	4
I.1.3. Impacts environnementaux et sanitaires .....	4
I.1.4. Caractérisation des risques liés à la qualité de l'eau .....	4
I.1.4.a Risques à court terme (essentiellement microbiologiques).....	5
I.1.4.b Risques à moyen terme (essentiellement chimiques) .....	5
I.1.4.c Risques à long terme (accumulation de substances toxiques).....	6
I.2. BARRAGE DE TAKSEBT .....	6
I.2.1. Présentation .....	6
I.2.2. Pollution du barrage TAKSEBT.....	7
I.2.3. Présentation de la station de potabilisation SEAAL.....	8
I.2.4. Procédées de traitement de la station TAKSEBT.....	8
I.2.4.a Pré-chloration (injection de chlore) .....	9
I.2.4.b Coagulation – Flocculation.....	9
I.2.4.c Décantation.....	9
I.2.4.d Filtration.....	10
I.2.4.e Désinfection.....	10
I.2.4.f Collecte et traitement des eaux de lavage.....	10

### CHAPITRE II : Aperçu sur les colorants

II.3. INTRODUCTION.....	12
II.4. DEFINITION .....	12
II.5. CLASSIFICATION DES COLORANTS .....	12
II.5.1. Classification chimique .....	12
II.5.2. Classification tinctoriale .....	13
II.6. ASPECTS TOXICOLOGIQUES DES COLORANTS .....	14
II.6.1. Colorants cationiques .....	15
II.6.2. Colorants anioniques .....	15
II.6.3. Colorants azoïques : .....	15
II.6.4. Colorant vert : .....	15
II.7. PROCEDES DE TRAITEMENT DES COLORANTS .....	16

## CHAPITRE III : Procédé d'adsorption

III.1. INTRODUCTION.....	18
III.2. DEFINITION .....	18
III.3. TYPES D'ADSORPTION .....	18
III.3.1. Chimisorption : .....	18
III.3.2. Physisorption :.....	19
III.4. FACTEURS INFLUENÇANT SUR L'ADSORPTION.....	19
III.4.1. Influence du pH.....	19
III.4.2. Influence de la masse .....	20
III.4.3. Influence de la concentration et du temps de contact.....	20
III.4.4. Influence de la température.....	20
III.5. MODELES CINETIQUES D'ADSORPTION .....	20
III.5.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	21
III.5.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.....	21
III.5.3. Modèle de Elovich : .....	22
III.6. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION .....	22
III.6.1. Modèle de Langmuir .....	22
III.6.2. Modèle de Freundlich : .....	23
III.6.3. Modèle de Temkin : .....	23
III.7. ÉTUDE THERMODYNAMIQUE.....	24
III.8. BIOADSORBANTS.....	24
III.8.1. Coquilles d'œufs .....	25
III.8.2. Caractéristiques de la coquille d'œuf.....	25

## PARTIE EXPERIMENTALE

### CHAPITRE IV : Matériels et méthodes

IV.1. INTRODUCTION.....	27
IV.2. PRODUITS CHIMIQUES.....	27
IV.2.1. Composés inorganiques.....	27
IV.2.2. Eaux de lavage : .....	27
IV.2.3. Colorant .....	27
IV.2.3.a Préparation des solutions de colorant .....	28
IV.2.3.b Balayage spectrale du colorant.....	28
IV.2.3.c Courbe d'étalonnage .....	29
IV.3. PREPARATION DE L'ADSORBANT.....	29
IV.4. DETERMINATION DU PH POINT ZERO CHARGE ( $PH_{PZC}$ ) :.....	31
IV.5. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET EXPERIENCES D'ADSORPTION .....	31
IV.5.1. Expériences d'adsorption au niveau de la station TAKSEBT .....	31
IV.5.2. Expériences d'adsorption au niveau du laboratoire .....	32
IV.6. METHODES DE CARACTERISATION .....	34
IV.6.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	34
IV.6.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	34
IV.6.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	34
IV.6.4. Mesure de la surface spécifique (BET) .....	35

## CHAPITRE V : Résultats et discussion

V.1. CARACTERISATION DE L'ADSORBANT .....	37
V.1.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR .....	37
V.1.2. Détermination de la surface spécifique (BET).....	38
V.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	39
V.2. EFFET DES PARAMETRES D'ADSORPTION DU COLORANT BD :.....	40
V.2.1. Effet de la masse d'adsorbant : .....	40
V.2.2. L'influence de pH : .....	41
V.2.3. L'effet du temps de contact : .....	42
V.2.4. Etude de la modélisation cinétique d'adsorption (approche linéaire et non- linéaire) .....	43
V.2.5. Effet de la concentration initiale du colorant :.....	46
V.2.6. Isotherme d'adsorption :.....	47
V.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption : .....	48
V.2.8. Effet de la température : .....	51
V.2.9. Etude thermodynamique :.....	52
V.2.10. Etude de la désorption : .....	53
V.3. ADSORPTION DES EAUX DE LAVAGE : .....	54
V.3.1. Influence de la dose de l'adsorbant :.....	55
V.3.2. Influence du temps de contact :.....	56
V.3.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption :.....	59
V.3.3.a Adsorption du fer (Fe) : .....	59
V.3.3.b Adsorption de la matière organique (MO) :.....	59
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>62</b>
<b>REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>65</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

La pollution de l'eau constitue aujourd'hui un enjeu mondial majeur, responsable de milliers de décès quotidiens, touchant aussi bien les pays développés que ceux en développement [1].

Bien que l'eau couvre une grande partie de la surface terrestre, seule une très faible proportion est disponible pour la consommation humaine. Cette ressource limitée est fortement menacée par la pollution liée aux activités industrielles, agricoles et domestiques. Les rejets de substances toxiques comme les métaux lourds, les nitrates, les pesticides ou les hydrocarbures détériorent les milieux aquatiques et exposent les populations à des risques sanitaires graves. Dans de nombreuses régions, surtout défavorisées, l'eau contaminée reste un vecteur majeur de maladies. Ces polluants, intégrés à la chaîne alimentaire via la faune aquatique, aggravent les effets écologiques et sanitaires, notamment en zones urbaines denses [2].

Il devient donc crucial de mettre en place des stratégies de gestion durable de l'eau, incluant la prévention de la pollution, le traitement des eaux usées et la sensibilisation à une utilisation rationnelle des ressources hydriques.

Pour faire face à la contamination croissante des ressources en eau, diverses techniques de traitement ont été développées pour éliminer les polluants, notamment l'adsorption, l'ultrafiltration, la coagulation/floculation, l'osmose inverse, l'électrodialyse, les procédés membranaires ainsi que les procédés d'oxydation avancée. Bien que ces technologies soient généralement efficaces, elles présentent souvent des inconvénients majeurs, tels que des coûts d'investissement et d'exploitation élevés, une complexité de mise en œuvre, ainsi que la production de sous-produits ou de déchets secondaires nécessitant un traitement supplémentaire.

Dans cette étude, le choix s'est porté sur l'utilisation d'un biosorbant issu des coquilles d'œufs. Il s'agit de déchets organiques abondamment générés par les industries agroalimentaires en Algérie, souvent rejetés dans l'environnement sans valorisation, contribuant ainsi à la pollution organique. Ces résidus, riches en carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes pour l'adsorption de divers polluants.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination du colorant textile Bleu Dianix, ainsi qu'à la réduction des concentrations en fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ), en matières organiques (MO) et en turbidité présentes dans les eaux de lavage des filtres de la station de Taksebt. Le procédé d'adsorption a été utilisé comme méthode de traitement, en raison de son efficacité, de sa simplicité de mise en œuvre et de son faible coût.

Ce mémoire est constitué de cinq chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique portant sur la pollution des eaux, ainsi que les différents procédés utilisés dans le traitement des eaux de Taksebt.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les généralités sur les colorants textiles, leur classification et leur impact environnemental.

Le chapitre III est dédié aux notions de base concernant le phénomène d'adsorption, les différents types et le mécanisme d'adsorption ainsi que les modèles utilisés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption.

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

Le cinquième chapitre présente l'interprétation des résultats ainsi que les divers paramètres influençant le processus d'adsorption.

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

**PARTIE**  
**THEORIQUE**

# **CHAPITRE I**

## **Pollution des eaux et station de traitement TAKSEBT**

## **I.1. POLLUTION DE L'EAU :**

### **I.1.1. Définition**

La pollution est généralement considérée comme un sous-produit inévitable des activités humaines de production. Elle accompagne presque systématiquement le développement industriel et économique, tout en causant des dommages parfois irréversibles à l'environnement [3].

Dans le cas particulier de l'eau, la pollution se définit comme la présence d'agents chimiques, physiques ou biologiques qui altèrent la qualité d'un milieu aquatique en fonction des usages auxquels il est destiné. Il est important de noter que le seuil de tolérance à ces contaminants varie selon le type de plan d'eau, sa localisation et ses fonctions. Par exemple, une eau jugée impropre à la consommation humaine peut néanmoins être utilisable pour l'irrigation, la baignade, ou encore comme habitat pour certaines espèces aquatiques [4].

Il est essentiel de noter que les seuils de tolérance aux contaminants chimiques varient en fonction de la nature physico-chimique du plan d'eau, de sa localisation géographique (climat, géologie, proximité de sources de pollution) et des usages prévus, tels que la production d'eau potable, les activités industrielles ou la préservation des écosystèmes aquatiques [4].

### **I.1.2. Origines de pollution de l'eau**

#### **I.1.2.a Pollutions d'origine naturelle**

Parmi les formes naturelles de pollution de l'eau, on distingue principalement deux types : la pollution physique et la pollution biologique ou biochimique.

La pollution physique naturelle provient généralement du ruissellement causé par de fortes pluies ou des crues. Ces phénomènes entraînent dans les cours d'eau des particules fines comme le sable, les limons ou l'argile, ce qui trouble l'eau sans intervention humaine. La pollution biologique naturelle provient de la dégradation de matières organiques comme les feuilles ou les débris animaux. En se décomposant, ces éléments libèrent des composés (azote, carbone, etc.) qui, entraînés par les pluies, rejoignent les milieux aquatiques [5].

#### **I.1.2.b Pollution d'origine urbaine**

En milieu urbain, l'eau est polluée par les rejets des stations d'épuration, les eaux pluviales, et les débordements des réseaux d'égouts. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (routes, toits) transporte des polluants comme les hydrocarbures, les métaux lourds (plomb, cuivre, zinc) et les particules fines vers les cours d'eau.

Cette pollution contribue également à l'enrichissement des milieux aquatiques en azote et en phosphore issus des engrais et produits ménagers. Même après traitement, le phosphore reste difficile à éliminer, surtout lors des fortes pluies qui augmentent les rejets.

Les eaux usées urbaines contiennent aussi des substances toxiques issues des produits d'entretien domestique ou des rejets industriels (métaux lourds, solvants, insecticides, etc.), qui persistent dans l'environnement et menacent les écosystèmes aquatiques [6].

### **I.1.2.c Pollution d'origine industrielle**

Les eaux usées industrielles varient selon l'activité : eaux de procédé (les plus polluées), eaux de refroidissement, sanitaires et pluviales.

Les industries agroalimentaires rejettent surtout des polluants organiques, tandis que la chimie et le textile émettent des métaux lourds (chrome, mercure) et des composés inorganiques toxiques.

Le volume et la pollution (demande chimique en oxygène (DCO), métaux) dépendent de la taille et du type de production [6].

### **I.1.3. Impacts environnementaux et sanitaires**

La pollution de l'eau, reconnue depuis l'Antiquité comme une menace sérieuse pour la santé humaine et la biodiversité, affecte les écosystèmes aquatiques, contamine les chaînes alimentaires et rend l'eau impropre à la consommation, même dans les zones riches en ressources hydriques. Face à cette urgence, des voix s'élèvent pour reconnaître juridiquement la pollution de l'eau comme un crime international, notamment via l'intégration de l'écocide dans le Statut de Rome.

Cependant, le droit international manque encore de cadre clair et son application dépend largement des États, ce qui limite l'efficacité des sanctions [7].

### **I.1.4. Caractérisation des risques liés à la qualité de l'eau**

Le contrôle de la qualité de l'eau a pour objectif de réduire les risques qu'elle peut poser à la santé humaine. Ces dangers peuvent se manifester de manière soudaine ou progressive, et sont généralement classés en trois grandes catégories : les risques à court terme, à moyen terme et à long terme [8].

### I.1.4.a Risques à court terme (essentiellement microbiologiques)

Tableau I.1: caractérisation des risques liées à la qualité de l'eau à court terme.

Agent ou type d'organisme	Exemples cités	Origine ou mode de contamination	Effets ou risques sur la santé
<b>Bactéries (groupe 1)</b>	Vibron cholérique, Salmonelles, Shigelles, E. coli, Streptocoques D	Contamination fécale (homme ou animaux à sang chaud)	Maladies intestinales, infections digestives
<b>Bactéries (groupe 2)</b>	Pseudomonas, Staphylocoques, Légionelles	Peau, muqueuses, environnement humide	Infections cutanées, cutanéomuqueuses
<b>Virus</b>	Entérovirus, Rhéovirus, Adénovirus, virus de l'hépatite A	Parasites intracellulaires, transmis par voie fécale ou orale	Maladies virales épidémiques, hépatites
<b>Amibes</b>	Naegleria Fowleri	Eau contaminée	Infection grave du système nerveux

### I.1.4.b Risques à moyen terme (essentiellement chimiques)

Tableau I.2 : caractérisation des risques liées à la qualité de l'eau à moyen terme.

Substance concernée	Limite recommandée	Effets ou risques pour la santé
<b>Nitrates</b>	50 mg/L (Europe), jusqu'à 100 mg/L (dans certains contextes)	Formation de nitrosamines cancérogènes, risque de méthémoglobinémie chez le nourrisson
<b>Nitrites</b>	50 mg/L	Bloque les échanges gazeux dans le sang quel que soit l'âge
<b>Fluor</b>	0,7 mg/L (pays chauds), 1,5 mg/L (pays froids)	Excès : fluorose, carences : caries dentaires
<b>Sulfate de magnésium</b>	>30 mg/L Mg <sup>2+</sup> , >125 mg/L SO <sub>4</sub>	Effet laxatif
<b>Sodium</b>	100 mg/L	Risque chez hypertendus ou personnes atteintes de néphrite

**I.1.4.c Risques à long terme (accumulation de substances toxiques)****Tableau I.3** : caractérisation des risques liées à la qualité de l'eau à long terme.

Type de composé	Exemple(s) / Limite	Effets / Problèmes associés
<b>Éléments indésirables</b>	Fe, Zn, Mn, Cu	Goût, coloration, précipitations, proliférations bactériennes
<b>Arsenic</b>	10 µg/L	Cancérogène
<b>Mercure</b>	1 µg/L	Neurotoxique, maladie de Minamata, accumulation importante
<b>Cadmium</b>	5 µg/L	Cancérogène, maladie d'Itaï-Itaï
<b>Plomb</b>	10 µg/L	Saturnisme, effets neurologiques, accumulation dans les tissus
<b>Chrome hexavalent</b>	50 µg/L	Suspecté cancérogène
<b>Aluminium</b>	30 µg/L (dialyse), 200 µg/L (eau potable)	Encéphalopathies (chez dialysés)
<b>Micropolluants organiques</b>	Détergents (200 µg/L), pesticides (0,5 µg/L total), hydrocarbures (10 µg/L), haloformes (100 µg/L)	Risques cancérogènes, perturbations biologiques, goûts, toxicité cumulée

**I.2. BARRAGE DE TAKSEBT****I.2.1. Présentation**

Le barrage de Taksebt est situé entre les communes d'Aït Iraten et d'Aït Aïssi, dans la wilaya de Tizi-Ouzou. Il est implanté sur la rivière de Takhoukhth et se prolonge sur l'Oued Aïssi (figure I.1). Mis en service le 5 juillet 2007, il dispose d'un réservoir de 180 millions de mètres cubes, couvre une surface de 550 hectares et atteint une hauteur de 76 mètres. Situé à une dizaine de kilomètres à l'est de Tizi-Ouzou, ce barrage a été construit avec un budget estimé à 540 millions d'euros.

L'ouvrage comprend une station de traitement, une station de pompage, des tunnels, ainsi qu'une canalisation de 95 km permettant le transfert annuel de 150 millions de mètres cubes d'eau. Sa capacité de stockage atteint 180 millions de mètres cubes. Il a permis une nette amélioration de l'alimentation en eau potable dans la région, notamment à Tizi-Ouzou, approvisionnée à hauteur de 73 millions de m<sup>3</sup> par an, soit environ 20 000 m<sup>3</sup> par jour. Il dessert également d'autres wilayas comme Alger, Blida et Boumerdès. La station de traitement associée au barrage peut traiter jusqu'à 605 000 m<sup>3</sup> d'eau par jour.

Afin de renforcer ces ressources, un projet de transfert des eaux de l'Oued Sebaou vers le barrage de Taksebt a été lancé en 2021 par le groupe Cosider. Mis en service à la suite d'importantes précipitations, il permet un apport immédiat de 90 000 m<sup>3</sup> par jour, avec un objectif à terme de 270 000 m<sup>3</sup>/jour. Ce transfert repose sur une canalisation de 320 000 m<sup>3</sup>/j et deux bassins de rétention, pour un volume total estimé à 8 millions de m<sup>3</sup>. Le barrage de Taksebt est considéré comme l'un des projets les plus importants en matière de traitement et de transfert d'eau en Afrique.



Figure I.1 : la localisation du barrage TAKSEBT [9].

### I.2.2. Pollution du barrage TAKSEBT

La situation environnementale du barrage de Taksebt suscite de vives préoccupations. Autrefois considéré comme un espace naturel d'une grande valeur écologique, le site est aujourd'hui gravement affecté par une pollution croissante. Chaque jour, d'importants volumes d'eaux usées non traitées, provenant d'une cinquantaine de villages répartis sur plusieurs communes, sont déversés dans le bassin, notamment sur ses versants sud et est, entraînant une accumulation de polluants organiques et chimiques.

Parallèlement, les abords du barrage sont envahis par des déchets solides (plastiques, bouteilles, canettes). La pollution plastique, amplifiée par les pluies, s'accumule à la surface de l'eau, contribuant à la dégradation progressive de l'écosystème aquatique [9].

### I.2.3. Présentation de la station de potabilisation SEAAL

La station de traitement de l'eau potable SEAAL est une infrastructure majeure mise en service en 2008. Elle s'étend sur une superficie de 34 hectares et assure l'approvisionnement en eau potable de trois wilayas : Alger, Boumerdès et Tizi-Ouzou. Cette station est alimentée par le barrage de Taksebt, avec une capacité de production nominale de 605 000 m<sup>3</sup> par jour. L'eau qui alimente la station de traitement arrive de façon gravitaire sur une distance de 85km du barrage. Elle abrite également le plus grand réservoir de stockage d'eau traitée en Algérie, d'une capacité de 56 000 m<sup>3</sup>. Chaque jour, la station extrait environ 7 400 m<sup>3</sup> de boues issues de la clarification et 3 600 m<sup>3</sup> provenant des filtres.



**Figure I.2 :** la localisation de la station de traitement TAKSEBT.

### I.2.4. Procédées de traitement de la station TAKSEBT

Certaines eaux, comme les eaux minérales ou de source, peuvent être consommées directement sans traitement. Pour les autres eaux de source, des traitements tels que l'aération, la décantation et la filtration peuvent être nécessaires. En revanche, les eaux naturelles non traitées, appelées eaux brutes, doivent subir un traitement avant d'être consommées pour respecter les normes sanitaires. Ce traitement varie en fonction de la qualité de l'eau, qui dépend de son origine, principalement les eaux de surface et les eaux souterraines. Les différentes étapes de traitement sont détaillées dans la figure suivante :

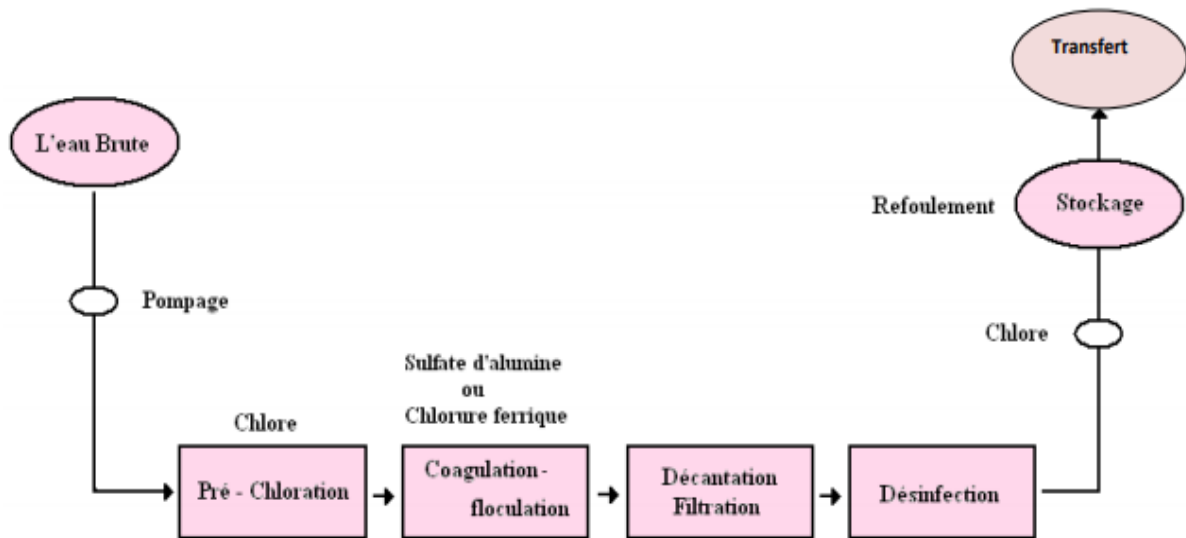


Figure I.3 : Les étapes de traitement d'eau de TAKSEBT.

#### I.2.4.a Pré-chloration (injection de chlore)

Il s'agit de la première phase du traitement, qui consiste à injecter du chlore dans l'eau brute afin de limiter la présence d'organismes tels que les algues, les bactéries et les planctons susceptibles de proliférer dans les filières de traitement. Cette étape permet également de réduire les matières organiques présentes. Le taux d'injection est déterminé à l'aide d'un test appelé « demande en chlore ».

#### I.2.4.b Coagulation – Flocculation

La station utilise du sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3$  pour coaguler les matières colloïdales très fines en suspension. La coagulation est optimale à un pH compris entre 6,4 et 7. Lorsque le pH de l'eau est déjà dans cette gamme, l'ajout d'acide sulfurique n'est pas nécessaire. Le taux d'injection de l'acide est déterminé grâce à un test appelé « Jars Test ».

#### I.2.4.c Décantation

À la sortie de la chambre de mélange, un polymère (adjuvant de flocculation) est ajouté pour favoriser la formation de floccs facilement décantables. L'eau est ensuite dirigée vers deux filières de décanteurs, permettant l'élimination des particules de flocc. Ces dernières forment un lit de boues, dont le volume dépend de la densité et de la vitesse de l'eau. Le liquide surnageant est ensuite acheminé vers les filtres.

#### **I.2.4.d Filtration**

L'eau provenant des décanteurs ou est répartie entre 24 filtres à sable de granulométrie homogène. Ces filtres fonctionnent en alternance, par groupes de 12, et permettent l'élimination gravitaire des particules en suspension les plus fines à travers les différentes couches de sable. L'accumulation des impuretés entraîne un colmatage du lit filtrant, nécessitant un lavage périodique des filtres. Après filtration, du chlore est à nouveau injecté dans l'eau (post-chloration), puis elle passe dans des cuves de contact avant d'être stockée dans le réservoir en vue de la distribution.

#### **I.2.4.e Désinfection**

À la sortie des filtres, un point d'injection de chlore gazeux permet de désinfecter l'eau filtrée. Le chlore est utilisé pour sa grande efficacité, son faible coût et sa longue durée de vie, ce qui garantit une qualité d'eau satisfaisante jusqu'au point de consommation.

#### **I.2.4.f Collecte et traitement des eaux de lavage**

Le lavage des filtres suit plusieurs étapes successives : préparation, vidange partielle, formation du matelas d'air, lavage air-eau, purge, rinçage en deux phases (à grand débit puis régulé) et maturation. Ce processus mobilise des pompes, des vannes et des surpresseurs, sous conditions strictes de sécurité et de fonctionnement. Les eaux de lavage générées sont dirigées vers des dessableurs, puis traitées au polymère pour faciliter la décantation. Une partie de l'eau clarifiée peut être recyclée en tête de station. Toutefois, ce recyclage est interrompu durant certaines périodes, notamment en cas de surcharge ou d'entretien. Les boues extraites sont épaissies, mélangées aux autres boues de traitement et stockées dans des lagunes pour une décantation naturelle. Ce dispositif garantit une gestion maîtrisée des sous-produits tout en assurant la continuité de l'exploitation [10].

# **CHAPITRE II**

## **Aperçu sur les colorants**

### II.3. Introduction

Les colorants organiques synthétiques sont des composés largement utilisés dans divers secteurs industriels, notamment l'automobile, la chimie, la cosmétique, la pharmacie, la papeterie, et en particulier dans l'industrie textile [11].

La production mondiale de colorants est estimée à environ 700 000 tonnes par an, dont près de 140 000 tonnes sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes de leur utilisation industrielle. Ces rejets non contrôlés posent d'importants problèmes écologiques, esthétiques et sanitaires en raison de la persistance, de la toxicité et de la faible biodégradabilité [12].

### II.4. Définition

Un colorant est une substance capable de colorer durablement un support. Cette propriété est liée à la présence de **chromophores**, groupes insaturés qui absorbent la lumière dans le spectre visible (380–750 nm), et d'**auxochromes**, qui renforcent la couleur et permettent la fixation du colorant sur le substrat [13].

Le tableau II.1 représente les principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

**Tableau II.1** : Principaux groupements chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores	Groupements 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)
Thiocarbonyl (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

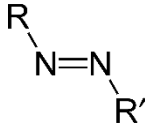
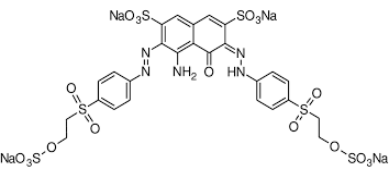
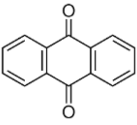
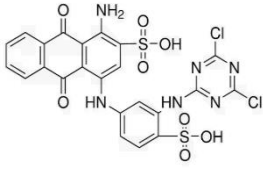
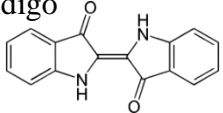
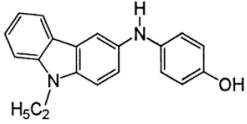
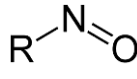
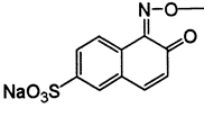
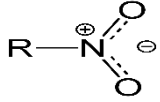
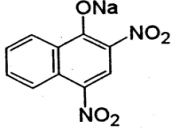
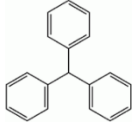
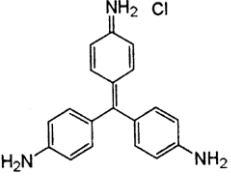
### II.5. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon deux approches principales : la classification chimique et la classification tinctoriale [12].

#### II.5.1. Classification chimique

Elle repose sur la structure moléculaire du colorant, en particulier sur la nature du **groupe chromophore** responsable de l'absorption de la lumière [14].

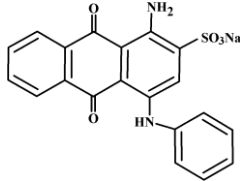
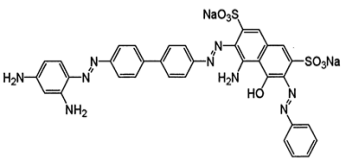
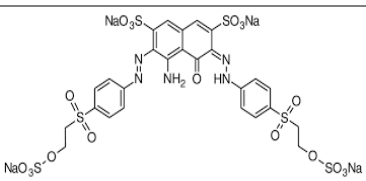
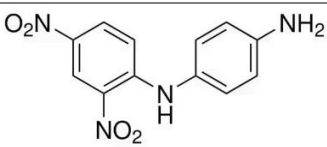
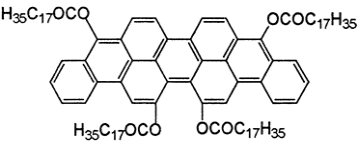
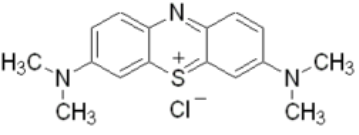
Tableau II.2 : Classification chimique des colorants.

Classe de colorant	Chromophore principal	Exemple de colorant	Couleur
<b>Colorants azoïques</b>	Groupe azoïque 	 Reactive Black 5	Noir profond
<b>Colorants anthraquinoniques</b>	Noyau anthraquinone 	 Reactive Blue 4	Bleu vif
<b>Colorants indigoïdes</b>	Structure de type indigo 	 Vat Blue 42	Bleu clair violacé (lavande)
<b>Colorants nitroso</b>	Groupe nitroso 	 Acid Green 1	Vert jaunâtre
<b>Colorants nitro</b>	Groupe nitro 	 Acid Yellow 24	Jaune
<b>Colorants triarilméthanes</b>	Structure triarilméthane 	 Basic Red 9	Rouge vif à reflet bleuté

### II.5.2. Classification tinctoriale

Cette classification est fondée sur le mode d'utilisation du colorant, qui dépend du type de fibre, des conditions de teinture, et de la présence de **groupes auxochromes**, influençant la fixation et l'intensité de la couleur [14-15].

Tableau II.3 : Classification tinctoriale des colorants synthétiques.

Types de colorants	Exemples de colorants	Exemples de structures chimiques	Applications des colorants
<b>Colorants acides</b>	Rouge Congo, Orange méthyle, Orange II, Bleu acide, Noir acide, Jaune acide	 Acid blue 25	Laine, soie, nylon (polyamide), fibres de polyuréthane
<b>Colorants directs</b>	Jaune Martius, Noir direct, Violet direct	 Direct black 38	Coton, Laine, Lin (en bain alcalin ou neutre)
<b>Colorants réactifs</b>	Rouge réactif, Bleu réactif, Orange réactif, Noir réactif, Jaune réactif	 Reactive black 5	Fibres cellulosiques, polyamide
<b>Colorants dispersés</b>	Bleu dispersé, Orange dispersé, Marron dispersé	 Disperse red 17	Polyamide, polyester, fibres hydrophobes
<b>Colorants au cuve</b>	Indigo, Vat brun, Vat vert	 Vat green 6	Laine, coton, fibres de rayonne
<b>Colorants basiques</b>	Bleu de méthylène, Bleu basique, Vert brillant	 Bleu de méthylène	Polyester, laine, soie, fibres modacryliques

## II.6. Aspects toxicologiques des colorants

La toxicité de nombreux colorants et de leurs composés intermédiaires est connue depuis le XXe siècle. Si les effets à court terme sont souvent contrôlés, les effets à long terme peuvent survenir après une exposition prolongée, notamment en milieu industriel. Les principaux risques toxiques liés aux colorants **cationiques**, **anioniques** et **azoïques** sont présentés [14].

### **II.6.1. Colorants cationiques**

Les colorants cationiques (ou basiques) sont utilisés pour teindre des fibres telles que l'acrylique, la laine et le nylon. Leur structure moléculaire porte une charge positive, ce qui favorise leur fixation sur des substrats chargés négativement. Leur solubilité élevée et leur capacité à interagir avec les tissus biologiques les rendent potentiellement toxiques [16]. Certains peuvent provoquer des irritations, des réactions allergiques, voire des effets mutagènes ou cancérogènes [17]. Le bleu de méthylène, par exemple, est associé à des troubles cardiovasculaires en cas d'exposition à fortes doses [16].

### **II.6.2. Colorants anioniques**

Les colorants anioniques, tels que les colorants acides, directs et réactifs, sont largement utilisés pour teindre le coton, la laine ou la soie. Leur charge négative favorise leur solubilité, mais peut limiter leur fixation, entraînant des rejets dans les eaux usées. Souvent sulfonés, ils présentent une toxicité potentielle pour l'environnement [16]. Grâce à leurs groupes réactifs (triazines, sulfones), ils forment des liaisons covalentes avec les fibres, assurant une fixation durable mais rendant leur élimination difficile. Leur acidité et leur forte coloration perturbent les milieux aquatiques, compliquant ainsi leur traitement en station d'épuration [17].

### **II.6.3. Colorants azoïques :**

Les colorants azoïques, largement utilisés dans l'industrie textile, présentent des risques importants pour la santé et l'environnement. Lors de leur dégradation, ils peuvent libérer des amines aromatiques, substances reconnues pour leurs effets cancérogènes, mutagènes et allergènes. Ces composés sont associés à divers troubles, dont certains cancers et des réactions immunitaires. Sur le plan environnemental, ils sont persistants, contaminant les sols et les eaux, avec des effets néfastes sur les écosystèmes [18].

### **II.6.4. Colorant vert :**

Au XIX<sup>e</sup> siècle, le Scheele's Green, un colorant vert à base d'arsenic, était largement utilisé dans les papiers peints et les objets du quotidien. Sa forte toxicité a provoqué de nombreux cas d'intoxications domestiques : maux de tête, vomissements, troubles respiratoires, voire décès. La libération de gaz arsenicaux par des micro-organismes présents dans les colles murales fut identifiée comme source principale du danger. Malgré l'absence de loi interdisant ce pigment, la pression médiatique et les alertes médicales ont poussé le public à abandonner son usage, marquant un tournant dans la prise de conscience des risques liés aux colorants toxiques [19].

## II.7. Procédés de traitement des colorants

Les effluents industriels peuvent contenir des colorants synthétiques présentant une toxicité élevée pour l'environnement. Pour limiter leur impact, plusieurs méthodes de traitement ont été développées, classées en trois catégories principales : méthodes physico-chimiques, méthodes chimiques et biologiques. Chaque technique présente des avantages et des limites, notamment en termes de complexité, d'efficacité d'élimination et de coût [17]. Le Tableau II.4 résume les principales méthodes utilisées, en mettant en évidence leurs avantages et inconvénients.

**Tableau II.4 :** Différents procédés d'élimination des colorants.

Technique de séparation	Avantages	Inconvénients
<b>Physico-chimique</b>		
<b>Adsorption</b>	Forte capacité d'adsorption pour la majorité des colorants.	Coût élevé des adsorbants, Surface active limitée pour certains matériaux.
<b>Échange d'ions</b>	Pas de perte de matière échangeuse.	Inefficace pour les colorants dispersés.
<b>Filtration membranaire</b>	Efficace pour tous les colorants avec un effluent de qualité élevée.	Convient uniquement aux faibles volumes ; production de boues.
<b>Coagulation électrocinétique</b>	Faisabilité économique intéressante.	Nécessite des étapes supplémentaires comme la floculation, la filtration et la gestion des boues.
<b>Chimique</b>		
<b>Réactif de Fenton</b>	Procédé efficace avec un réactif peu coûteux.	Production de boues et problèmes liés à leur élimination.
<b>Ozonation</b>	Aucune production de boues.	Durée de vie de l'ozone courte (20 min) et coût de fonctionnement élevé.
<b>Photocatalyse</b>	Solution économique avec faible coût opérationnel.	Certains sous-produits générés peuvent être toxiques.
<b>Biologique</b>		
<b>Dégradation aérobie</b>	Efficace pour éliminer les colorants azoïques avec un faible coût.	Processus lent et favorable à la prolifération microbienne.
<b>Dégradation anaérobie</b>	Sous-produits valorisables comme sources d'énergie.	Nécessite un traitement supplémentaire en aérobie et produit du sulfure d'hydrogène.

# **CHAPITRE III**

## **Procédé d'adsorption**

### III.1. Introduction

L'adsorption est un procédé physico-chimique largement utilisé dans le traitement des eaux et des effluents gazeux, en raison de son efficacité pour éliminer une grande variété de polluants à l'état de traces. Elle repose sur des interactions essentiellement physiques entre les solutés et la surface d'un solide adsorbant. Ce mécanisme permet une rétention sélective des solutés au sein de mélanges complexes, contribuant ainsi à la réduction de la concentration de contaminants, notamment les métaux lourds, les composés organiques ou les résidus de coagulants. Grâce à sa sélectivité et à sa polyvalence, l'adsorption est largement utilisée dans les domaines du traitement de l'eau, de l'air et de la purification environnementale [20].

### III.2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel des atomes, ions ou molécules (appelés adsorbats) se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbants. Ce processus se distingue de l'absorption, qui implique l'incorporation des espèces au sein du matériau [12].

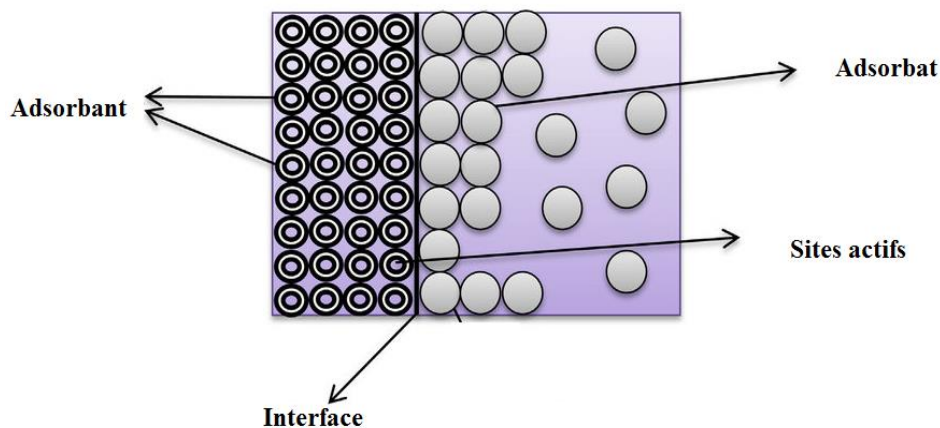


Figure III.1: Phénomène d'adsorption.

### III.3. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, on distingue principalement deux types d'adsorption : **l'adsorption physique (physisorption)** et **l'adsorption chimique (chimisorption)** [21].

#### III.3.1. Chimisorption :

Contrairement à la physisorption, la chimisorption implique la formation de liaisons chimiques (covalentes ou ioniques) entre l'adsorbat et les sites actifs de la surface de l'adsorbant. Ce processus est généralement monomoléculaire, spécifique, souvent

irréversible et se manifeste à des températures plus élevées. La chimisorption est caractérisée par une forte énergie d'adsorption (souvent supérieure à 80 kJ/mol) [21-22].

### III.3.2. Physisorption :

Ce type d'adsorption repose sur des forces d'interaction faibles, telles que les forces de van der Waals, les interactions dipôle-dipôle ou les forces de dispersion de London. Elle est généralement réversible, exothermique et se produit à basse température avec des énergies d'adsorption de l'ordre de 40 KJ.mol<sup>-1</sup>. La physisorption ne modifie pas la structure électronique des espèces adsorbées, ce qui permet leur désorption relativement facile. Elle est souvent non spécifique et peut se produire en multicouches [21-23]

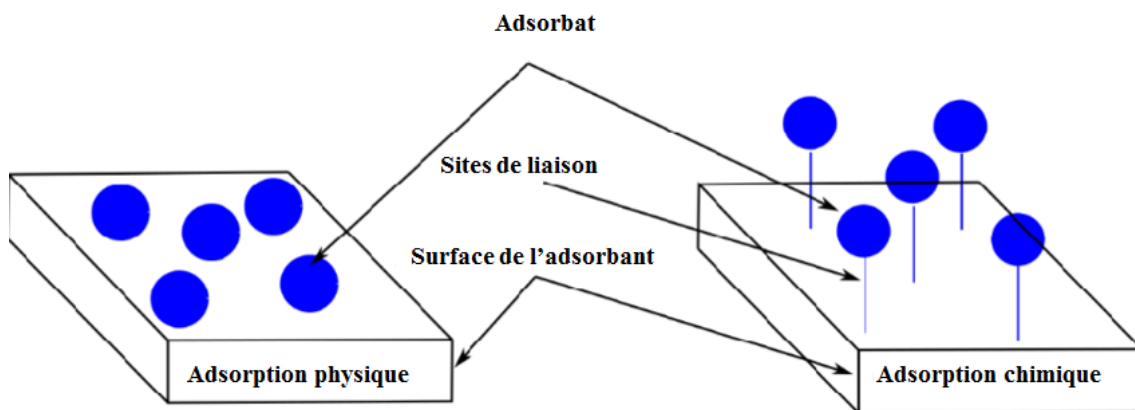


Figure III.2: Types d'adsorption

### III.4. Facteurs influençant sur l'adsorption

L'adsorption est largement utilisée pour éliminer les polluants organiques, notamment les colorants synthétiques, présents dans les eaux usées. Appréciée pour sa simplicité et son efficacité [12], cette méthode reste cependant fortement influencée par divers paramètres physico-chimiques. Des facteurs tels que le pH, la température, la concentration initiale du polluant, la dose d'adsorbant et le temps de contact exercent un impact direct sur la performance du processus [24].

#### III.4.1. Influence du pH

Le pH est un facteur déterminant dans le processus d'adsorption, car il affecte à la fois la charge de surface de l'adsorbant et la forme ionique du polluant. Cette interaction influence directement l'efficacité de l'adsorption, qui varie en fonction de la nature du colorant et du pH du milieu [12]. Le point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) constitue un paramètre essentiel pour prédire le comportement de l'adsorbant [17].

### III.4.2. Influence de la masse

L'augmentation de la masse d'adsorbant améliore l'élimination des polluants en augmentant le nombre de sites actifs disponibles et la surface d'échange [24]. Cependant, au-delà d'un certain seuil, l'efficacité peut se stabiliser ou même diminuer, en raison de phénomènes tels que l'agglomération des particules, qui réduit la surface accessible. Il est donc essentiel d'identifier une dose optimale pour garantir un rendement élevé tout en évitant le gaspillage de matériau. L'ajustement de cette variable permet donc de réduire les coûts sans compromettre les performances [12].

### III.4.3. Influence de la concentration et du temps de contact

La concentration initiale du polluant et le temps de contact influencent directement l'efficacité du processus d'adsorption. À faible concentration, les sites actifs de l'adsorbant sont plus accessibles, ce qui favorise une élimination plus efficace. En revanche, des concentrations élevées peuvent rapidement saturer les sites disponibles, réduisant ainsi le taux de rétention, tout en augmentant la quantité adsorbée par gramme en raison d'un gradient de concentration plus élevé. Le temps de contact permet aux molécules du polluant d'interagir de manière plus efficace avec la surface de l'adsorbant, ce qui améliore le rendement global. Le processus est généralement rapide au début, puis ralentit à mesure que les sites se saturent, jusqu'à atteindre un équilibre. L'optimisation conjointe de ces deux paramètres est donc essentielle pour garantir un traitement efficace, notamment dans des conditions réelles [12,17,24].

### III.4.4. Influence de la température

L'adsorption peut être endothermique ou exothermique selon la nature du matériau adsorbant et celle des molécules adsorbées. Une augmentation de la température favorise généralement le processus de chimisorption [17], tandis qu'une diminution de la température privilégie l'adsorption physique [12].

### III.5. Modèles cinétiques d'adsorption

Les modèles cinétiques sont utilisés pour étudier la vitesse d'adsorption d'un soluté sur un matériau solide et pour mieux comprendre les mécanismes impliqués. Ils permettent de suivre l'évolution du processus dans le temps, de distinguer les interactions physiques des interactions chimiques, et d'identifier les paramètres utiles à la conception des systèmes d'adsorption. Parmi ces approches, les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre sont les plus répandus. Chacun propose une manière spécifique de décrire le mécanisme

et la vitesse de l'adsorption, et leur étude permet de mieux adapter les systèmes aux besoins pratiques.

### III.5.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre a été proposé par Lagergren [25] comme l'une des premières approches pour modéliser l'adsorption dans les systèmes liquide-solide. Ce modèle repose sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité de soluté adsorbable à l'équilibre et la quantité déjà adsorbée à un instant donné.

L'équation différentielle correspondant à ce modèle s'écrit comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_t - q_e) \quad \text{III.1}$$

Où :

- $q_t$  est la quantité de soluté adsorbée (mg/g) à un temps donné,
- $q_e$  est la quantité maximale adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $k_1$  est la constante de vitesse pseudo-premier ordre.

En intégrant cette équation avec les conditions initiales  $t = 0$  et  $q_t = 0$ , on obtient l'équation :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{III.2}$$

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  $q_e$  [26].

### III.5.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre, proposé par Ho et al. [27], repose sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au carré de la différence entre la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre et celle déjà adsorbée à un instant donné. Ce modèle est fréquemment utilisé pour décrire des processus d'adsorption de nature chimique. Il peut être exprimé sous forme linéaire par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{III.3}$$

Avec:  $q_e$  et  $q_t$  représentent la capacité d'adsorption (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) à l'équilibre et au temps t respectivement;

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

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 du temps t [28].

### III.5.3. Modèle de Elovich :

Proposé par Zeldowitsch en 1934 [29], le modèle d'Elovich a été initialement développé pour décrire la chimisorption de gaz sur des surfaces solides hétérogènes. Il repose sur le principe que la vitesse d'adsorption diminue de manière exponentielle à mesure que la quantité adsorbée augmente. La forme non linéaire de ce modèle s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q_t} \quad \text{III.4}$$

Où :

- $q$  est la quantité adsorbée ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) à un instant donné  $t$ ,
- $\alpha$  représente la vitesse initiale d'adsorption ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),
- $\beta$  est une constante liée à l'énergie d'activation de la chimisorption ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

Cette équation traduit que les sites d'adsorption deviennent de moins en moins disponibles au fur et à mesure que la surface se couvre. Par intégration, et sous l'hypothèse que  $\alpha\beta \cdot t \gg 1$ , l'équation peut être transformée en forme linéaire :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t) + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) \quad \text{III.5}$$

Cette forme permet d'ajuster les données expérimentales par une droite entre  $q_t$  et  $\ln(t)$  facilitant ainsi l'estimation des constantes  $\alpha$  et  $\beta$  [30].

### III.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Divers modèles mathématiques ont été développés pour décrire le phénomène d'adsorption solide-liquide, notamment les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

#### III.6.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, proposé en 1918 [31], décrit une adsorption en monocouche d'un composé sur une surface homogène d'un adsorbant. Il repose sur l'hypothèse que tous les sites d'adsorption sont équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les molécules ou ions adsorbés.

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{III.6}$$

Où :

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

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

$K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

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

L'isotherme de Langmuir est caractérisée par une constante sans dimension  $R_L$  définie comme suit [32] :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_i} \quad \text{III.7}$$

Où :  $K_L$  est la constante de Langmuir,  $C_i$  est la concentration initiale ( $\text{mg.l}^{-1}$ ), 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 ( $R_L > 1$ ).

### III.6.2. Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich proposé en 1926 [33] est un modèle empirique appliquée à l'adsorption en multicouche et permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant [34].

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

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e \quad \text{III.8}$$

Avec :

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

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

$C_e$ : concentration du soluté à l'équilibre en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

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

Si  $n = 1$ , l'adsorption est linéaire; si  $n < 1$ , l'adsorption est un processus chimique ; si  $n > 1$ , l'adsorption est un processus physique [32].

### III.6.3. Modèle de Temkin :

L'isotherme de Temkin considère que la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec le recouvrement, en raison de la réduction progressive des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant [34]. La linéarisation de l'équation de Temkin s'exprime par la relation suivante :

$$q_e = B_T \text{Ln}K_T + B_T \text{Ln}C_e \quad \text{III.9}$$

$B_T = \frac{RT}{b_T}$  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 ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) et  $K_T$  est la constante de liaison à l'équilibre ( $\text{L. mg}^{-1}$ ).

Le tracé de  $q_e$  en fonction de  $\text{Ln}C_e$  permet de déterminer les constantes de l'isothermes  $K_T$  et  $B_T$  [35].

### III.7. Étude thermodynamique

L'étude thermodynamique permet d'évaluer la spontanéité et la faisabilité d'un processus d'adsorption. Elle fournit des informations essentielles sur le mécanisme de l'adsorption. Cette étude repose sur trois paramètres thermodynamiques : l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  (Kj.mole<sup>-1</sup>), la variation de l'entropie standard  $\Delta S^\circ$  (Kj.K<sup>-1</sup>.mole<sup>-1</sup>) et la variation d'enthalpie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  (Kj.mole<sup>-1</sup>).

Ces paramètres sont calculés en utilisant les équations suivantes :

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \frac{1}{T} \quad \text{avec} \quad K_d = \frac{q_e}{C_e} \times 1000 \quad \text{III.10}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad \text{III.11}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{III.12}$$

Avec :

$K_d$ : Constante de distribution sans unité ( $\frac{q_e}{C_e}$  est multiplié par la densité d'eau 1000 g.L<sup>-1</sup>),  $q_e$ : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>),  $C_e$ : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg.l<sup>-1</sup>),  $R$ : Constante des gaz parfaits (J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et  $T$ : Température absolue (K).

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont obtenues à partir de la pente et de l'interception du tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ .

$\Delta G^\circ$ : Représente l'enthalpie libre de Gibbs. Une valeur négative de  $\Delta G^\circ$  signifie que la réaction est thermodynamiquement possible (spontanée) [36].

### III.8. Bioadsorbants

Les bioadsorbants sont des matériaux solides capables de fixer des substances, généralement des polluants, à leur surface par des mécanismes d'adsorption physique ou chimique. Ils se présentent souvent sous forme de granulés sphériques, de tiges ou de blocs compacts, avec un diamètre généralement compris entre 0,5 et 10 mm. Ces matériaux se distinguent par leur résistance mécanique, leur stabilité thermique et leur structure microporeuse. Ils sont fréquemment issus de biomasses lignocellulosiques (résidus agricoles ou forestiers), transformées par des procédés thermochimiques tels que la pyrolyse ou la carbonisation. Ces traitements augmentent la surface spécifique et la porosité, améliorant ainsi leur capacité d'adsorption. Le charbon actif, produit par activation physique ou chimique, reste l'un des bioadsorbants les plus utilisés en raison de sa surface spécifique élevée, de sa capacité d'adsorption importante et de sa polyvalence dans le traitement des effluents [37].

Dans ce travail, nous présentons la valorisation d'un biosorbant avec activation en l'occurrence: la coquille d'œuf.

### III.8.1. Coquilles d'œufs

L'utilisation de la coquille d'œuf comme adsorbant suscite un intérêt croissant en raison de sa disponibilité, de son faible coût et de son efficacité. Composée majoritairement de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), elle possède une structure poreuse qui favorise l'adsorption de divers polluants présents dans les eaux usées. Grâce à ses propriétés physico-chimiques, elle permet l'élimination de composés tels que les colorants, les pesticides, les phénols ou encore les tensioactifs. Ce matériau biodégradable et non toxique représente une alternative durable et économique aux adsorbants commerciaux, souvent onéreux. Ainsi, la valorisation des déchets de coquilles d'œufs constitue une solution prometteuse pour le traitement des effluents industriels et domestiques [38].

### III.8.2. Caractéristiques de la coquille d'œuf

La coquille d'œuf est une enveloppe rigide et poreuse, constituée de plusieurs couches superposées, dont la fonction principale est de protéger l'embryon tout en permettant les échanges gazeux essentiels à son développement [38]. Elle est constituée principalement de carbonate de calcium (94%), cristallisé sous forme de calcite, ainsi que du magnésium, du phosphate de calcium et de la matière organique. Entre la coquille et le blanc d'œuf se trouve la membrane coquillière, constituée d'une couche externe plus épaisse et d'une couche interne plus fine. Cette dernière joue un rôle essentiel dans la protection de l'œuf contre les agressions physiques et les contaminations microbiennes [39]. Cette composition biphasique, à la fois minérale et organique, confère à la coquille d'œuf des propriétés physico-chimiques favorables à l'adsorption [38].



Figure III.3: Composition de la coquille d'œuf.

# **CHAPITRE IV**

## **Matériels et méthodes**

## IV.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de décrire les moyens et les méthodes expérimentales employées pour la préparation de l'adsorbant (poudre de coquilles d'œufs) et de l'adsorbat (rejets synthétiques, tels que le bleu de Dianix (BD), ainsi que les rejets réels provenant de la station d'épuration SEAAL). Il présente également le matériel utilisé pour le processus d'adsorption, le dispositif expérimental, ainsi que les techniques d'analyse et de caractérisation mises en œuvre.

## IV.2. Produits chimiques

### IV.2.1. Composés inorganiques

Le chlorure de sodium (NaCl), l'acide chlorhydrique (HCl), acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), oxalate de sodium (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), peroxydisulfate de potassium (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), chlorhydrate d'hydroxylamine (HONH<sub>2</sub>.HCl), permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>), Chlorures de calcium (CaCl<sub>2</sub>).et l'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été utilisés sans purification. Toutes les solutions aqueuses ont été préparées en dissolvant les réactifs dans de l'eau distillée.

### IV.2.2. Eaux de lavage :

Les eaux de lavage des filtres de la station d'épuration TAKSEBT présentent une forte turbidité, pouvant atteindre 500 NTU. Des échantillons ont été prélevés juste après le lavage des filtres afin de réaliser les tests d'adsorption.

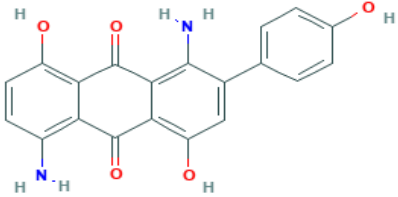
### IV.2.3. Colorant

Le colorant choisi dans cette étude (bleu de Dianix) est un colorant anionique de l'industrie textile. Il a été fourni par l'usine COTITEX de Draa ben KHEDDA (wilaya de Tizi-Ouzou).

Le colorant textile Dianix® Bleu Royal CC appartient à la famille des colorants azoïques, caractérisés par la présence d'un groupe électrophile réactif. Ce dernier permet la formation de liaisons covalentes avec divers groupements fonctionnels présents dans les fibres textiles : les groupes hydroxyles des fibres cellulosiques, les groupes amine, hydroxyle et thiol des fibres protéiques, ainsi que les groupes amine des polyamides. Cette structure chimique confère à ces colorants une forte stabilité et une résistance élevée à la biodégradation aérobie, ce qui les rend persistants face aux traitements classiques des eaux usées [40].

Le Tableau IV.1 résume ses caractéristiques physico-chimiques.

**Tableau IV.1:** Structure et propriétés physique et chimique du colorant étudié.

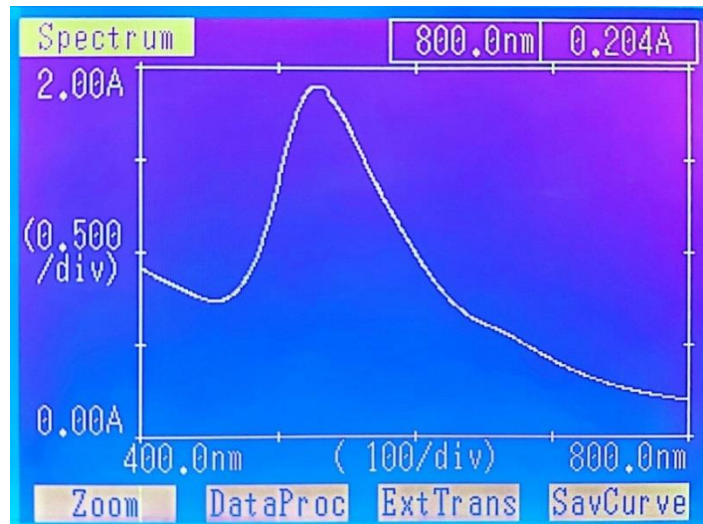
Propriétés	Physico-chimiques
Nom commercial	Bleu de Dianix
Nom chimique	4,8-diamino-1,5-dihydroxy-2-(4-hydroxyphényl)-4a,9a-dihydroanthracène-9,10-dione
Structure	
Formule chimique	$C_{20}H_{14}N_2O_5$
Aspect	Poudre bleu
Poids moléculaire (g/mole)	362,34 $g \cdot mol^{-1}$ .
Solubilité	Soluble dans l'eau

#### IV.2.3.a Préparation des solutions de colorant

- Une solution mère du colorant bleu de Dianix a été préparée à une concentration de  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Préparation des solutions de concentrations définies qui varient de 1 à  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  en diluant la solution mère pour chaque expérience. Une concentration de  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  a été choisie pour expériences suivantes.
- Le pH de la solution colorée (BD) a été ajusté par l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl, 0,1 M) pour les pH inférieurs à 7, et avec une solution de soude (NaOH) pour obtenir des pH basiques.

#### IV.2.3.b Balayage spectrale du colorant

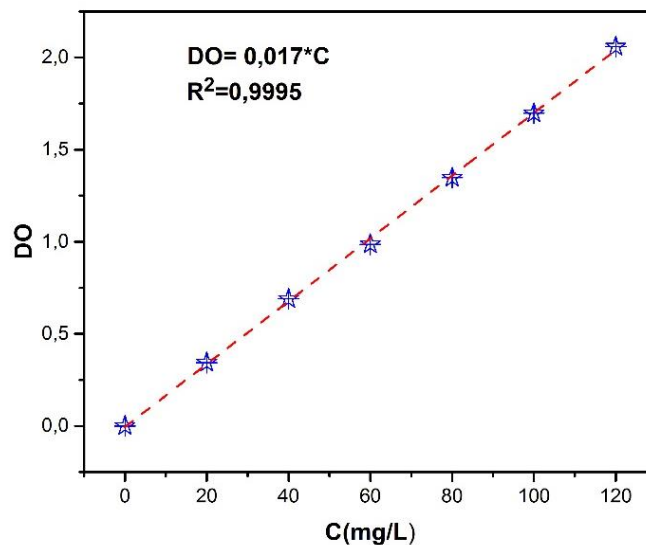
Le colorant bleu de Dianix (BD) a été analysé par spectrophotométrie UV-Visible entre 200 et 800 nm. La figure IV.1 montre que la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) correspond à  $\lambda = 532 \text{ nm}$  à une concentrations de  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  en colorant.



**Figure IV.1 :** Spectre visible du colorant bleu de Dianix.

### IV.2.3.c Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, une série de solutions du colorant bleu de Dianix de concentrations connues qui varie de 20 à 120 mg.L<sup>-1</sup> a été préparée à partir de la solution mère. Les valeurs d'absorbance en fonction de la concentration sont présentées sur la figure IV.2.



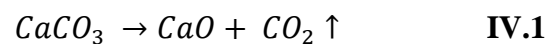
**Figure IV.2 :** Courbe d'étalonnage du colorant étudié : bleu de Dianix

### IV.3. Préparation de l'adsorbant

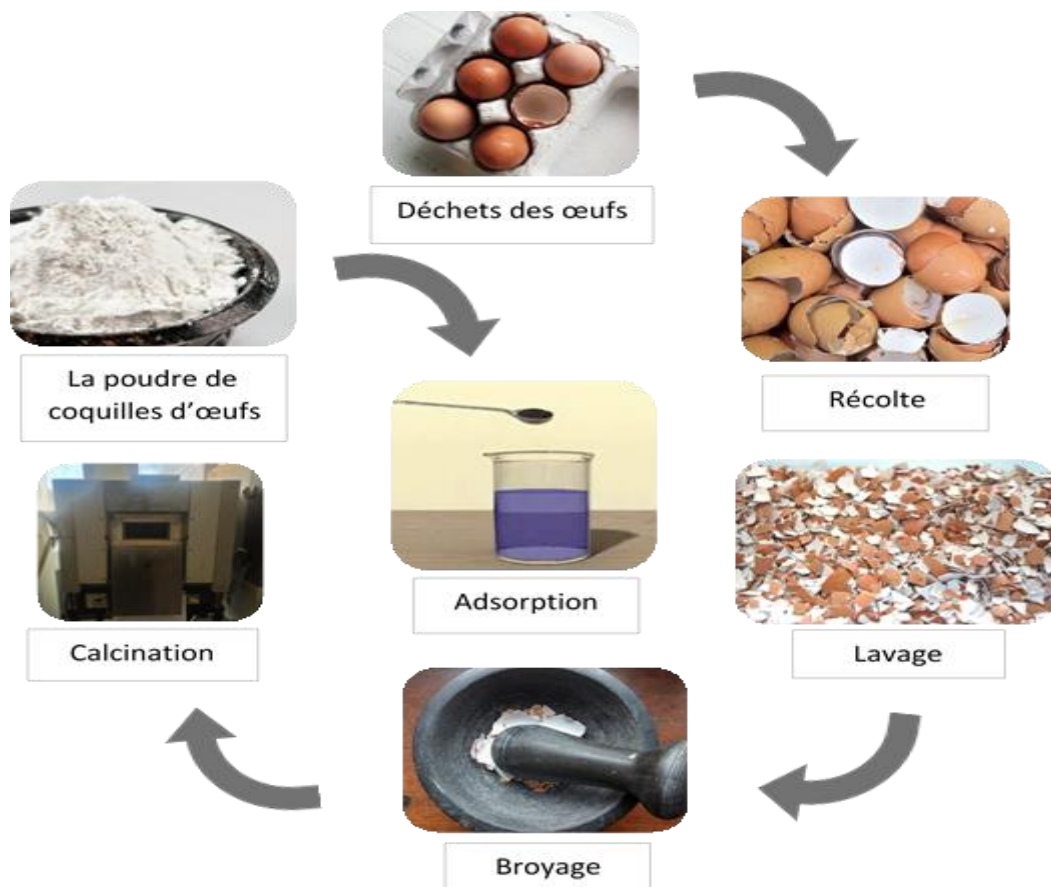
Les coquilles d'œufs, issues de déchets ménagers biodégradables, ont été collectées localement en vue de leur utilisation comme matériau adsorbant. Dans un premier temps, les coquilles ont été lavées à l'eau du robinet afin d'éliminer les impuretés superficielles, puis la

membrane interne a été soigneusement retirée. Elles ont ensuite été rincées à l'eau distillée, puis soumises à une agitation continue pendant 24 heures afin d'assurer un nettoyage approfondi. Après décantation, les coquilles ont été séchées à 100 °C, puis broyées à l'aide d'un mortier et un pilon. La poudre obtenue a été affinée à l'aide d'un broyeur mécanique pour obtenir une granulométrie plus fine.

La poudre ainsi préparée a été soumise à une calcination à 1000 °C pendant 2 heures, entraînant la décomposition thermique du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) en oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ), selon la réaction IV.1 [41]:



Après refroidissement à température ambiante, l'échantillon calciné a été conservé dans un flacon en verre hermétiquement fermé et étiqueté. La figure IV.3 illustre les principales étapes de cette préparation.



**Figure IV.3 :** Protocole de préparation de la poudre issue de coquilles d'œufs.

#### IV.4. Détermination du pH point zéro charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) :

Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), qui correspond au pH auquel la charge de surface de l'adsorbant est nulle. Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de la poudre de coquille d'œuf a été déterminé suivant la méthode décrite par *AL-MALIKY et al* [36], en ajoutant 0,05 g d'adsorbant à une série de solutions de NaCl 0,01 M (50 mL) à concentration de 0,01 M, pour différentes valeurs de pH variant de 2 à 12.

Le pH de chaque suspension a été ajusté à l'aide de solutions de HCl et de NaOH à 0,1 N, puis mesuré après agitation de la solution pendant 24 heures à température ambiante (25°C). Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est défini comme le point où la courbe représentant la relation entre le pH final et le pH initial ( $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ ) intercepte la ligne  $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ .

D'après la figure IV.4, le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  des coquilles d'œuf a été déterminé à 11,63, ce qui indique que, pour un pH inférieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , la surface des coquillages porte une charge positive, tandis que pour un pH supérieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , la surface est chargée négativement.

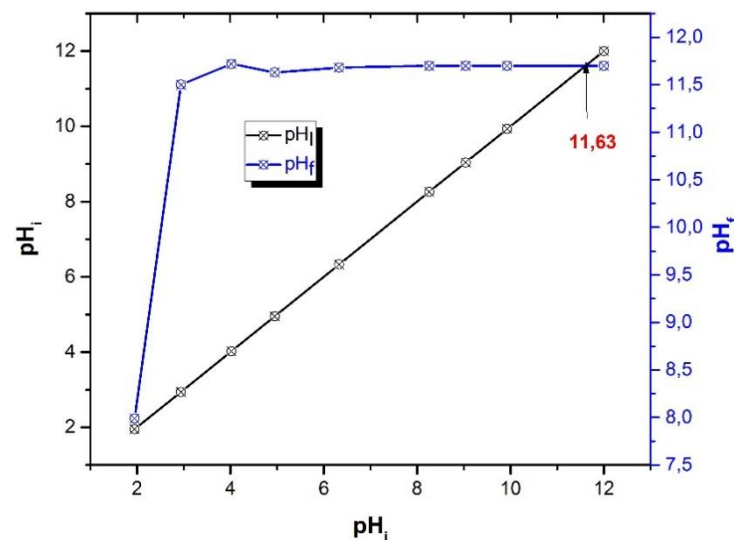


Figure IV.4 : Détermination du point de charge nulle de la poudre issue de coquilles d'œufs.

#### IV.5. Dispositif expérimental et expériences d'adsorption

##### IV.5.1. Expériences d'adsorption au niveau de la station TAKSEBT

Les expériences d'adsorption ont été menées à l'aide d'un dispositif d'agitation en série de type **jar test**, constitué de six béciers d'un litre chacun. Chaque bécier a été rempli avec un volume identique d'échantillon d'eaux de lavage, puis traité avec une masse précise de poudre de coquilles d'œufs utilisée comme adsorbant.

Les suspensions ont été soumises à une agitation constante de 150 tours par minute (tr/min) pendant une durée de 2 heures, dans le but d'assurer un contact optimal entre

l'adsorbant et les polluants présents dans la solution. Après agitation, les suspensions ont été laissées en décantation pendant 24 heures à température ambiante. À l'issue de cette période, un volume déterminé du surnageant a été prélevé avec précaution dans chaque bécher, en évitant de perturber la phase solide déposée. Les échantillons liquides ainsi obtenus ont ensuite été analysés afin de mesurer les paramètres physico-chimiques retenus dans le cadre de cette étude.



**Figure IV.5.** Dispositif d'agitation en série de type **jar test**.

#### **IV.5.2. Expériences d'adsorption au niveau du laboratoire**

La figure IV.6 représente le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des expériences d'adsorption au niveau du laboratoire pour l'élimination du colorant bleu Dianix. L'agitateur magnétique multipostes peut accueillir jusqu'à huit flacons ou erlenmeyers de différentes tailles.



**Figure IV.6 :** Agitateur magnétique pour les expériences d'adsorption du colorant (BD).

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mode batch en mettant en contact une masse définie de poudre de coquilles d'œufs avec 50 mL de la solution bleu de Dianix (BD) de concentration connue. Après une agitation à une vitesse de 350 tours par minute (tr/min), pendant une durée déterminée et à température constante, la suspension a été décantée (24h) puis filtrée. La concentration résiduelle du colorant a ensuite été mesurée par spectroscopie UV-Visible à une longueur d'onde de 532 nm.

Les quantités du bleu de Dianix adsorbées par unité de masse de l'adsorbant au temps ( $t$ ) et au temps d'équilibre ( $t_e$ ) sont calculées respectivement par les équations IV.2 et IV.3.

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

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

Les rendements d'élimination du colorant à l'équilibre et à un instant  $t$  sont donnés respectivement par les équations suivantes IV.4 et IV.5.

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

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

Où :

$q_t$  et  $q_e$  ( $mg.g^{-1}$ ) représentent la 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 de l'adsorbant initiale, résiduelle à l'instant  $t$  et à l'équilibre  $t_e$  en ( $mg.g^{-1}$ ),  $m$  est la masse de l'adsorbant en (g) et  $V$  le volume de la solution en (L).

### **Expériences de désorption**

Les expériences de désorption ont été réalisées afin d'évaluer la capacité de régénération de la poudre de coquilles d'œufs après saturation de ses pores par le colorant. Après adsorption, l'adsorbant a été séparé de la solution colorée puis séché à l'air libre.

Un volume de 50 mL de la solution d'éluant choisie a été ajouté à l'adsorbant. Le mélange a été agité pendant une durée déterminée, à température constante. Enfin, une centrifugation a été effectuée afin de séparer l'adsorbant régénéré de la solution contenant l'adsorbant.

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

$$\% \text{ Désorption} = \frac{C_{dés}}{C_{ads}} \cdot 100 \quad \text{IV.6}$$

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

## IV.6. Méthodes de caractérisation

### IV.6.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis) est une technique d'analyse quantitative basée sur l'interaction entre la lumière et la matière. Elle repose sur la mesure de la diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux monochromatique (de longueur d'onde déterminée) lors de son passage à travers une solution contenant des espèces absorbantes.

Les molécules présentes dans la solution absorbent une partie du rayonnement incident, tandis que le reste est transmis. L'intensité de l'absorption est directement liée à la concentration des espèces absorbantes selon la loi de Beer-Lambert, exprimée par la relation :

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon l C \quad \text{IV.7}$$

$I_0$  : Intensité du faisceau incident.

$I$  : Intensité du faisceau émergent.

$C$  : Concentration de la solution à analyser.

$\varepsilon$  : Coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

$l$  : Epaisseur de la cuve.

Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU 1600 pour les essais portant sur le colorant Bleu de Dianix (BD), et à l'aide d'un spectrophotomètre HACH-LANGE DR 6000 pour l'analyse des eaux de lavage provenant de la station de traitement de TAKSEBT.

### IV.6.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les liaisons chimiques des molécules. Elle exploite principalement la région du moyen infrarouge, comprise entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , où la majorité des composés organiques présentent des bandes d'absorption caractéristiques, associées aux différentes vibrations moléculaires.

Dans cette étude l'échantillon a été analysé à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourier Nexus muni d'un système ATR (Attenuated Total Reflection) de marque **SHIMADZU IRAffinity-1S** sous forme de poudre est déposé à la surface d'un cristal en diamant

### IV.6.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie à haute résolution qui permet d'observer la morphologie et la texture des matériaux à une échelle

submicronique, en balayant leur surface avec un faisceau d'électrons. Couplé à la microanalyse par dispersive en énergie de rayons X (EDX), il permet également d'identifier qualitativement et quantitativement la composition élémentaire locale des matériaux étudiés. La microscopie utilisée dans ce travail est de type SEM-EDX Quanta™ (Bruker), couplé à un système de microanalyse EDS Quantax 200.

#### **IV.6.4. Mesure de la surface spécifique (BET)**

La surface spécifique, le volume et le diamètre moyen des pores de l'adsorbant coquilles d'œufs sont déterminés par la technique Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) en utilisant de l'azote à 77 K. Cette méthode repose sur la mesure du volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon relativement à la théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz.

Les échantillons sont dégazés à 150°C pendant 5 heures. L'appareil utilisé est de type **Quantachrome Nova 2000**.

# **CHAPITRE V**

## **Résultats et discussion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les analyses physico-chimiques et spectrales du biomatériau, réalisées avant d'entamer les tests d'adsorption en mode batch. Le biomatériau utilisé est issu de coquilles d'œufs.

La première partie est consacrée à l'élimination du colorant Bleu Dianix en solution aqueuse synthétique, tandis que la seconde porte sur la dépollution d'un rejet réel provenant des eaux de lavage des filtres de la station de traitement du barrage de Taksebt.

Les résultats expérimentaux ont été interprétés à l'aide d'une modélisation linéaire et non linéaire des isothermes et des cinétiques d'adsorption.

## V.1. Caractérisation de l'adsorbant

### V.1.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR

La spectroscopie FTIR a été utilisée pour caractériser la poudre de coquilles d'œufs calcinée à 1000 °C avant (Cc) et après adsorption du colorant (Cc-BD). Le spectre présenté en figure (V.1) révèle plusieurs bandes d'absorption réparties entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Avant adsorption, la bande intense à 3643  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles ( $-\text{OH}$ ), résultant de l'humidité résiduelle à la surface du CaO [43,46]. L'absence de cette bande après adsorption indique l'implication des groupes  $-\text{OH}$  dans le mécanisme d'interaction avec le colorant.

Les bandes situées à 1408  $\text{cm}^{-1}$ , 877  $\text{cm}^{-1}$ , 864  $\text{cm}^{-1}$ , 715  $\text{cm}^{-1}$  et 559  $\text{cm}^{-1}$  sont associées aux vibrations caractéristiques des liaisons Ca-O, Ca-O-Ca, confirmant la présence de CaO. Ces résultats sont en accord avec les observations précédentes rapportées dans la littérature [44-45].

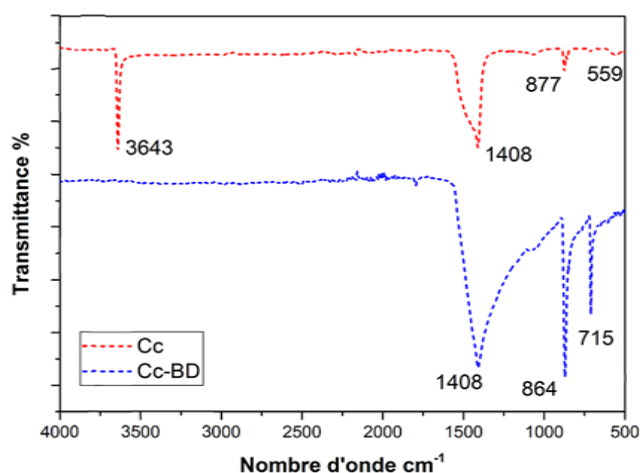


Figure V.1 : Analyse par FTIR de la poudre issue de coquilles d'œufs.

### V.1.2. Détermination de la surface spécifique (BET)

Les propriétés texturales des échantillons de coquilles d'œufs ont été déterminées par la méthode de Brunauer, Emette et Teller « B.E.T », utilisant des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à  $-196\text{ °C}$ . La surface spécifique BET ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), le volume total des pores ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) et le rayon moyen des pores ( $\text{Å}$ ) ont été obtenus à partir des données d'adsorption d'azote. La distribution de la taille des pores a été calculée selon la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Les résultats sont présentés dans le tableau (V.1).

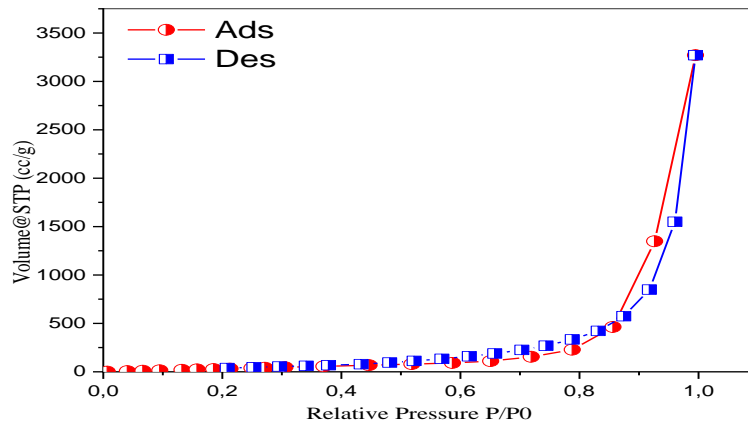
L'isotherme de l'échantillon est représentée dans la figure (V.2). Les structures poreuses de tous les échantillons présentent une isotherme de type IV, caractéristique des matériaux à structure mésoporeux et macroporeuse [47].

L'analyse BET de l'échantillon montre une surface spécifique importante de  $251,71\text{ m}^2/\text{g}$ , confirmée par la méthode BJH avec une valeur atteignant  $598,63\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , cette valeur est très grande par rapport à celles trouvées dans la littérature qui varient de  $2,23 - 7.79\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  [48-49].

Le matériau possède un volume poreux élevé ( $5,058\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ), indiquant une porosité développée favorable à l'adsorption. La taille moyenne des pores de l'ordre de  $70\text{ à }400\text{ Å}$  le classe dans la catégorie des matériaux mésoporeux, adaptés à l'adsorption de colorants organiques ou de polluants moléculaires.

**Tableau V.1:** caractéristiques texturales de la coquille d'œuf calciné à  $1000\text{ °C}$ .

Paramètre	Méthode BET	Méthode BJH (désorption)
Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	251,709	598,627
Volume total des pores ( $\text{cc}.\text{g}^{-1}$ )	5,058	5,262
Rayon moyen des pores ( $\text{Å}$ )	401,887	73,132
Diamètre moyen des pores (nm)	40,19	7,31



**Figure V.2 :** Isotherme de la BET de la sorption-désorption d'azote de la poudre issue de coquilles d'œufs.

### V.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de visualiser l'évolution de la morphologie de la poudre issue des coquilles d'œufs avant et après adsorption. Comme le confirment plusieurs travaux de la littérature, notamment ceux de Maharani et al., les coquilles d'œufs calcinées présentent une morphologie plus fine et homogène que les coquilles non traitées. La calcination conduit en effet à une réduction de la taille des particules, les rendant plus compactes et mieux agglomérées.

La figure (V.3) illustre la morphologie de la poudre calcinée observée par MEB. L'observation révèle une morphologie spongieuse, composée d'agrégats de tailles variées. Les zones claires visibles sur l'image correspondent aux nanoparticules de CaO, fortement réactives au faisceau électronique du MEB, ce qui explique leur intensité lumineuse [45].

Après adsorption du colorant, une modification notable de la texture est observée. La surface devient plus dense, avec l'apparition de cristaux bien définis, signe d'une interaction directe entre le colorant et le matériau adsorbant.

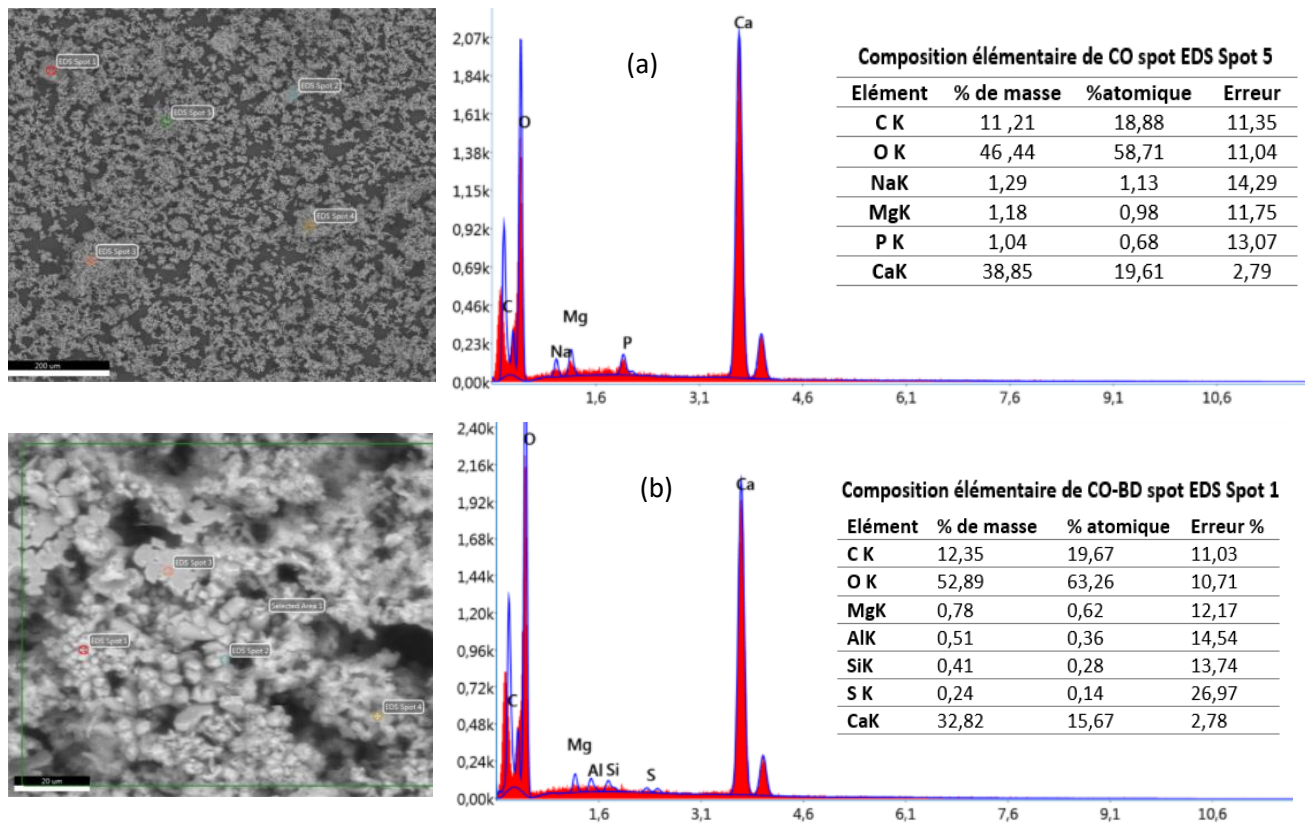


Figure V.3 : Images MEB, spectres EDX et composition élémentaire de la poudre issue de coquilles d'œufs (CO) avant adsorption (a) et la poudre issue de coquilles d'œufs + le colorant (CO-BD) après adsorption (b).

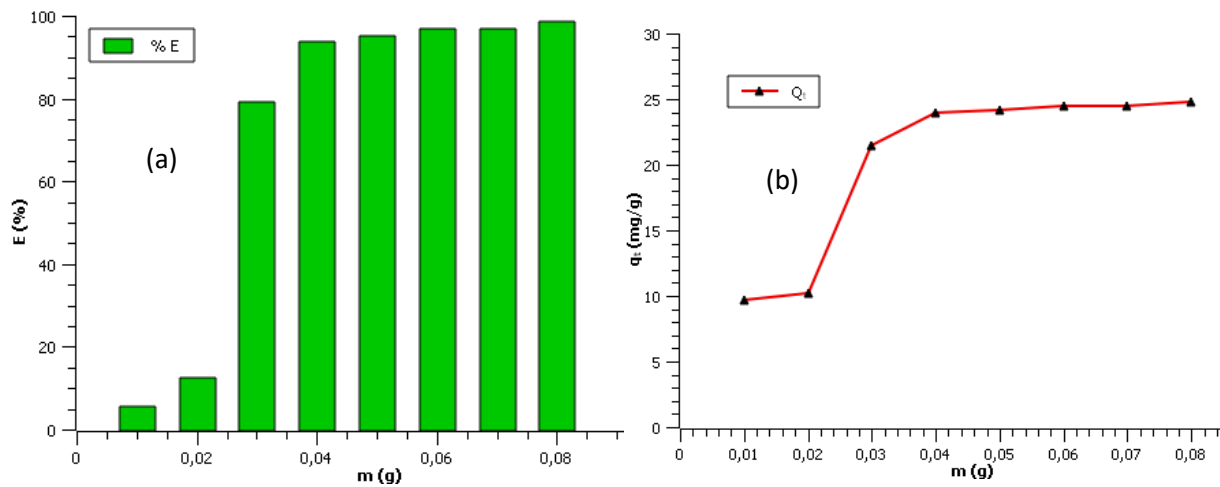
## V.2. Effet des paramètres d'adsorption du colorant BD :

### V.2.1. Effet de la masse d'adsorbant :

L'effet de la variation de la quantité de poudre de coquilles d'œufs sur l'adsorption a été étudié pour l'élimination du colorant Bleu de Dianix en variant la masse de l'adsorbant entre 0,01 et 0,08 g, à une concentration initiale du colorant de  $20 \text{ mg.l}^{-1}$ , et un volume de 50 ml, à pH neutre ( $pH=7$ ), avec une agitation de  $350 \text{ tr.min}^{-1}$  et à une température ambiante de  $25^\circ\text{C}$  pendant une durée fixée de 120 min.

Les résultats, présentés dans la figure (V.4), montrent que plus on augmente la masse de l'adsorbant, plus le taux d'élimination du colorant croît. Le meilleur taux atteint est de 93 % avec 0,04 g de poudre. Au-delà de cette masse, le taux d'élimination tend à se stabiliser. En effet, la quantité de colorant retenue en milligramme par gramme de biomatériau augmente de la même façon que le taux d'élimination, c'est un cas particulier, ce qui permet tout de même une bonne fixation du colorant sur toute la surface du biomatériau [50].

Ainsi, la masse de 0,04 g pour 50 ml de solution a été retenue comme la quantité optimale pour les prochaines expériences.



**Figure V.4 :** Influence de la masse de l'adsorbant sur le taux d'élimination du colorant BD (a) et la quantité adsorbée du colorant BD sur la poudre issue de coquilles d'œufs en fonction de la masse (b).

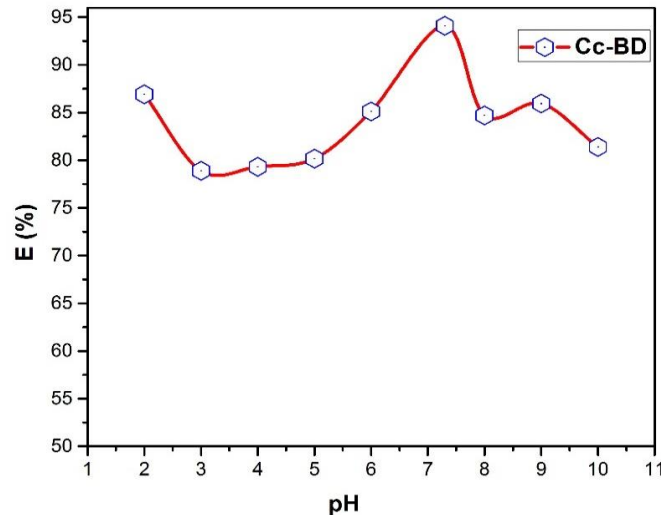
### V.2.2. L'influence de pH :

Pour étudier l'effet du pH initial sur l'adsorption, le pH de la solution contenant le colorant BD a été ajusté entre 2 et 10. Les résultats montrant la variation du pourcentage d'élimination du BD en fonction du pH dans la figure (V.5).

On observe que l'efficacité d'adsorption varie de manière non linéaire avec le pH :

- Entre pH 4 et 6, l'efficacité reste relativement stable, avec des valeurs comprises entre 78,5 % et 81,9 %. Cela indique une faible influence du pH dans cette zone, probablement en raison d'un équilibre entre la charge de surface de l'adsorbant et la forme ionique du colorant.
- À pH 7, une nette amélioration de l'adsorption est observée, atteignant un maximum de 94,3 %, ce qui suggère que ce pH constitue une condition optimale, favorisant les interactions entre le colorant et les sites actifs de l'adsorbant.

Ainsi, les conditions optimales d'adsorption ont été observées à pH 7.



**Figure V.5 :** Influence du pH sur le taux d'élimination du colorant BD.

### V.2.3. L'effet du temps de contact :

L'influence du temps de contact sur l'élimination du colorant BD à l'aide de l'adsorbant a été étudiée dans la gamme de 1 à 65 minutes.

Les résultats sont présentés dans la figure (V.6). On observe une augmentation rapide du taux de rétention pendant la première minute, atteignant environ 91 %. L'équilibre est ensuite atteint autour de 5 minutes, avec un taux d'élimination proche de 95 %. Prolonger le temps de contact au-delà de ce seuil n'apporte pas d'amélioration significative.

La courbe met en évidence deux phases distinctes : une première étape rapide suivie d'une progression plus lente vers l'équilibre. La vitesse initiale d'adsorption s'explique par la présence de nombreux sites actifs disponibles à la surface de la poudre issue des coquilles d'œufs, favorisant un fort gradient de concentration entre les ions en solution et ceux fixés. Par la suite, à mesure que les sites actifs se remplissent et que la concentration en colorant diminue dans la solution, la vitesse d'adsorption diminue, réduisant ainsi l'efficacité du processus dans la phase finale [51].

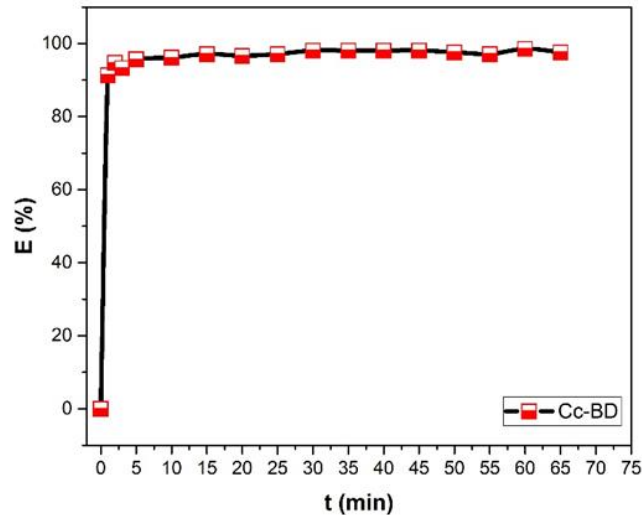


Figure V.6 : Le taux d'élimination du colorant BD par la poudre issue des coquilles d'œufs.

#### V.2.4. Etude de la modélisation cinétique d'adsorption (approche linéaire et non-linéaire)

Comme mentionné précédemment, trois modèles cinétiques ont été appliqués pour étudier le mécanisme d'adsorption du colorant Bleu de Dianix sur la poudre issue de coquille d'œuf: le pseudo-premier ordre, le pseudo-deuxième ordre et le modèle d'Elovich.

Les paramètres cinétiques obtenus via les ajustements linéaires (figure V.8) et non linéaires (figures V.7) sont listés dans les tableaux V.2 et V.3.

Tableau V.2 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant BD sur la poudre issue de coquilles d'œufs (modélisation linéaire).

Modèle et équation	Paramètres	Valeur
	$q_e$ (expérimentale)(mg.g <sup>-1</sup> )	24.63
<b>Pseudo-premier ordre</b> $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t$	$q_e$ (calculée) (mg.g <sup>-1</sup> )	0.5181
	$K_1$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0.0315
	$R^2$	0.51065
	RSS	5.09857
<b>Pseudo-deuxième ordre</b> $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$q_e$ (calculée) (mg.g <sup>-1</sup> )	24,69
	$K_2$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,6257
	$R^2$	0,99997
	RSS	3,21868 . 10 <sup>-4</sup>
<b>Modèle de Elovich</b> $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t) + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta)$	$\beta$ (g.mg <sup>-1</sup> )	4,7313
	$\alpha$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	1,6844 . 10 <sup>10</sup>
	$R^2$	0,84215
	RSS	0,1867

**Tableau V.3 :** Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant BD sur la poudre issue de coquilles d'œufs (modélisation non-linéaire).

Modèle et équation	Paramètres	Valeur
	$q_e$ (expérimentale)(mg.g <sup>-1</sup> )	24.63
<b>Pseudo-premier ordre</b> $q_t = q_e(1 - e^{-K_1.t})$	$q_e$ (calculée) (mg.g <sup>-1</sup> )	24,53
	$K_1$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	3,3265
	$R^2$	0,99874
	$X_i^2$	0,04458
<b>Pseudo-deuxième ordre</b> $q_t = \frac{K_2.q_e^2.t}{K_2.q_e.t+1}$	$q_e$ (calculée) (mg.g <sup>-1</sup> )	24,64
	$K_2$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,90751
	$R^2$	0,99961
	$X_i^2$	0,01394
<b>Modèle de Elovich</b> $\frac{dq_t}{dt} = \alpha . e^{-\beta.q_t}$	$\beta$ (g.mg <sup>-1</sup> )	4,22707
	$\alpha$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$1,19532 \cdot 10^{+43}$
	$R^2$	0,99962
	$X_i^2$	0,01348

Dans le cas du **modèle du pseudo-premier ordre**, les constantes  $k_1$  et  $q_e$  ont été déterminées à partir du tracé de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$ . Le coefficient de corrélation obtenu est relativement faible ( $R^2 = 0,51065$ ), et la valeur calculée de  $q_e$  ( $0,5181 \text{ mg.g}^{-1}$ ) est très éloignée de la valeur expérimentale ( $24,63 \text{ mg.g}^{-1}$ ). De plus, la valeur élevée du RSS ( $5,09857$ ) confirme la mauvaise qualité de l'ajustement. Ces résultats indiquent clairement que ce modèle ne convient pas pour décrire correctement la cinétique d'adsorption dans ce système.

Le **modèle du pseudo-deuxième ordre**, basé sur le tracé de  $t/q_t$  en fonction du temps  $t$ , présente en revanche un ajustement remarquable aux données expérimentales. Le coefficient de corrélation est quasi parfait ( $R^2 = 0,99997$ ) et la valeur de  $q_e$  calculée ( $24,69 \text{ mg.g}^{-1}$ ) est pratiquement identique à la valeur expérimentale.

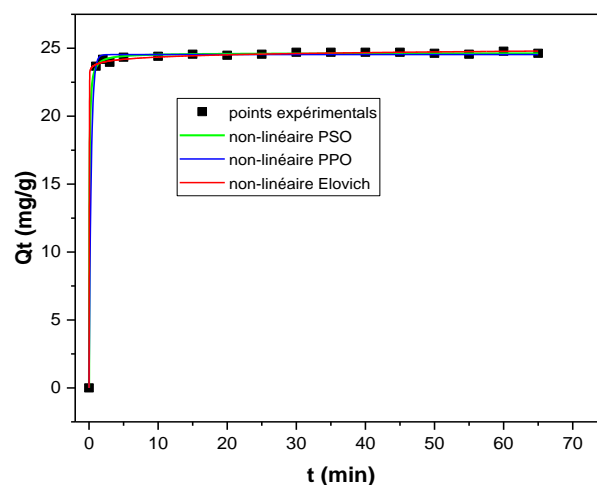
Le RSS extrêmement faible ( $3,21868 \times 10^{-4}$ ) confirme également la qualité de l'ajustement. Ces résultats suggèrent que l'adsorption suit une cinétique de pseudo-deuxième ordre, probablement régie par un mécanisme de chimisorption, dans la plus part des cas, mais une études thermodynamique est nécessaire pour confirmer selon Grabi et al [53].

Le **modèle d'Elovich**, qui est souvent utilisé pour modéliser les processus d'adsorption chimique sur des surfaces hétérogènes, montre un ajustement intermédiaire. Les paramètres obtenus ( $\beta = 4,7313 \text{ g.mg}^{-1}$  et  $\alpha = 1,6844 \times 10^{10} \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) indiquent une cinétique relativement rapide au départ, mais le coefficient de corrélation modéré ( $R^2 = 0,84215$ ) et la

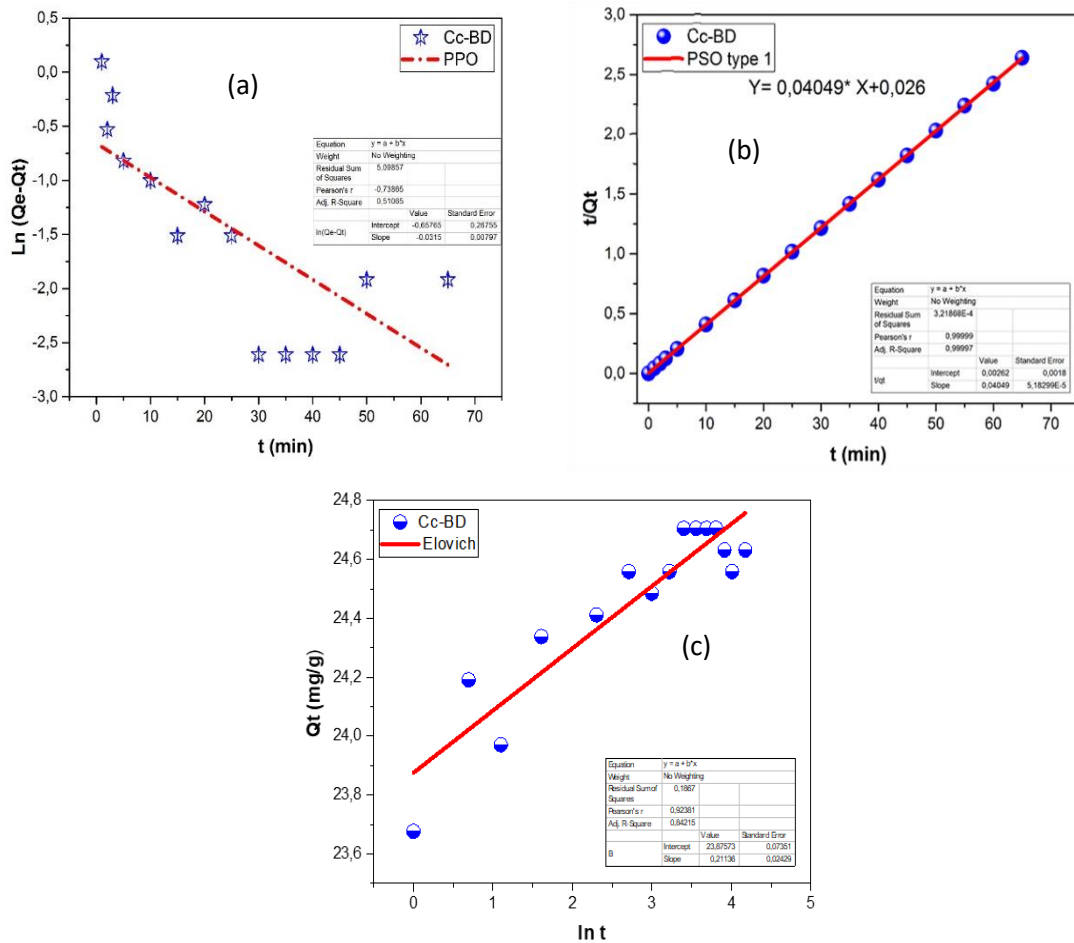
valeur du RSS (0,1867) suggèrent que ce modèle est moins représentatif que le modèle du pseudo-deuxième ordre dans ce cas précis.

En comparant les deux approches, on remarque que la modélisation non linéaire offre un meilleur ajustement que la modélisation linéaire. Les modèles non linéaires présentent des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) plus élevés et des erreurs ( $\chi^2$ ) plus faibles, notamment pour les modèles du pseudo-deuxième ordre et d'Elovich. Le modèle du pseudo-premier ordre, qui s'ajustait mal en version linéaire ( $R^2 = 0,51$ ), donne de bien meilleurs résultats en version non linéaire ( $R^2 = 0,99874$ ), bien que légèrement inférieurs à ceux du PDO.

Ces résultats confirment que la linéarisation peut fausser l'estimation des paramètres et que l'approche non linéaire, qui repose sur un ajustement direct des équations, permet de mieux représenter le comportement réel du système d'adsorption. Des résultats similaires ont été trouvés par LIN et al, dans leur étude sur la comparaison entre les formes linéaires et non linéaires des modèles cinétiques d'adsorption du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du bleu de méthylène par le charbon actif [52].



**Figure V.7 :** Quantité adsorbée du colorant BD sur la poudre issue des coquilles d'œufs (modélisation non linéaire)



**Figure V.8 :** Représentation de la modélisation (linéaire) cinétique pseudo-premier ordre (a), pseudo-deuxième ordre (b) et du modèle de Elovich (c) pour l'élimination du colorant BD par la poudre issue de coquilles d'œufs.

**V.2.5. Effet de la concentration initiale du colorant :**

L'effet de la concentration initiale du colorant étudié sur l'efficacité d'adsorption sur la poudre issue de coquilles d'œufs est un paramètre important, car Les concentrations dans les effluents sont généralement élevées à la sortie des usines. L'étude de ce paramètre a été étudiée pour différentes concentrations initiales du colorant allant de 10 à 300 mg.L<sup>-1</sup> en réalisant des expériences dans des conditions optimales fixées pendant 4 h de temps.

La figure V.9 montre le taux d'élimination du colorant BD en fonction de la concentration initiale par la poudre de coquilles d'œufs.

Le pourcentage d'élimination du colorant BD diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration initiale allant de 97 % (10 ppm) jusqu'à 93 % (300 ppm), puis atteint une condition d'équilibre à des concentrations plus élevées. Cela s'explique probablement par le fait que, pour une dose fixe d'adsorbant, le nombre total de sites d'adsorption disponibles est limité et finit par être saturé à une certaine concentration.

L'augmentation du gradient de concentration agit comme une force motrice qui permet de surmonter les résistances au transfert de masse entre la phase aqueuse et la phase solide, ce qui favorise une adsorption croissante jusqu'à la saturation de l'adsorbant (GRABI, 2021) [53]. Une tendance similaire a été observée par (BHAUMIK, R *et al*) lors de l'élimination du fluorure en solution aqueuse par le composite de coquille d'œuf [54].

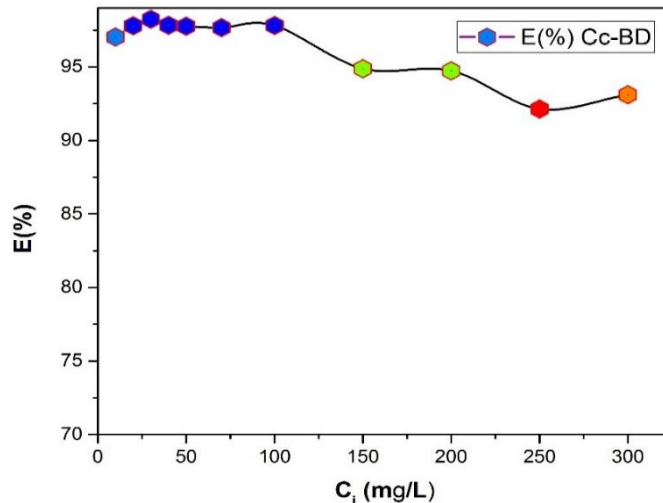


Figure V.9: le taux d'adsorption du colorant BD sur la poudre issue de coquilles d'œufs.

### V.2.6. Isotherme d'adsorption :

Les résultats expérimentaux illustrés dans la figure (V.10) révèlent une isotherme de type L, sous-groupe 2, selon la classification de Giles et al., ce qui traduit une forte affinité initiale entre l'adsorbant et l'adsorbat. La capacité maximale d'adsorption à l'équilibre a été estimée à  $357,57 \text{ mg.g}^{-1}$ .

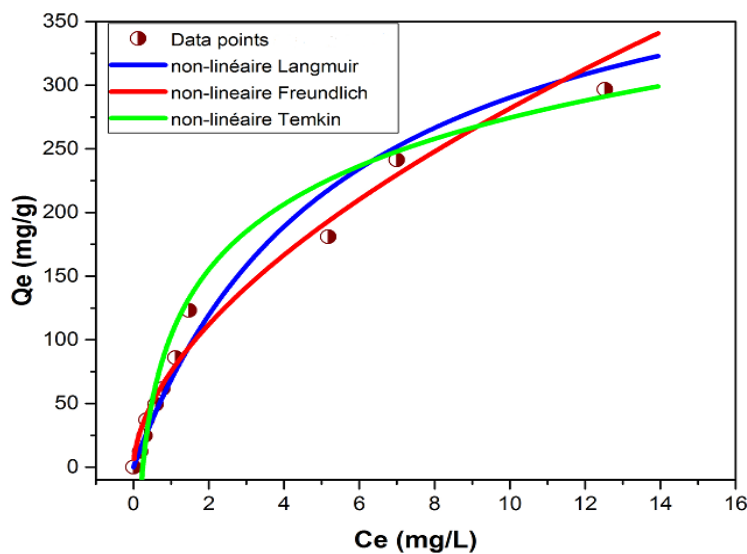


Figure V.10 : représentation graphique de l'isotherme de l'élimination du colorant BD par la poudre issue de coquilles d'œufs.

**V.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption :**

Pour la modélisation des résultats, trois modèles mathématiques ont été utilisées : le modèle de Langmuir (type I et type II), Freundlich et Temkin. Les valeurs des paramètres des isothermes d'adsorption pour chaque modèle sont résumées dans les tableaux V.4 et V.5 et illustrées dans les figures V.11, V.12 et V.13.

**Tableau V.4 :** Les paramètres des isothermes de l'adsorption du colorant bleu de Dianix (modélisation linéaire).

Modèles	Paramètres	Valeurs
	$q_m$ (exp) (mg.g <sup>-1</sup> )	357,57
<b>Modèle de Langmuir (type I)</b> $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \cdot \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m}$	$q_m$ (cal) (mg.g <sup>-1</sup> )	16 675,28
	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0047
	$R^2$	0,96007
	RSS	1,97981 . 10 <sup>-4</sup>
<b>Modèle de Langmuir (type II)</b> $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	$q_m$ (cal) (mg.g <sup>-1</sup> )	434,78
	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,2035
	$R^2$	0,9401
	RSS	7,81923 . 10 <sup>-5</sup>
<b>Modèle de Freundlich</b> $Ln q_e = Ln K_f + \frac{1}{n} \cdot Ln C_e$	$K_F$ (mg./g)/(L/mg) <sup>1/n</sup>	64,46
	n	1,4646
	$R^2$	0,94903
	RSS	0,541
<b>Modèle de Temkin</b> $q_e = B_T Ln K_T + B_T Ln C_e$	$B_T$	22,66
	$K_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	7,05
	$R^2$	0,94118
	RSS	7476,4671

**Tableau V.5 :** Les paramètres des isothermes de l'adsorption du colorant bleu de Dianix (modélisation non linéaire).

Modèles	Paramètres	Valeurs
	$q_m$ (exp) (mg.g <sup>-1</sup> )	357,57
<b>Modèle de Langmuir</b> $q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$q_m$ (calculé) (mg.g <sup>-1</sup> )	451,77
	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,17974
	$R^2$	0,9717
	$X_i^2$	404,4632
<b>Modèle de Freundlich</b> $q_e = K_F \times C_e^{1/n}$	$K_F$ (mg./g)/(L/mg) <sup>1/n</sup>	75,29
	n	0,5731
	$R^2$	0,98042
	$X_i^2$	276,54933
<b>Modèle de Temkin</b> $q_e = B_T \times \ln(K_T \cdot C_e)$	$B_T$	74,29
	$K_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	4,04977
	$R^2$	0,94002
	$X_i^2$	859,43959

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption se fait sur une surface homogène, avec formation d'une monocouche d'adsorbât (*FOO, et al*) [34]. Dans le cas du type I, cette modélisation a permis d'obtenir une capacité maximale théorique très élevée (16 680,84 mg.g<sup>-1</sup>), nettement supérieure à la valeur expérimentale (357,57 mg.g<sup>-1</sup>), ce qui suggère une mauvaise adéquation au système étudié, malgré un coefficient de détermination satisfaisant ( $R^2 = 0,96007$ ). À l'inverse, le modèle de Langmuir de type II, qui permet de prendre en compte la possibilité d'une adsorption en plusieurs couches, fournit une capacité maximale (434,78 mg/g) bien plus proche de la valeur expérimentale. Il présente également une bonne corrélation ( $R^2 = 0,9401$ ) et la plus faible erreur résiduelle parmi tous les modèles testés, ce qui en fait le modèle le plus pertinent pour décrire l'adsorption du BD sur la poudre de coquilles d'œufs.

Le modèle de Freundlich, adapté aux surfaces hétérogènes [32], montre également un bon ajustement ( $R^2 = 0,94903$ ) avec un facteur  $n = 1,46$ , traduisant une adsorption favorable. L'erreur résiduelle (RSS = 0,541) est plus importante que celle du modèle de Langmuir II, ce qui limite sa pertinence quantitative.

Le modèle de Temkin, qui considère que l'adsorption est un processus en plusieurs couches et que la chaleur différentielle d'adsorption diminuait de façon linéaire avec l'augmentation de la couverture de surface [56], présente un coefficient de corrélation équivalent ( $R^2 = 0,94118$ ), mais une erreur résiduelle très élevée (RSS = 7476,4671), Ceci implique que ses résultats ne sont pas significatifs, et par conséquent, le modèle n'est pas applicable au processus de la biosorption du BD.

La modélisation non linéaire permet un meilleur ajustement des données expérimentales pour les isothermes de Langmuir et de Freundlich, avec des coefficients de corrélation  $R^2$  plus élevés et des erreurs  $\chi^2$  plus faibles. Le modèle de Langmuir atteint un  $R^2$  de 0,9717 en non linéaire contre 0,96007 en linéaire, et celui de Freundlich passe de 0,94903 à 0,98042. Ces résultats montrent que l'approche non linéaire donne des estimations plus précises et réduit les biais liés à la transformation des données. Pour le modèle de Temkin, les performances sont similaires dans les deux cas. Ainsi, la méthode non linéaire s'avère globalement plus fiable pour décrire l'adsorption à l'équilibre. Des résultats similaires ont été trouvés par *BRDAR, et al* [55].

Ainsi, parmi les trois isothermes étudiés, le modèle de Langmuir de type II reste le plus pertinent pour décrire l'adsorption du bleu de Dianix sur la poudre de coquilles d'œufs, même après comparaison avec la modélisation non linéaire. Il combine une bonne précision d'ajustement avec une capacité d'adsorption cohérente avec les valeurs expérimentales. Le modèle de Freundlich, bien qu'amélioré en version non linéaire, montre des écarts plus importants et reflète une adsorption moins uniforme. Le modèle de Temkin, quant à lui, reste le moins adapté, ses résultats s'éloignant des observations expérimentales, quelle que soit la méthode utilisée.

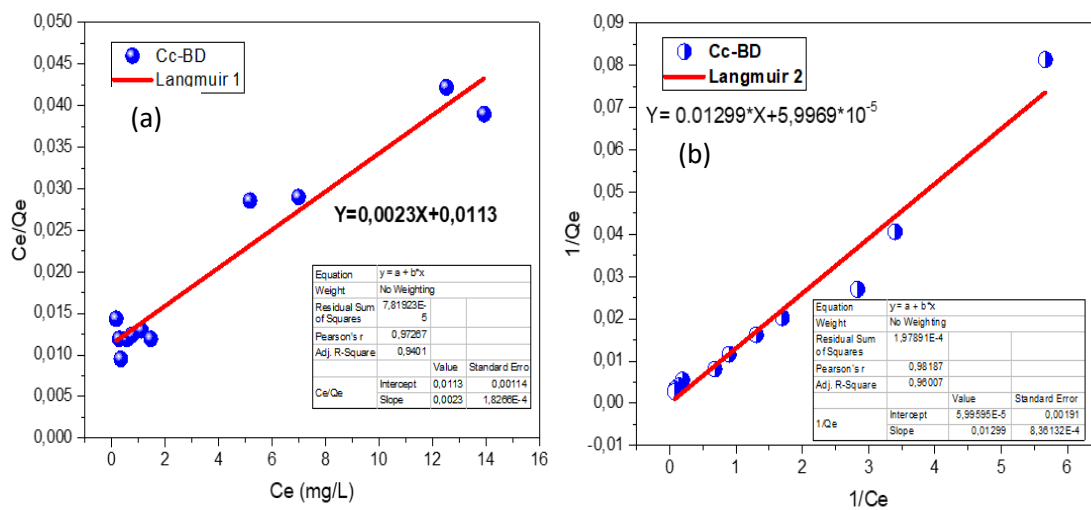


Figure V.11 : Modèle linéaire de Langmuir de type I (a) et type II (b) pour l'élimination du colorant BD parla poudre issue de coquilles d'œufs.

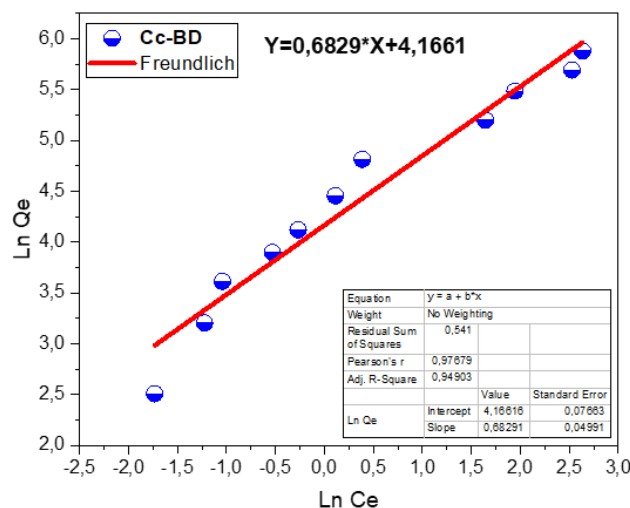


Figure V.12 : modèle linéaire de Freundlich pour l'élimination du colorant BD par la poudre issue de coquilles d'œufs.

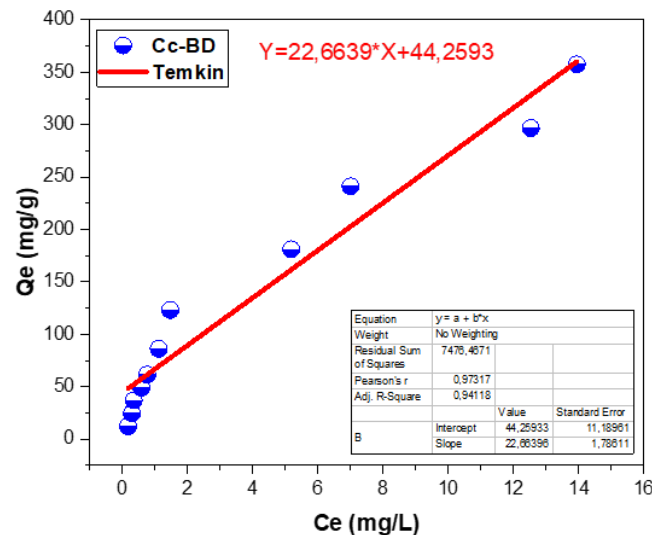


Figure V.13 : Modèle linéaire de Temkin pour l'élimination du colorant BD par les coquilles d'œufs.

### V.2.8. Effet de la température :

L'influence de la température sur l'adsorption du colorant bleu de Dianix (BD) a été étudiée dans une plage allant de 25 °C à 45 °C, en maintenant constantes les autres conditions expérimentales. Le taux d'élimination du colorant BD est présenté dans la figure V.14. L'augmentation de la température dans cet intervalle a entraîné une amélioration notable de l'efficacité d'adsorption, passant de 97,4 % à 99,6 %. À 45 °C, la poudre de coquille d'œuf a présenté la plus forte affinité pour le colorant. Cette amélioration peut s'expliquer par le fait qu'une température plus élevée accroît la mobilité des molécules de colorant, leur permettant de mieux atteindre la surface de l'adsorbant et d'interagir plus efficacement avec celui-ci [57].

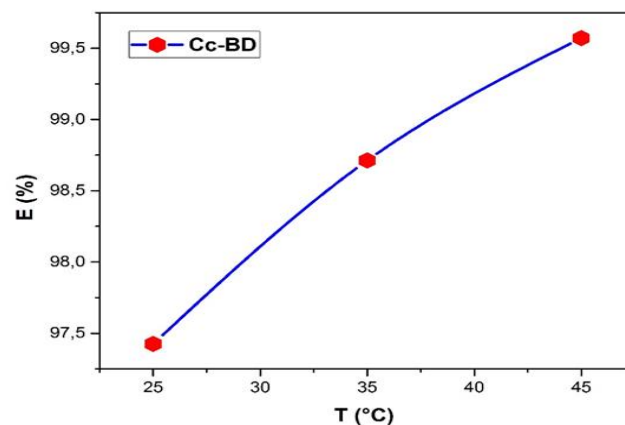


Figure V.14 : Influence de la température sur l'élimination du colorant BD par la poudre issue de coquilles d'œufs.

### V.2.9. Etude thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  (KJ.mol<sup>-1</sup>), la variation de l'entropie standard (KJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et la variation de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  (KJ.mol<sup>-1</sup>) ont été déterminés à partir de la droite obtenue en traçant ln(Kd) en fonction de 1/T un coefficient de corrélation de ( $R^2 = 0,9572$ ) (figure V.15). Les valeurs correspondantes sont présentées dans le tableau (V.6).

**Tableau V.6 :** Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant BD par la poudre issue de coquilles d'œufs.

T (K°)	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
298	-3,27	8,352	0,039
308	-3,66		
318	-4,07		

L'étude thermodynamique a montré que les valeurs positives de l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  indiquent que l'adsorption du colorant BD sur le matériau utilisé est un phénomène endothermique. Cela signifie que le processus nécessite un apport d'énergie pour se produire efficacement, ce qui est courant lorsque des interactions spécifiques se forment entre l'adsorbant et l'adsorbat [58].

La valeur absolue de  $\Delta H^\circ$  permet également d'estimer le type d'adsorption. La valeur obtenue ( $\Delta H^\circ = 8,352$  kJ.mol<sup>-1</sup>) se situe dans l'intervalle caractéristique de la physisorption (5–40 kJ/mol), ce qui suggère que le mécanisme d'adsorption est principalement de nature physique [59].

En parallèle, les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) confirment que l'adsorption est un processus spontané et favorable sur le plan thermodynamique.

Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  faiblement négatives, situées entre -20 et 0 kJ.mol<sup>-1</sup>, suggèrent que le processus d'adsorption est principalement régi par des interactions physiques, caractéristiques de la physisorption [60].

De façon cohérente, il a été observé que plus la température augmente, plus  $\Delta G^\circ$  devient négatif. Cela confirme que des températures élevées favorisent non seulement la faisabilité, mais aussi l'efficacité du processus d'adsorption.

Les valeurs positives de l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) traduisent une augmentation du désordre au niveau de l'interface solide-liquide pendant l'adsorption, ce qui peut être interprété comme un réarrangement des molécules autour de l'adsorbant [61].

Ces valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  suggèrent également qu'un phénomène de remplacement du solvant lors du processus d'adsorption a lieu: les molécules de colorant BD prennent la place des molécules d'eau préalablement adsorbées sur la surface de l'adsorbant [62].

L'augmentation de la température peut améliorer l'efficacité de l'adsorption en activant de nouveaux sites sur la surface de l'adsorbant et en facilitant la diffusion des molécules du colorant. Ce phénomène est souvent associé à une adsorption de type chimique. La température élevée favorise aussi le déplacement des molécules vers la surface de l'adsorbant et leur pénétration dans les pores internes, en réduisant la résistance liée à la couche limite [63].

Toutefois, malgré ces avantages, une température de 25 °C s'est révélée suffisante pour assurer une adsorption efficace, ce qui évite des dépenses énergétiques inutiles.

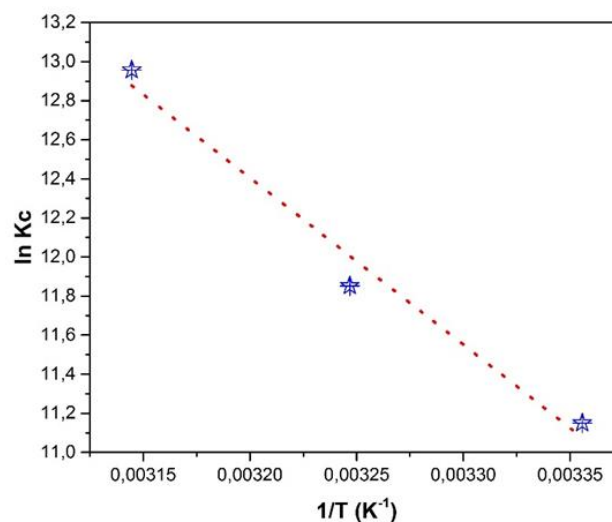


Figure V.15 : Variation de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/T$  ( $K^{-1}$ ) pour le colorant BD.

#### V.2.10. Etude de la désorption :

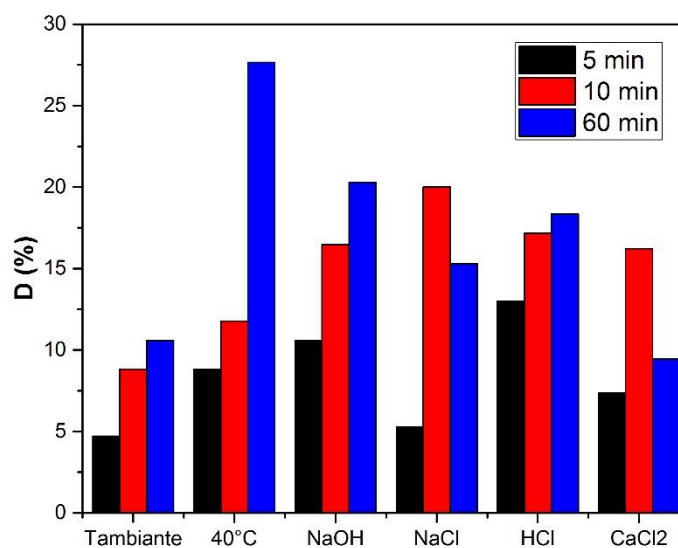
Afin d'évaluer la possibilité de désorption du colorant BD et de régénérer la poudre issue de coquilles d'œufs, une série d'expériences a été menée en utilisant différents équants : l'eau distillée (à température ambiante de 25 °C et à 40 °C), l'acide chlorhydrique (HCl), l'hydroxyde de sodium (NaOH), le chlorure de sodium (NaCl) et le chlorure de calcium (CaCl<sub>2</sub>).

Des échantillons ont été prélevés après 5, 10 et 60 minutes, puis centrifugés par centrifugation pendant 5 minutes à 3000 tours par minutes. La concentration du colorant désorbé a ensuite été déterminée par lecture UV. Le pourcentage de désorption a été calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\%_{désorption} = \frac{C_{dés}}{C_{ads}} \cdot 100 \quad \text{V.5}$$

Où  $C_{dés}$  et  $C_{ads}$  représentent respectivement la concentration du colorant désorbé et adsorbée exprimé en  $\text{mg.l}^{-1}$ .

Le graphique de la figure (V.16) présente les taux de désorption du colorant BD dans différentes conditions. Nous observons que la désorption reste globalement assez faible dans tous les milieux testés, avec des pourcentages dépassant les 30 %. Les taux les plus élevés sont obtenus en condition de la température de 40 °C avec l'eau distillée et en présence des éluant NaOH, HCl, NaCl et  $\text{CaCl}_2$  montrant une désorption d'environ de 20 % sans nécessiter de conditions extrêmes. Ces résultats indiquent que Le temps est un facteur primordial à optimiser. Ainsi, le phénomène désorption est une technique facile à mettre en œuvre mais difficile à maîtriser.



**Figure V.16 :** Variation du pourcentage de récupération du colorant BD en fonction de différents équants.

### V.3. Adsorption des eaux de lavage :

Nous avons étudié l'efficacité de la poudre issue de coquilles d'œufs comme adsorbant pour éliminer les matières organiques (MO), les ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et réduire la turbidité des eaux de lavage.

Deux aspects sont à prendre en compte pour un traitement des eaux de lavage par adsorption : la cinétique d'adsorption et optimisation paramétriques, ainsi que l'effet de la dose d'adsorbant sur l'efficacité du traitement. Cette étape permet d'optimiser les conditions opératoires du procédé.

### V.3.1. Influence de la dose de l'adsorbant :

L'effet de la quantité de poudre de coquilles d'œufs sur l'efficacité d'adsorption a été évalué dans le but de réduire la charge polluante organique. Pour cela, la masse de l'adsorbant a été variée entre 0,3 et 1,8 g, dans un volume d'1 L d'eaux de lavage contenant des matières organiques (MO), des matières en suspension (MES), du fer, etc. Les tests ont été réalisés à pH neutre (pH = 7), sous agitation constante de 150 tr/min, à température ambiante (25 °C), pendant une durée fixe de 120 minutes. Après une décantation des nanoparticules de 24 heures, des échantillons ont été prélevés pour analyses.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau V.7 :** Effet de la dose de poudre issue de coquilles d'œufs sur l'efficacité d'adsorption dans les eaux de lavage.

<b>m (g)</b>	<b>Eau brute</b>	<b>0,3</b>	<b>0,6</b>	<b>0,9</b>	<b>1,2</b>	<b>1,5</b>	<b>1,8</b>
<b>Turbidité (NTU)</b>	450	1,77	0,845	1,54	2,18	1,69	2,9
<b>Conductivité (µS/cm)</b>	554	344	447	1403	2430	3290	3960
<b>T (°C)</b>	18,1	21,9	21,8	21,9	21,7	21,6	21,8
<b>pH</b>	7,85	8,76	10,35	11,2	11,52	11,67	11,75
<b>Couleur (Hazen)</b>	5940	8	0	0	3	0	4
<b>DO</b>	6,88	0,084	0,041	0,04	0,053	0,044	0,049
<b>Fer (mg.l<sup>-1</sup>)</b>	206,4	0,2	0,11	0,09	0,12	0,09	0,12
<b>MES (mg.l<sup>-1</sup>)</b>	0,162	0,0001	0,0001	0,0004	0,0006	0,0007	0,0011
<b>MO (mg.l<sup>-1</sup>)</b>	153,26	5,71	6,32	2,59	2,74	2,29	3,2

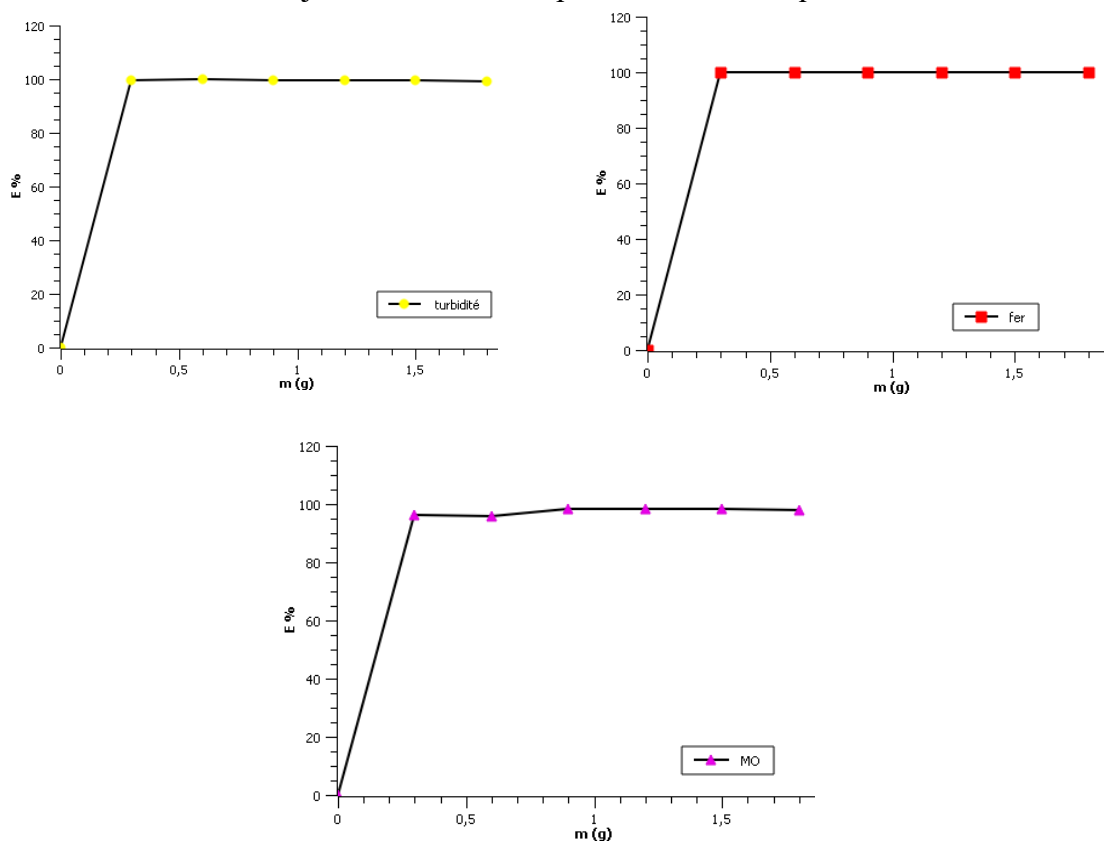
L'analyse des résultats montre que la masse de 0,9 g permet une réduction maximale de la turbidité, qui passe de 450 NTU dans l'eau brute à 1,54 NTU, avant de légèrement augmenter pour les masses supérieures (2,18 NTU à 1,2 g et 2,9 NTU à 1,8 g). Cette efficacité est également observée au niveau de la couleur, où une décoloration quasi totale est atteinte : la valeur chute de 5940 UH à 0 UH pour 0,9 g, alors qu'une remontée (3 à 4 UH) est notée à partir de 1,2 g, suggérant un relargage ou une saturation des sites actifs.

Concernant le fer, la concentration initiale de 206,4 mg.L<sup>-1</sup> est réduite à 0,09 mg.L<sup>-1</sup> à 0,9 g, traduisant une efficacité d'adsorption supérieure à 99 %. De même, la matière organique (MO) est fortement éliminée : elle passe de 153,26 mg.L<sup>-1</sup> à 2,59 mg.L<sup>-1</sup>, soit une réduction de

plus de 98 %, ce qui témoigne d'un rendement optimal à cette masse. La matière en suspension (MES) est également abaissée à une valeur négligeable de 0,0004 mg.L<sup>-1</sup>.

En parallèle, une hausse de la conductivité électrique est observée, atteignant 1403 µS/cm à 0,9 g (contre 554 µS/cm à l'état brut), ce qui peut être attribué à la libération d'ions issus de la surface de l'adsorbant, notamment Ca<sup>2+</sup> ou OH<sup>-</sup>. Cela est confirmé par une élévation notable du pH, passant de 7,85 à 11,2, en lien avec la nature basique de la poudre issue de coquilles d'œufs calcinées.

La masse de 0,9 g est retenue comme masse optimale, car elle offre la meilleure efficacité d'adsorption sans provoquer d'effets indésirables. Elle constitue un bon compromis entre performance et stabilité, justifiant son choix pour l'étude cinétique.



**Figure V.17 :** Taux de l'adsorption des micropolluants de eaux de lavage par la poudre de CO en fonction de la dose d'adsorbant.

### V.3.2. Influence du temps de contact :

L'influence du temps de contact sur l'efficacité de l'élimination des polluants présents dans les eaux de lavage des filtres a été étudiée pour des durées comprises entre 1 et 6 heures. Les résultats sont regroupés dans le tableau V.8, et le taux de l'élimination ainsi que les quantités adsorbées sont illustrées respectivement dans les figures (V.17) et (V.18).

**Tableau V.8 :** Effet du temps de contact sur l'efficacité de l'adsorption des polluants dans les eaux de lavage par la poudre issue de coquilles d'œufs.

<b>t (h)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>Conductivité (µS/cm)</b>	1710	1656	1507	1551	1338	1463
<b>T (°C)</b>	21,3	21,7	21,6	21,5	21,8	22
<b>Ph</b>	10,1	9,82	10,29	10,37	10,16	10,27
<b>Turbidité (NTU)</b>	4,07	6,66	4,32	9,71	10,6	8,31
<b>Couleur (Hazen)</b>	32	52	31	91	96	68
<b>DO</b>	0,062	0,083	0,063	0,126	0,135	0,097
<b>Fer (mg.l<sup>-1</sup>)</b>	1,77	1,74	2,21	2,91	2,6	2,76
<b>MES (mg.l<sup>-1</sup>)</b>	0,0141	0,0154	0,0097	0,0096	0,0086	0,0118
<b>MO (mg.l<sup>-1</sup>)</b>	4,701	3,033	4,322	4,019	4,550	5,611

L'étude de la cinétique d'adsorption de la poudre de coquilles d'œufs (CO) appliquée aux eaux de lavage a permis d'évaluer l'élimination de plusieurs micropolluants, notamment la turbidité, le fer et la matière organique (MO). Les figures V.17 et V.18 illustrent respectivement le taux d'élimination (%) et la quantité adsorbée (mg.g<sup>-1</sup>) en fonction du temps.

Les résultats montrent que la poudre de CO est globalement efficace pour réduire ces trois paramètres. Les taux d'élimination restent élevés, entre 97 et 99 %, ce qui témoigne d'une bonne performance du matériau sur toute la durée de l'essai. Les quantités adsorbées restent également stables dans une plage restreinte, indiquant une capacité d'adsorption homogène. Par ailleurs, l'analyse des courbes permet de dégager un temps optimal de contact autour de 2 à 3 heures, où les performances d'adsorption sont maximales avant de légèrement fluctuer. Cela suggère qu'au-delà de cette durée, l'équilibre est atteint et prolonger le temps ne conduit pas à une amélioration significative. Cette observation permet ainsi d'optimiser les conditions d'utilisation de l'adsorbant pour un traitement rapide et efficace des eaux de lavage

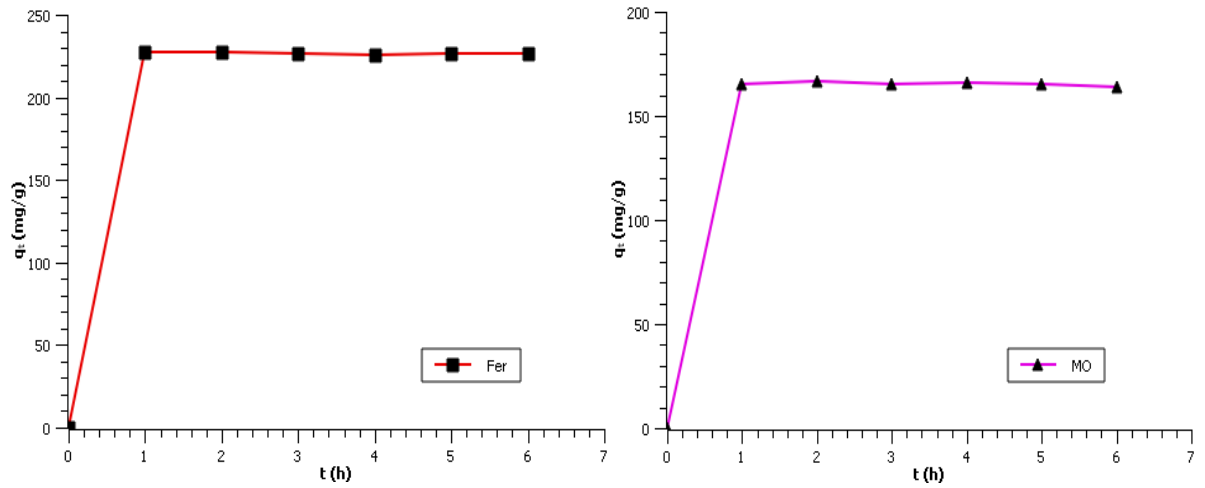


Figure V.18 : Taux de l'adsorption des micropolluants de eaux de lavage par la poudre de CO en fonction du temps.

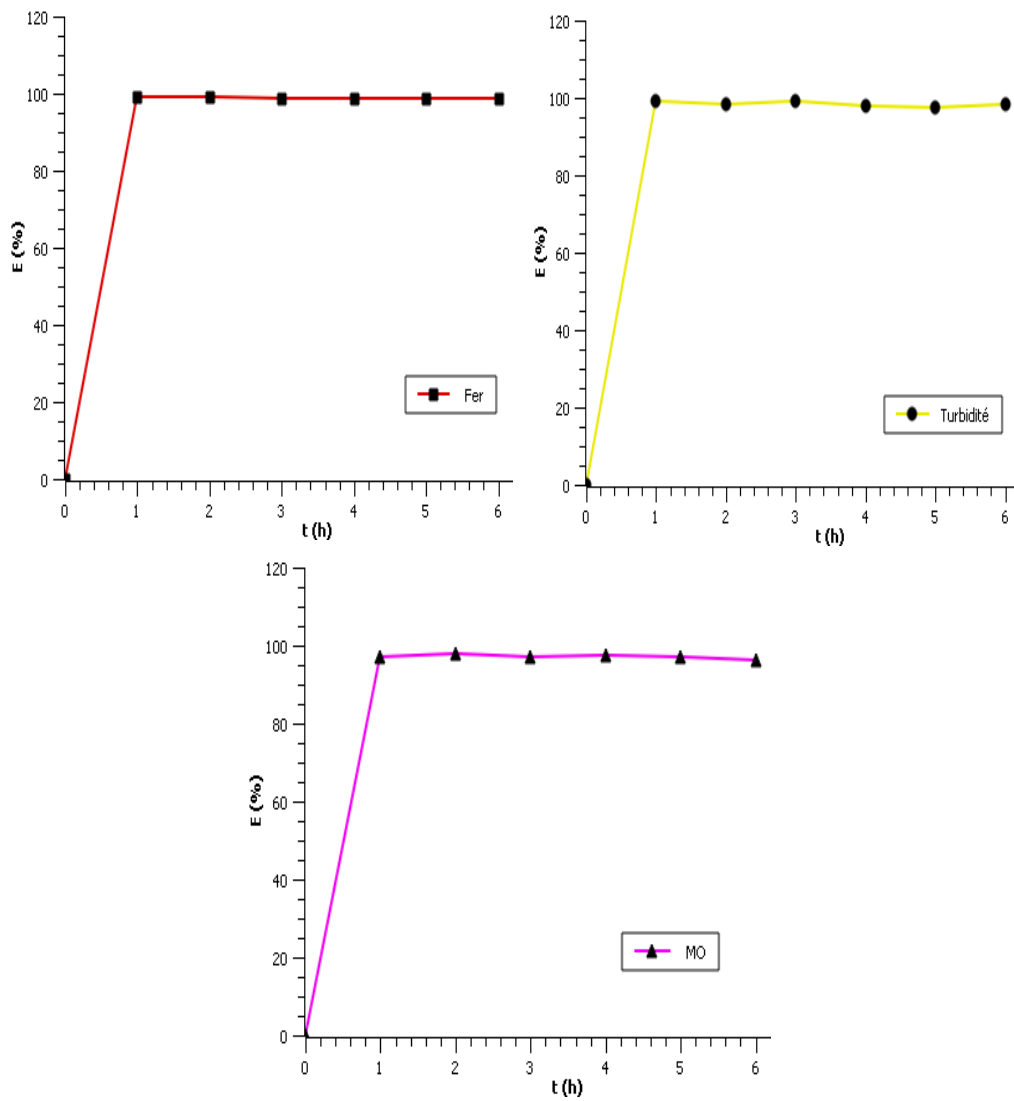


Figure V.19 : Quantité adsorbée de fer et matière organique par la poudre issue de coquilles d'œufs en fonction du temps.

### V.3.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Deux modèles cinétiques ont été utilisés pour étudier l'adsorption du fer et de la matière organique présents dans les eaux de lavage : le pseudo-premier ordre et le pseudo-deuxième ordre. Les paramètres obtenus sont présentés dans le tableau (V.9) et les courbes linéaires associées dans les figures (V.19) et (V.20). L'objectif est d'identifier le modèle le plus adapté au comportement observé expérimentalement.

**Tableau V.9 :** Paramètres cinétique relatifs à l'adsorption du fer et de la MO sur la poudre issue de coquilles d'œufs.

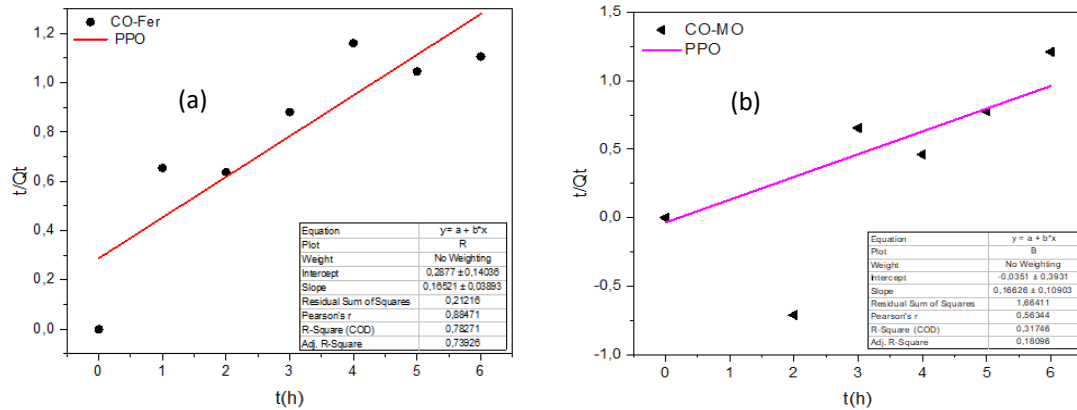
Modèle et équation	Paramètres	Fer	MO
	$q_e$ (exp)(mg.g <sup>-1</sup> )	226,26	164,05
<b>Pseudo-premier ordre</b> $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t$	$q_e$ (cal) (mg.g <sup>-1</sup> )	1,3334	0,9655
	$K_1$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	-0,16521	- 0,16626
	$R^2$	0,88471	0,56344
	RSS	0,21216	1,66411
<b>Pseudo-deuxième ordre</b> $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$q_e$ (cal) (mg.g <sup>-1</sup> )	226,24	164,47
	$K_2$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	- 0,8862	- 0,4508
	$R^2$	1	0,99997
	RSS	1,4035.10 <sup>-9</sup>	6,7921.10 <sup>-8</sup>

#### V.3.3.a Adsorption du fer (Fe) :

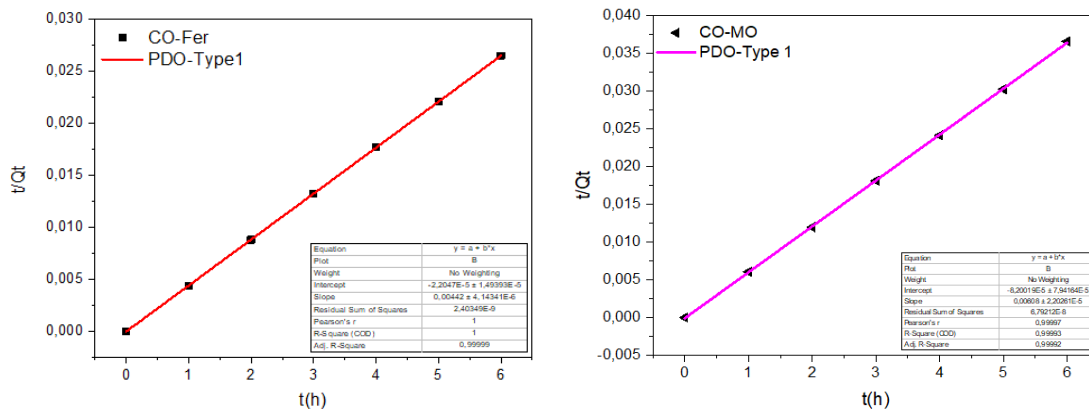
L'ajustement des données cinétiques montre que le modèle du pseudo-deuxième ordre s'applique parfaitement à l'adsorption du fer, avec un  $R^2$  égal à 1 et un RSS quasi nul. La quantité adsorbée calculée ( $q_e$ ) est très proche de celle mesurée expérimentalement. À l'inverse, le modèle du pseudo-premier ordre montre une mauvaise concordance, avec un  $R^2$  plus faible. Cela indique un mécanisme d'adsorption principalement chimique.

#### V.3.3.b Adsorption de la matière organique (MO) :

L'adsorption de la matière organique suit également le modèle du pseudo-deuxième ordre avec une très bonne corrélation ( $R^2 = 0,99997$ ). La valeur de  $q_e$  calculée est presque identique à la valeur expérimentale. Le modèle du pseudo-premier ordre montre ici encore un faible  $R^2$  et une prédiction de  $q_e$  peu fiable. Ces résultats suggèrent que l'adsorption de la matière organique est aussi dominée par une interaction chimique.



**Figure V.20 :** Représentation du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'élimination du fer (a) et la matière organique MO (b) par la poudre issue de coquilles d'œufs dans les eaux de lavage.



**Figure V.21 :** Représentation du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du fer (a) et la matière organique MO (b) par la poudre issue de coquilles d'œufs dans les eaux de lavage.

# **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif principal de notre étude est d'utiliser la poudre de coquilles d'œufs calcinée pour éliminer le colorant anionique (Bleu Dianix) à partir d'une solution aqueuse synthétique, ainsi que l'élimination du fer et des matières organiques et la diminution de la turbidité dans les eaux de lavage des filtres de la station de potabilisation du barrage de Taksebt.

Nous avons d'abord caractérisé la surface de l'adsorbant calciné par différentes techniques de caractérisation (FTIR, MEB et BET)

Les résultats de l'analyse IR confirment la présence des groupements caractéristiques des liaisons Ca–O, Ca–O–Ca, confirmant la présence de l'oxyde de calcium (CaO).

L'étude microscopique a révélé que la coquille d'œuf calcinée présente une morphologie homogène, spongieuse et composée d'agrégats de tailles variées. L'analyse texturale nous a permis de déterminer une surface spécifique importante de 251,71 m<sup>2</sup>/g,

Dans la première partie nous avons suivi les différents paramètres tels que la masse d'adsorbant, le pH de la solution, l'effet de la concentration initiale du colorant, étude d'isotherme et le temps de contact.

Le processus d'adsorption est rapide et atteint l'équilibre en 5 minutes, le taux d'élimination est de 95% à une concentration initiale en colorant égale à 20 mg.L<sup>-1</sup> et une masse d'adsorbant de 0,04 g.

La modélisation de la cinétique d'adsorption a révélé que le modèle du pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption du BD avec un coefficient de corrélation proche de l'unité et une quantité maximale d'adsorption calculée et expérimentale présente le même ordre de grandeur.

Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été étudiés pour représenter les données expérimentales. Les résultats suggèrent que le modèle de Langmuir atteint un R<sup>2</sup> de 0,9717 en modalisation non linéaire et 0,96007 en linéaire, et celui de Freundlich le R<sup>2</sup> est de 0,94903 en linéaire et 0,98042 pour non linéaire. Ces résultats montrent que l'approche non linéaire donne des estimations plus précises.

L'étude thermodynamique montre que l'adsorption du colorant sur la coquille d'œuf calcinée est de nature physique selon la valeur de l'enthalpie calculée ( $\Delta H^\circ$ ), qui est inférieure à 40 kJ/mol. L'enthalpie libre (énergie de Gibbs  $\Delta G^\circ$ ) étant négative ce qui affirme la spontanéité du processus d'adsorption. La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  suggère une augmentation du désordre à l'interface solide/solution.

La procédure de la régénération de l'adsorbant a été étudiée. Nous avons constaté que le bleu Dianix (BD) peut être récupéré par une désorption en milieu neutre à une température de 40°C.

Dans la deuxième partie nous avons appliqué le procédé d'adsorption dans le traitement des eaux de lavage.

Nous avons observé qu'une masse de 0,9 g du matériau adsorbant permet une réduction significative des paramètres suivants. La turbidité de l'eau brute, initialement de 450 NTU, est réduite à 1,54 NTU. La concentration en fer passe de 206,4 mg/L à 0,09 mg/L, correspondant à un taux d'élimination de l'ordre de 99 %. De même, la matière organique (MO) est efficacement éliminée, avec une diminution de 153,26 mg/L à 2,59 mg/L, soit une réduction supérieure à 98 %. Les taux d'élimination des différents polluants restent élevés, compris entre 97 % et 99 %, pour un temps de contact optimal d'une heure.

Les études cinétiques d'adsorption du fer et de la matière organique montrent que le modèle du pseudo-deuxième ordre est le plus approprié, indiquant une adsorption principalement chimique. Les coefficients de corrélation élevés ( $R^2 \approx 1$ ) et la concordance entre les valeurs expérimentales et théoriques de  $q_e$  confirment la validité de ce modèle pour les deux types de polluants.

Cette étude a révélé que la poudre de coquilles d'œufs calcinée à faible coût était un adsorbant efficace pour éliminer les polluants par la technique d'adsorption qui est une méthode peu coûteuse qui nécessite des adsorbants pour la plupart du temps disponibles gratuitement.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] CHAUDHRY, Fahad Nazir et MALIK, Muhammad Faisal. Factors affecting water pollution: a review. *J. Ecosyst. Ecography*, 2017, vol. 7, no 1, p. 225-231.
- [2] ALRUMMAN, Sulaiman, KESHK, Sherif, et EL KOTT, Attallah. Water pollution: source & treatment. *American Journal of Environmental Engineering*, 2016, p. 88-98.
- [3] VAN DER PLOEG, Frederick et DE ZEEUW, Aart J. International aspects of pollution control. *Environmental and Resource Economics*, 1992, vol. 2, p. 117-139.
- [4] SCHWEITZER, Linda et NOBLET, James. Water contamination and pollution. In: *Green chemistry*. Elsevier, 2018. p. 261-290.
- [5] CHARTIER, Marcel. Les types de pollutions de l'eau. *Norois*, 1974, vol. 82, no 1, p. 183-193.
- [6] HÉBERT, Serge et LÉGARÉ, Stéphane. Suivi de la qualité de l'eau des rivières et des petits cours d'eau. 2000.
- [7] PAQUEROT 1, Sylvie. Crimes environnementaux : si la pollution de l'eau tue... malheureusement elle rapporte !. *Criminologie*, 2016, vol. 49, no 2, p. 215-240.
- [8] MONTIEL, Antoine. Contrôle de la pollution de l'eau. Ed. Techniques Ingénieur, 1999.
- [9] SMADI, Amina et ABRIKA, Bélaïd. La résilience territoriale comme facteur d'émergence d'une destination touristique durable. Cas du barrage de Taksebt (Tizi-Ouzou, Algérie). *Études caribéennes*, 2018, no 2.
- [10] CHEMLOUL Marzouk, FLICI Mohamed : Fonctionnement et état de la phase filtration au niveau de la station de traitement Taksebt-Tizi Ouzou, mémoire de fin d'études, 2024.
- [11] ZOLLINGER, Heinrich. Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. John Wiley & Sons, 2003.
- [12] YAGUB, Mustafa T., SEN, Tushar Kanti, AFROZE, Sharmeen, et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, 2014, vol. 209, p. 172-184.
- [13] DUJOURDY, Laurence, SANTIN, Bénédicte, et SOTO, Thierry. Chimie des couleurs et investigations préliminaires en police scientifique. *L'Actualité Chimique*, 2013, no 378-379, p. 52-60.
- [14] GREGORY, Peter. Dyes and dye intermediates. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000, p. 1-66.
- [15] GÜRSES, Ahmet, AÇIKYILDIZ, Metin, GÜNEŞ, Kübra, et al. Classification of dye and pigments. *Dyes and pigments*, 2016, p. 31-45.
- [16] SALLEH, M. A. M., MAHMOUD, D. K., KARIM, W. A. W. A., et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, 2011, vol. 280, no 1-3, p. 1-13.
- [17] DAWOOD, S. et SEN, T. Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 2014, vol. 1, no 104, p. 1-11.
- [18] CHUNG, King-Thom. Azo dyes and human health: A review. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 2016, vol. 34, no 4, p. 233-261.
- [19] HASLAM, Jessica Charlotte. Deadly décor: a short history of arsenic poisoning in the nineteenth century. *Res Medica*, 2013, vol. 21, no 1, p. 76-81.
- [20] MARYANTI, R. I. N. A., NANDIYANTO, Asep Bayu Dani, MANULLANG, Tryastuti Irawati Belliny, et al. Adsorption of dye on carbon microparticles: physicochemical

- properties during adsorption, adsorption isotherm and education for students with special needs. *Sains Malaysiana*, 2020, vol. 49, no 12, p. 2949-2960.
- [21] KECILI, Rustem et HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. Mechanism of adsorption on nanomaterials. In : *Nanomaterials in chromatography*. Elsevier, 2018. p. 89-115.
- [22] NORSKO, J. K. Chemisorption on metal surfaces. *Reports on Progress in Physics*, 1990, vol. 53, no 10, p. 1253.
- [23] RZEPKA, M., LAMP, P., et DE LA CASA-LILLO, M. A. Physisorption of hydrogen on microporous carbon and carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, vol. 102, no 52, p. 10894-10898.
- [24] AL-MUSAWI, Tariq J., MENGELIZADEH, Nezamaddin, AL RAWI, Orabi, et al. Capacity and modeling of acid blue 113 dye adsorption onto chitosan magnetized by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, vol. 30, no 1, p. 344-359.
- [25] LAGERGREN, Svenska. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. 1898.
- [26] CHOWDHURY, Shamik et SAHA, Papita. Adsorption kinetic modeling of safranin onto rice husk biomatrix using pseudo-first-and pseudo-second-order kinetic models: Comparison of linear and non-linear methods. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 2011, vol. 39, no 3, p. 274-282.
- [27] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* 70 (1998) 115e124,
- [28] MOUSSOUT, Hamou, AHLAFI, Hammou, AAZZA, Mustapha, et al. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science*, 2018, vol. 4, no 2, p. 244-254.
- [29] ZELDOWITSCH, J. Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO<sub>2</sub>. *Acta physicochim. URSS*, 1934, vol. 1, p. 364-449.
- [30] QIU, Hui, LV, Lu, PAN, Bing-cai, et al. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 2009, vol. 10, no 5, p. 716-724.
- [31] LANGMUIR, Irving. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, 1916, vol. 38, no 11, p. 2221-2295.
- [32] AYAWEI, Nimibofa, EBELEGI, Augustus Newton, et WANKASI, Donbebe. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, 2017, vol. 2017, no 1, p. 3039817.
- [33] FREUNDLICH, Herbert Max Finley, et al. Over the adsorption in solution. *J. Phys. chem*, 1906, vol. 57, no 385471, p. 1100-1107.
- [34] FOO, Keng Yuen et HAMEED, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 2010, vol. 156, no 1, p. 2-10.
- [35] CHU, Khim Hoong. Revisiting the Temkin isotherm: dimensional inconsistency and approximate forms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, vol. 60, no 35, p. 13140-13147.
- [36] RAGHAV, Sapna et KUMAR, Dinesh. Adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies of fluoride adsorbed by tetrametallic oxide adsorbent. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, vol. 63, no 5, p. 1682-1697.

- [37] BELLO, Olugbenga Solomon, ADEGOKE, Kayode Adesina, OLANIYAN, Afeez Abiola, et al. Dye adsorption using biomass wastes and natural adsorbents: overview and future prospects. *Desalination and Water Treatment*, 2015, vol. 53, no 5, p. 1292-1315.
- [38] MITTAL, Alok, TEOTIA, Meenu, SONI, R. K., et al. Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: a review. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, vol. 223, p. 376-387.
- [39] CARVALHO, Joana, ARAÚJO, Jorge, et CASTRO, Fernando. Alternative low-cost adsorbent for water and wastewater decontamination derived from eggshell waste: an overview. *Waste and Biomass Valorization*, 2011, vol. 2, p. 157-167.
- [40] BRITO, Mylena Junqueira Pinto, VELOSO, Cristiane Martins, SANTOS, Leandro Soares, et al. Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. *Powder technology*, 2018, vol. 339, p. 334-343.
- [41] AWOGBEMI, Omojola, INAMBAAO, Freddie, et ONUH, Emmanuel I. Modification and characterization of chicken eggshell for possible catalytic applications. *Heliyon*, 2020, vol. 6, no 10.
- [42] AL-MALIKY, Ebtahal A., GZAR, Hatem A., et AL-AZAWY, Mohammed G. Determination of point of zero charge (PZC) of concrete particles adsorbents. In : IOP conference series: materials science and engineering. IOP Publishing, 2021. p. 012004.
- [43] GHAZALI, Siti Shariah, KEM, Kem Ley, JUSOH, Rohayu, et al. Evaluation of La-doped CaO derived from cockle shells for photodegradation of POME. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2019, vol. 14, no 1, p. 205-218.
- [44] USMAN, AA Garba B. Optimization and Evaluation of Biodiesel Quality Produced from Cattle Fat Using CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Catalyst. *Moroccan Journal of Chemistry*, 2021, vol. 9, no 1, p. J. Chem. 9 N° 1 (2021) 132-141.
- [45] MAHARANI, Brigitta Stacia, KHOERUNNISA, Fitri, ANWAR, Budiman, et al. Synthesis and characterization of calcium oxide nanoparticles and their application in the adsorption of indigo carmine. *Jurnal Kartika Kimia*, 2024, vol. 7, no 1, p. 40-49.
- [46] AHMAD, Waseem, SETHUPATHI, Sumathi, MUNUSAMY, Yamuna, et al. Valorization of raw and calcined chicken eggshell for sulfur dioxide and hydrogen sulfide removal at low temperature. *Catalysts*, 2021, vol. 11, no 2, p. 295.
- [47] SALAUDEEN, Shakirudeen A., TASNIM, Syeda H., HEIDARI, Mohammad, et al. Eggshell as a potential CO<sub>2</sub> sorbent in the calcium looping gasification of biomass. *Waste Management*, 2018, vol. 80, p. 274-284.
- [48] NGOMANE, Londiwe Zikhona, KHUMALO, Siphesihle, MAHLANGU, Thembisile Patience, et al. The Preparation and Characterization of Banana Peels, Eggshells, and Seashells for The Treatment of Wastewater. 2023
- [49] TANGBORIBOON, N., KUNANURUKSAPONG, R., et SIRIVAT, A. Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination. *Materials Science-Poland*, 2012, vol. 30, p. 313-322.
- [50] BULUT, Yasemin et AYDIN, Haluk. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 2006, vol. 194, no 1-3, p. 259-267

- [51] DE ANGELIS, Gabriele, MEDEGHINI, Laura, CONTE, Aida Maria, et al. Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 2017, vol. 164, p. 1497-1506
- [52] LIN, Junxiong et WANG, Lan. Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2009, vol. 3, p. 320-324
- [53] GRABI, Hocine. Purification d'une eau usée industrielle par des matériaux naturels et valorisation de la boue résultante. 2021. Thèse de doctorat. Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou.
- [54] BHAUMIK, R., MONDAL, N. K., DAS, B., et al. Eggshell powder as an adsorbent for removal of fluoride from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Chemistry*, 2012, vol. 9, no 3, p. 1457-1480.
- [55] BRDAR, Mirjana M., TAKAČI, Aleksandar A., ŠCIBAN, Marina B., et al. Isotherms for the adsorption of Cu (II) onto lignin: comparison of linear and non-linear methods. *Hemjska industrija*, 2012, vol. 66, no 4, p. 497-503.
- [56] WANG, Jianlong et GUO, Xuan. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 2020, vol. 258, p. 127279.
- [57] NGADI, Norzita, EE, Chin Chiek, et YUSOFF, Nor Aida. Removal of methylene blue dye by using eggshell powder. *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*, 2013, vol. 65, no 1.
- [58] MENSAH, Kenneth, MAHMOUD, Hatem, FUJII, Manabu, et al. Dye removal using novel adsorbents synthesized from plastic waste and eggshell: mechanism, isotherms, kinetics, thermodynamics, regeneration, and water matrices. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, vol. 14, no 12, p. 12945-12960.
- [59] BLANCO, Silvia Priscila Dias Monte, SCHEUFELE, Fabiano Bisinella, MÓDENES, Aparecido Nivaldo, et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 307, p. 466-475.
- [60] SLIMANI, R., EL OUAHABI, I., BENKADDOUR, S., et al. Removal efficiency of textile dyes from aqueous solutions using calcined waste of eggshells as eco-friendly adsorbent: kinetic and thermodynamic studies. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2021, vol. 35, no 1, p. 43-56.
- [61] KHAN, Eqbal Ahmad, KHAN, Tabrez Alam, et al. Adsorption of methyl red on activated carbon derived from custard apple (*Annona squamosa*) fruit shell: equilibrium isotherm and kinetic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, vol. 249, p. 1195-1211.
- [62] SHOKRY, Hassan, ELKADY, Marwa, et HAMAD, Hesham. Nano activated carbon from industrial mine coal as adsorbents for removal of dye from simulated textile wastewater: Operational parameters and mechanism study. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, vol. 8, no 5, p. 4477-4488.
- [63] RAJORIYA, Sunil, SAHARAN, Virendra Kumar, PUNDIR, Avdesh Singh, et al. Adsorption of methyl red dye from aqueous solution onto eggshell waste material: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, vol. 4, p. 100180.

## **Élimination de polluant organique des solutions synthétiques et des rejets réels des eaux de lavage des filtres de barrage**

### **Résumé :**

Ce travail de recherche porte sur l'étude de l'adsorption appliquée à deux types de polluants distincts : le colorant textile Bleu de Dianix en solution aqueuse, et la matière organique présente dans les eaux de lavage de filtres à sable. L'adsorbant utilisé est une poudre de coquilles d'œufs calcinées, un déchet domestique naturel, abondant, peu coûteux et respectueux de l'environnement. Le biomatériau a été caractérisé par différentes techniques physico-chimiques, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que l'analyse BET pour la détermination de la surface spécifique. L'étude a porté sur l'influence de divers paramètres expérimentaux sur l'efficacité de l'adsorption, tels que la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, le temps de contact, la concentration initiale du polluant et la température. Les résultats obtenus montrent que la poudre de coquilles d'œufs calcinée permet d'éliminer jusqu'à 95 % du Bleu de Dianix en solution synthétique et plus de 98 % des polluants (fer, matière organique, turbidité) présents dans les eaux de lavage. Le processus est rapide (équilibre en 5 min) et suit une cinétique du pseudo-second ordre. Le mécanisme d'adsorption est de nature physique pour le colorant et chimique pour les eaux de lavage. Le matériau s'avère efficace, économique et régénérable, offrant un potentiel intéressant pour le traitement des eaux contaminées.

**Mots clés :** Adsorption, eaux de lavage, bleu Dianix, isotherme et cinétique d'adsorption

---

## **Removal of organic pollutants from synthetic solutions and real discharge from dam filter washing water**

### **Abstract:**

This research work concerns the study of adsorption applied to two distinct types of pollutant: the textile dye Dianix Blue in aqueous solution, and the organic matter present in sand filter washing water. The adsorbent used is calcined eggshell powder, a natural, abundant, inexpensive and environmentally-friendly household waste. The biomaterial was characterized by various physico-chemical techniques, including Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), as well as BET analysis for the determination of specific surface area. The study investigated the influence of several experimental parameters on adsorption efficiency, such as adsorbent dosage, solution pH, contact time, initial pollutant concentration, and temperature.

The results show that calcined eggshell powder can remove up to 95% of Dianix Blue from synthetic solutions and more than 98% of pollutants (iron, organic matter, turbidity) present in real backwash water. The adsorption process is rapid, reaching equilibrium within 5 minutes, and follows pseudo-second-order kinetics. The adsorption mechanism is predominantly physical for the dye and chemical for the backwash water. The material proves effective, economical and regenerable, offering interesting potential for the treatment of contaminated water.

**Keywords:** Adsorption, backwash water, Dianix Blue, adsorption isotherms and kinetics