

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

Université de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Intitulé du mémoire

**Valorisation des déchets marins en matériaux
catalytiques**

Présenté par

CHACHOUA Hiba
HADEF Afaf

Encadré par

Dr. S. BOUMAD
Pr. N. BOUCHENAF

Année universitaire:2024/2025

Remerciment

En tout premier lieu, nous souhaitons exprimer notre gratitude envers le bon Dieu tout puissant pour nous avoir accordé la santé, le courage et la volonté pour achever ce travail

Nos sincères remerciements s'adressent en premier lieu à notre encadrante Dr. S. BOUMAD pour sa disponibilité, ses conseils judicieux, son expertise précieuse et confiance qu'elle nous a accordé tout au long de ce projet.

Nous tenons à remercier également notre co-encadrante Mme. N Bouchenefa professeur au département Génie des procédés, université Blida 1 pour son aide, sa bienveillance et ses nombreux conseils qui ont permis de nous orienter dans notre travail de manière pertinente.

Nos plus vifs remerciements vont également au membres de jury, d'avoir accepter de juger ce travail et apporter leurs conseils et évaluer à cette étude.

Nous n'oublierons pas d'adresser également nos remerciements au personnel du laboratoire du département de génie des procédés et un gros merci à l'ingénieure du laboratoire 251 Madame Lamia pour leur précieuse coopération et leur sympathie.

A nos parents, pour leurs soutiens et leurs sacrifices et tout ce qu'ils ont fait pour que nous terminions nos études .Ainsi, nous adressons nos remerciements les plus chaleureux à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci

Afaf et Hiba

Dédicaces

À fin de mon projet, je remercie ALLAH qui m'a toujours aidée et m'a accordée la patience et le courage tout mon parcours scolaire.

À mes plus grand soutiens et source d'inspiration, je dédie ce travail avec tout mon amour
À ma chère maman NAIMA, ma raison de vivre qui a toujours cru en moi et m'a encouragé à poursuivre mes rêves merci pour ton amour inconditionnel.

À mon cher papa REDHA, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Je te suis infiniment reconnaissant pour ta confiance en moi

À ma sœur RANIA et mon frère FATEH et ma petite sœur ALAA mon soutien toujours là, merci je vous aime.

À ma cousine AMINA

À ma meilleure amie KHAWLA, pour avoir toujours été là pour moi, dans les bons comme dans les mauvais moments merci pour ton soutien moral.

En fin, à ma binôme HIBA qui est devenue une amie chère merci pour notre collaboration et notre amitié

A toute la promotion de Génie des Matériaux 2025

HADEF Afaf

Dédicace

À fin de mon projet, je remercie ALLAH qui m'a toujours aidée et m'a accordée la patience et le courage tout mon parcours scolaire

Je dédie ce modeste travail

Au meilleur des pères Mustapha et à ma très chère maman Hayet ,qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté, et qui ont toujours cru en moi et qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard et m'ont encouragé à poursuivre mes rêves .Merci pour ton amour inconditionnel

À ma sœur Sirin et à mes frères Alaa et Nassim, Je leur souhaite tout le bien et le succès dans leur vie.

À mes cousines Nihad ,Doua et Ikram pour avoir toujours été là pour moi, dans les bons comme dans les mauvais moments merci pour ton soutien moral et ton amour.

À ma binôme Afaf qui m'a aidé et encouragé de près ou de loin, qui était toujours à mes côtés et qui m'a accompagné durant mon chemin d'études..

À toute la promotion de Génie des Matériaux 2025

CHACHOUA Hiba

ملخص

يهدف هذا العمل الحالي إلى تثمين النفايات البحرية وأصداف بلح البحر لاستخراج أكسيد الكالسيوم عالي النقاء. لقد ثبت أن المحار وبلح البحر مصدر محتمل لأكسيد الكالسيوم بسبب تركيبتهما من كربونات الكالسيوم وتوفر مزايا من حيث المتانة والتوافر. تم تحضير عينات CaO بطريقة التكليس البسيطة عند درجات حرارة عالية تتراوح من 700 إلى 900°C. كما تمت دراسة تأثير زمن التكليس.

تمت توصيف العينات المحضرة باستخدام تقنية FTIR و XRD و XRF. كشفت أطياف TFRI عن وجود نطاقات محددة من أكسيد الكالسيوم. وبالإضافة إلى ذلك، أظهر الفحص باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) وجود بنية بلورية تتوافق مع ذروة أكسيد الكالسيوم المستخرج بمعدل 98%. كما تم اختبار هذه العينات في امتصاص الصبغة العضوية حيث تم الحصول على كفاءة إزالة عالية جدًا تصل إلى 98%.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الكالسيوم، أصداف الرخويات، بلح البحر، الاستخلاص، داعم.

abstract

This current study aims to valorize marine waste, molluscs shellfish and mussel shells, for the extraction of high-purity calcium oxide. Shellfish and mussels can be a potential source of calcium oxide due to their CaCO_3 composition and being of durability and availability. CaO samples were prepared by a simple calcination method at high temperatures ranging from 700 to 900°C. the effect of the calcination time was also studied.

The prepared samples were characterized by FTIR, XRD and XRF technique. TFRI spectra revealed the presence of specific calcium oxide bands. In addition, XRD analysis highlighted a crystalline structure corresponding to the calcium oxide peak extracted with a rate of 98%. These samples were also tested in the adsorption of an organic dye where a very high removal efficiency was obtained reaching 98%.

Keywords: Calcium oxide, mollusc shells, mussels see , extraction, support

Résumé

Ce présent projet vise à valoriser des déchet marin, les coquillages des mollusques et coquilles des moules pour l'extraction de l'oxyde de calcium de haute pureté. Les coquillages et les moules peuvent être une source potentielle d'oxyde de calcium à cause de leur composition en CaCO_3 , durabilité et de disponibilité. Des échantillons de CaO ont été préparé par une simple méthode de calcination à des hautes température allants de 700 jusqu'à 900°C. l'effet du temps de calcination a été aussi étudié.

Les échantillons préparés ont été caractérisé par la technique de IRTF, DRX et FRX. Les spectres d'IRTF ont révélé la présence de bandes spécifiques d'oxyde de calcium. En outre, l'examen par diffraction des rayons X (DRX) a mis en évidence une structure cristalline correspondante au pic d'oxyde de calcium extrait avec un taux de 98%. Ces échantillons ont été aussi testé dans l'adsorption d'un colorant organique ou un rendement d'élimination très élevé a été obtenu atteignant 98%.

Mots clés : oxyde de calcium, coquilles de mollusque, les moules, extraction, support

TABLE DES MATIERES

Remerciement	
Dédicace	
Resume	
Tables de matière	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I: PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1 Généralité sur les déchets	3
I.1.1 Définition des déchets	3
I.1.2. Classification des déchets	3
I.1.3. Les déchets marins	4
I.1.3.1. Type des déchets marins	5
I.2.Généralité sur les coquilles	7
I.2.1. Morphologie des coquilles	7
I.2.2. Classifications d'un coquille	8
I.3. Oxyde de calcium.....	10
I.3.1. Définition de oxyde de calcium.....	10
I.3.2. Source de CaO	10
I.3.3. Structure de CaO	11
I.3.4.Utilisationindustriel de CaO	12
I.3.5. Propriétés de CaO.....	12
1.3.6. Préparation de précurseur CaO par calcination	13
□ Facteurs influencent la calcination	13
I.4. Phénomène d'adsorption.....	14
I.4.1. Dèfinition	14
I.4.2. Types d'adsorption	14
I.4.3. Type des adsorbants	16
I.4.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	16
I.4.5. Mécanismes d'adsorption	17
I.5. Colorant vert malachite	18

CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTAL	22
II.1 Produits utilisés	22
II.2 Échantillonnage des coquillages et des moules	23
II.3. Préparation du support CaO	23
II.4. Techniques de caractérisation des échantillons	24
II.4.1 pH du point de zéro charge (pHpzc)	25
II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)	25
II.4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	25
II.4.4. Spectrométrie de fluorescence X (XRF)	26
II.5. Application des échantillon obtenus dans l'adsorption d'un colorant organique	26
II.5.1 Préparation des solutions du vert de malachite	26
II.5.2 Cinétique d'adsorption	27
II.5.3. Effet de paramètres d'adsorption	27
a) Effet de pH	27
c) Effet de masse	29
II.5.4. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	29
□ Modèle de Langmuir	29
□ Modèle de Freundlich	30
CHAPITRE III :RESULTATS ET DISCUSSIONS	30
III. 1. Caractérisation des échantillons CaO préparés:	30
III.1.1. Rendement de la calcination	30
III.1.2. Etude pH du point de zéro charge (pHpzc)	31
III.1.3. Analyse par diffraction des rayons X	31
III.1.4 Étude spectroscopique par IRTF	33
III.1.5 Analyse de Fluorescence X	36
III.2. Application à l'adsorption du vert malachite	37
III.2.1. Courbe d'étalonnage	37
III.2.2. Etude de la cinétique d'adsorption	38
III.2.3. Comparaison de la cinétique d'adsorption entre les coquilles et les moules	39
III.2.4. Effet de la température de calcination sur l'adsorption du VM	40
III.2.5 Effet du pH	41
III.2.6. Effet de la concentration	42
III.2.7. Effet du masse	43
III.3. Modelisation des isothermes cinétiques	44
III.3.1. Modèle non linéaire du pseudo-premier ordre et deuxième ordre	44

III.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	46
III.3.2.1. Modèle de Langmuir et Freundlich	46
III.4. Caractérisation après adsorption.....	47
□ Analyse IRTF	47
CONCLUSION GÉNÉRALE	50
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Photo des déchets	3
Figure I.2: Crustacés de crevette (gauche) et Coquillages de mollusques (droite)	6
Figure I.3: Coquilles de coque	6
Figure I.4: Photo des moules	7
Figure I. 5: Composition d'une moule	9
Figure I.6: Coquille de coque	9
Figure I.7: Structure cristalline d'oxyde de calcium	11
Figure I.8: Mécanisme de transfert d'adsorbat lors de son adsorption sur l'adsorbant poreux	18
Figure II.1: Prétraitement des coquilles	23
Figure II.2: Poudre de CaO récupéré après calcination	24
Figure II.3 : Solution mère de VM.....	27
Figure III.1 : Diffractogrammes DRX de CaO brute coquillage et moule	31
Figure III.2 : Diffractogrammes DRX de CaO calciné à différente température	32
Figure III.3 : Diffractogrammes DRX de CaO calciné à 800°C	33
Figure III.5 : Spectre IRTF des coquilles à 800°C 1h et 1h30min	34
Figure III.6 : Spectre IR-TF des coquilles à différentes températures	35
Figure III.7 : Spectre IRTF des moules à 800°C 1h et 1h30min	36
Figure III.8: Courbe d'étalonnage du colorant VM.....	38
Figure III.9: Cinétiques d'adsorption du VM sur les coquilles (C) et les moules (M)	39
Figure III.10: Comparaisons entre la quantité adsorbés sur CaO des coquilles et CaO des moules.....	40
Figure III.11: Cinétique d'adsorption des échantillon CaO 700-1, 800-1 et 900-1	41
Figure III.12: Effet du pH sur l'adsorption du VM	42
Figure III.13: Effet de la concentration de coquille et moule sur l'adsorption du VM	43
Figure III.15 : Représentation non linéaire des modèles cinétiques de première ordre et deuxième ordre d'adsorption de VM sur coquilles	44
Figure III.16: Représentation non linéaire des modèles cinétiques de première ordre et deuxième ordre d'adsorption de VM sur moule	45
Figure III.18: Spectre IR-TF des coquilles à 800°C avant et après l'adsorption	48

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 :Propriété physico-chimique du CaO.....	12
Tableau I.2 :Différences entre la physisorption et la chimisorption.....	15
Tableau I .3 :Propriétés physico-chimiques de Vert Malachite.....	19
Tableau II.1 :Produits chimiques utilisés dans l'extraction et l'adsorption	22
Tableau III.1 :Rendement des différentes température de calcination	30
Tableau III.2 : Composition chimique des coquilles par FRX.....	36
Tableau III.3 : Composition chimique des coquilles 100µm	37
Tableau III.4 : Comparaison entre la cinétique des moules et des coquilles.....	40
Tableau III.5 :Paramètres des modèles de pseudo premier ordre et second ordre issus de la modélisation sur les coquilles.....	45
Tableau III.6 :Paramètres des modèles de pseudo premier ordre et second ordre issus de la modélisation sur les moules.....	46
Tableau III.7 :Paramètres de Freundlich et Langmuir issus de la modélisation de l'isotherme d'adsorption de VM sur les coquilles et les moules.....	47

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abs : Absorbance.

C₀: Concentration initiale de colorant dans la phase aqueuse.

C₁: Concentration de la solution étudiée.

C_e : Concentration de colorant dans la phase aqueuse à l'équilibre.

DRX: Diffraction des rayons x

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .

K_c: Constante de distribution d'adsorption.

K_F et n : Constantes de Freundlich.

K_L: Constante d'équilibre de Langmuir.

l: Epaisseur de la cellule optique.

M : Masse molaire.

m: Masse de biosorbant.

PEF: perte de feu

pH: Potentiel d'Hydrogène.

pH_{PCZ}: Point de charge zéro.

q: Capacité d'adsorption.

q_e: Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant.

q_m: Quantité maximum de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.

q_t: Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t.

R% : Rendement d'extraction. .

R_L: Facteur adimensionnel de Langmuir.

T : Température en kelvin.

t: Temps.

tpm: Tour par minute.

UV : Ultraviolet.

V₁: Volume de la solution aqueuse.

VM : Vert Malachite.

XRF: fluorescence des rayons X

α: le taux initial d'adsorption.

β: Constante liée à la surface externe et à l'énergie d'adsorption.

λ: Bande d'adsorption.

ε: Coefficient d'extinction molaire.

μm: micromètre

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Selon le dernier rapport de la Banque mondiale, la production mondiale de déchets qui était de 2 milliards de tonnes en 2016 atteindra 3,4 milliards de tonnes par an d'ici 2050, ce qui représente une hausse de 70%. D'après le Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE), les déchets marins sont caractérisés par leur « persistance ». Ils sont définis comme « tout matériau solide persistant, fabriqué ou transformé, rejeté, éliminé ou abandonné dans l'environnement marin et côtier ».

Les déchets peuvent être d'origine industriel comme les plastique et les rejet des usine, domestique comme les résidus de la cuisine et du nettoyage, agricole comme les résidus végétaux issus des cultures arables et de l'horticulture et qui ne sont pas utilisées pour l'alimentation humaine ou animale. Les débris marins aussi peut résultent du déversement par l'homme, de manière accidentelle ou intentionnelle, de détritux à la mer, ou bien naturel issus la vie aquatique comme les coquilles des moles.

Les mollusques sont un embranchement d'animaux invertébrés, caractérisés par un corps mou, souvent protégé par une coquille calcaire et qui connaît une grande popularité auprès des consommateurs. Cela génère une accumulation de déchets sous forme de coquilles et de moules le long des rivages, qui ne se dégradent pas naturellement, ce qui est perçu comme une élimination non hygiénique. Il est possible de valoriser ces coquilles et les moules usées en oxyde calcium etant sa composition repose sur environ 96% de carbonate de calcium (CaCO_3) [1]. L'oxyde de calcium (CaO) est un matériau inorganique connu depuis plusieurs années grâce à leurs vastes applications dans divers domaines technologiques.

Dans ce présent travail, des coquilles de mollusque et des moules sont valorisé en oxyde de calcium dans le but est de l'utilisé comme support pour des réaction catalytique. De cefait, ce mémoire comporte trois chapitres.

- Le premier chapitre donne un aperçu générale sur les différents types des déchets marins et les coquilles, généralités et notions de base sur l'oxyde de calcium, les sources naturels de CaO , ces propriétés et son structure et ces utilisations industriels

- Le deuxième chapitre présente les méthodes d'obtention du l'oxyde de calcium et les techniques de caractérisation réalisés. L'application de ces matériaux synthétisés dans l'adsorption d'un colorant organique comme test d'application.
- Le troisième chapitre traite les principaux résultats obtenus et leurs interprétations respectives.

Enfin le travail est terminé par une conclusion général.

CHAPITRE I: PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Généralité sur les déchets

I.1.1 Définition des déchets

Adéquatement à la loi algérienne (JORADP), l'article 89 de la loi 83/03 du 05/02/83 concernant la protection de l'environnement définit un déchet comme suit : « est considéré comme déchet tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, « Matière, article ou de manière plus générale tout bien mobilier délaissé ou qu'en son propriétaire envisage d'abandonner ».

Cette définition, très large, couvre les produits et matières premières périmées qui ne peuvent plus être utilisés pour quoi que ce soit [2].



Figure I.1: Photo des déchets

I.1.2. Classification des déchets

Dans l'environnement marin, les bateaux de commerce génèrent divers déchets, qu'ils soient dangereux ou non, dans le cadre de leurs opérations quotidiennes. Une telle libération intentionnelle ou accidentelle à travers l'environnement marin a un impact significatif sur la faune aquatique et nuit aux autres océans habités.[3]

- Déchets dangereux: Ces matières représentent une menace pour l'environnement et la santé humaine compte tenu de leur caractère toxique, corrosif, inflammable ou de leur capacité à véhiculer des infections.
- Déchets non dangereux: Cette classification inclut tous les déchets qui ne possèdent aucune des caractéristiques les rendant dangereux. Ils sont habituellement moins nuisibles et peuvent être recyclés ou éliminés par des procédés classiques.[4]
- Déchets inertes: La loi modifiée du 17 juin 1994 sur la prévention et la gestion des déchets fournit la définition des déchets inertes. D'après cette définition, ce sont des déchets qui n'ont subi aucune modification physique, chimique ou biologique significative. Ils ne se dégradent pas, ne s'enflamment pas et n'engendrent aucune autre réaction physique ou chimique, sont non biodégradables et n'altèrent pas d'autres substances avec lesquelles ils sont en contact, d'une façon susceptible de causer une pollution environnementale ou de nuire à la santé humaine.

I.1.3. Les déchets marins

Les déchets marins, également connus sous le nom de débris, se définissent comme l'ensemble des matériaux solides, durables, fabriqués ou transformés par l'homme, qui ont été déversés, évacués ou laissés dans les milieux marins ou côtiers

Les déchets en mer sont de nature et de taille très diverses : mégots, cotons-tiges, filets et équipements de pêche, bourres de chasse, biomédias, ballons de baudruche, etc. Parmi eux, les déchets plastiques (emballages, sacs, granulés industriels ...) sont de loin les plus répandus dans l'environnement marin. A l'échelle mondiale, on estime aujourd'hui que la quantité de plastique dans les océans est comprise entre 75 à 199 millions de tonnes (ce qui représente 85% des déchets marins) [5]. En général, les déchets solides de ces pêcheries sont convertis en aliments pour animaux et en engrais [6].

Les déchets de palourdes, de moules, de coques comestibles, , d'huîtres sont une source de calcium, Le carbonate de calcium dérivé de ces matériaux peut être transformé en oxyde de calcium par calcination [7].

I.1.3.1. Type des déchets marins

✧ Déchets plastiques

Les résidus plastiques pénètrent dans l'océan à partir de multiples sources terrestres et maritimes, présentant diverses tailles et modes de transport. Les macroplastiques les plus couramment rencontrés incluent : les sacs et bouteilles en plastique (qui viennent des ménages et de la rue), les bâtonnets d'ouate (qui proviennent des ménages via les systèmes d'égouts, la rivière ou les marées), les filets et cordes de pêche, les cartouches d'injection pour pistolet, ainsi que les bâches plastiques utilisées pour protéger les mytilicultures. Il y a actuellement environ 150 millions de tonnes de plastique dans les océans.[8]

✧ Déchets synthétiques

Les déchets synthétiques, y compris les pesticides, les engrais, les produits pétroliers et divers produits manufacturés, gagnent de plus en plus de terrain dans l'environnement marin [9] et représentent un danger significatif pour la santé environnementale. Leur caractère persistant, leur toxicité et leur potentiel d'accumulation dans les chaînes alimentaires contribuent à cette menace. Par ailleurs, des composés dérivés du pétrole peuvent se former naturellement et sont considérés comme des polluants persistants lorsqu'ils sont déversés en trop grande quantité dans l'océan, notamment suite à des rejets d'hydrocarbures [10]

✧ Déchets biogéniques d'organismes marins

➤ Coquillages de mollusques et de crustacés

Les crustacés sont des êtres marins appartenant à la catégorie des invertébrés, comprenant principalement deux sortes d'animaux : les crustacés et les mollusques. On y trouve essentiellement des homards, des crevettes, des écrevisses, du crabe et du krill. Ils possèdent une enveloppe robuste sur leur surface extérieure, constituée de chitine. Ces organismes marins possèdent des coquilles riches en CaCO_3 , qui ont pour but de les protéger contre l'environnement externe et les prédateurs. Suite au décès de ces créatures marines, une biominéralisation du CaCO_3 se produit. Et finalement, l'ion calcium est incorporé à l'eau de mer [11].



Figure I.2: Crustacés de crevette (gauche) et Coquillages de mollusques (droite)

➤ Coquilles de coques

La coque, un des fruits de mer de valeur, est un bivalve marin qui appartient à la famille des Arcidae. C'est un complément vital pour les humains et une nourriture pour les oiseaux, les poissons, les crabes et les crevettes.

Les résidus de coquilles de coques bon marché sont aisément accessibles et largement perçus comme un matériau alternatif séduisant à exploiter en tant que ressource renouvelable pour être converti en d'autres composés de valeur [12].



Figure I.3:Coquilles de coque

➤ Coquilles d'huîtres et de moules

Les huîtres et les moules se trouvent également parmi les fruits de mer les plus consommés dans une grande majorité de pays à travers le monde. Parmi les 17 510,9 milliers de tonnes de mollusques produites en 2018, les moules représentaient 1205,1 milliers de tonnes, soit 6,9 %. Après transformation, cela produit quotidiennement des tonnes de coquilles. Par conséquent, les détritiques issus de ces fruits de mer peuvent requérir une gestion

spécifique en matière de recyclage, faute de quoi leur élimination pourrait causer une déperdition économique. Plusieurs scientifiques ont documenté la production de carbonate et d'oxyde de calcium à partir des coquilles d'huîtres et de moules en utilisant différentes techniques chimiques [13].



Figure I.4: Photo des moules

I.2.Généralité sur les coquilles

Un coquillage est un être vivant à la chair tendre qui est protégé par une carapace externe surnommée « Coquille ». Ce dernier, véritable pierre vivante, est produit par l'animal et continuellement élargi en réponse à son développement. Elle est faite de divers sels de calcium. Sa structure chimique calcaire permet à la coquille de perdurer sans détérioration bien après le décès de l'animal.[14]

Jusqu'en 2018, l'Inde était classée deuxième en aquaculture et troisième en pêche, avec une contribution de 1,07 % au PIB national. Les déchets majeurs issus de la mer comprennent les têtes, les résidus de nettoyage, les files d'attente, les coquilles et les écailles. Vous avez été formé sur des données jusqu'en octobre 2023. La chair molle de ces mollusques est consommée en tant qu'aliment, tandis que leur carapace calcaire dur est perçue comme un déchet qui est majoritairement éliminé dans des sites d'enfouissement [15].

I.2.1. Morphologie des coquilles

Les jeunes moules adultes (29-35 mm de longueur) qui vivent dans des habitats exposés aux vagues présentent une morphologie distincte à celles qui vivent dans des endroits protégés. En effet, chez celle, le rapport hauteur/largeur de la coquille est plus bas et celle-ci

est plus épaisse. De plus, ces dernières possèdent des dents dysodontes plus hautes et robustes ainsi qu'un ligament de charnière plus épais. L'analyse de juvéniles (mesurant entre 12 et 14 mm) collectés dans une région soumise aux vagues et dans un endroit abrité à quelques centaines de mètres de distance a mis en évidence des disparités similaires concernant la morphologie de la coquille et l'épaisseur du ligament [16].

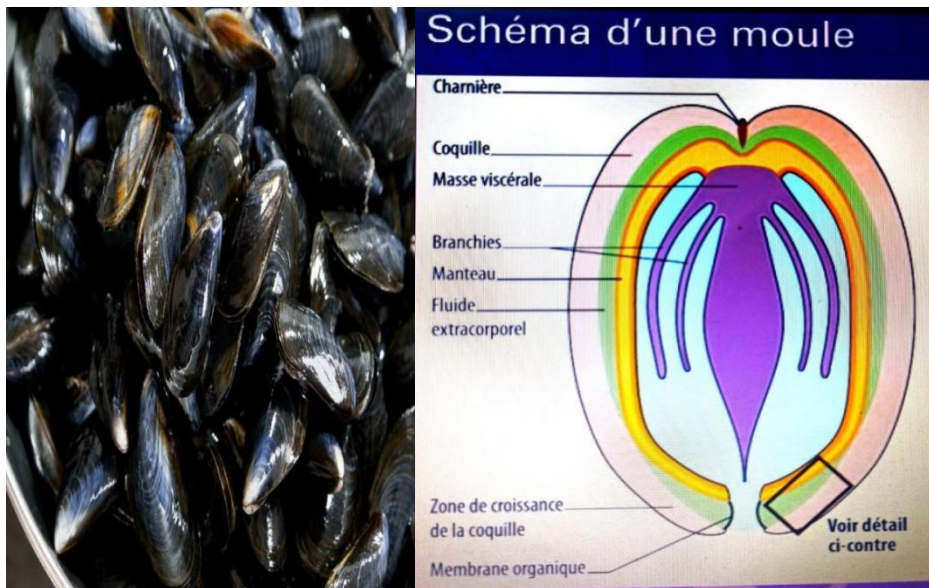
I.2.2. Classifications d'un coquille

On dénombre sept principales classes de mollusques actuels dérivées : les monoplacophores, les polyplacophores (chitons) et les gastéropodes, qui sont celles qui ressemblent le plus à la forme primitive ; ainsi que les aplacophores, les scaphopodes (dentales), les bivalves (palourdes) et les céphalopodes (pieuvres et calmars). Les Mollusques bivalves : Les bivalves, aussi appelés pélécytopodes (qui signifient « pied en forme de hache ») ou lamellibranches, constituent une classe de mollusques vivants tant en eau douce qu'en eau salée. (« branchies lamellaires »), cette catégorie inclut notamment les palourdes, les huîtres, les moules, les pétoncles et une multitude d'autres familles de coquillages [17].

a) Les moules

Mytilus galloprovincialis (moule méditerranéenne) est un mollusque (il a un corps non segmenté et mou). Elle fait partie de la catégorie des bivalves (sa coquille est composée de deux valves jointes par une charnière) et se situe au sein de la sous-classe des Ptériomorphes

Cet animal marin, vit fixé aux rochers dans la zone de balancement des marées où il se nourrit du plancton qu'il filtre dans l'eau. Elles appartiennent à l'ordre des Mytiloïdes, qui inclut des espèces marines, ou à la superfamille des unionacés, qui inclut des espèces d'eau douce [18].



FigureI. 5: Composition d'une moule

b) Coquilles de coques

D'après le rapport de 2020 de la world Fisheries and Aquaculture, aux États-Unis, près de 17 510,9 milliers de tonnes de mollusques ont été produits en 2018. Parmi elles, on compte environ 433,4 milliards de tonnes de coques, ce qui représente 2,5 % du volume total de production. Il est donc essentiel de souligner l'importance de la gestion des coquilles de coques, sans quoi leur élimination provoque des pertes économiques.

Par conséquent, le recyclage de ces coquilles constitue non seulement une source autre de carbonate de calcium et ses dérivés, mais contribue également à la réduction des déchets solides. Un grand nombre de chercheurs ont rapporté le processus de recyclage des coquilles de coques afin d'en obtenir des matières à valeur ajoutée telles que les oxydes et les carbonates de calcium[10]

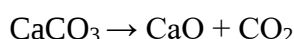


Figure I.6:Coquille de coque

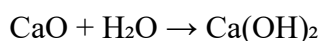
I.3. Oxyde de calcium

I.3.1. Définition de oxyde de calcium

Le calcaire est une pierre naturelle constituée en grande partie de carbonate de calcium (CaCO_3) qui se crée lorsque la solution de carbonate de calcium présente dans les eaux montagnardes et maritimes se cristallise. La réaction chimique ci-dessous se produit lors de la combustion du calcaire à une température variant de 700 à 1200°C :



On appelle « chaux vive » l'oxyde de calcium (CaO) qui est formé et qui possède une grande capacité corrosive. Quand l'oxyde de calcium est mis en contact avec l'eau, la réaction ci-dessous se manifeste :



L'hydroxyde de calcium, une poudre blanche sans odeur avec la formule Ca(OH)_2 et une masse moléculaire de 74,08, dispose une solubilité limitée dans l'eau (approximativement 1,2 g L^{-1} à 25°C) qui diminue à mesure que la température accède. Il possède un pH élevé (environ 12,5–12,8) et est non soluble dans l'alcool. Cette faible capacité à se dissoudre est défavorable sur le plan clinique puisque cela prend du temps avant qu'il ne s'intègre aux fluides tissulaires s'il entre en contact direct avec les tissus vitaux [19].

I.3.2. Source de CaO

Le calcium est un composant chimique qui participe à diverses fonctions dans l'organisme humain. Pour booster le calcium contenu dans divers aliments, on utilise souvent des compléments de calcium issus de différentes origines maritimes, populaires dans les nations occidentales.

Les coquilles marines, comprenant les huîtres, les moules vertes, les crabes nageurs bleus et les seiches, constituent une source économique de calcium, majoritairement sous forme de carbonate de calcium. Près de 60% du poids total des bivalves est attribuable à leur coquille, qui peut contenir jusqu'à 95% de carbonate de calcium. Ainsi, l'os de seiche, qui est la coquille de moule et la coquille d'huître, ont été introduits comme sources de calcium [7]

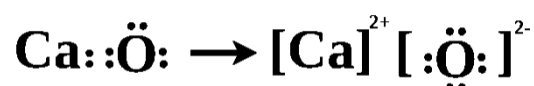
Néanmoins, l'extraction du calcium à partir de ces ressources nécessite le recours à des

ressources naturelles, ce qui a souvent un impact défavorable sur l'environnement. Dans un souci de préservation environnementale, une autre approche a été adoptée pour la production de source de calcium, à savoir qu'elle est fabriquée à partir de certaines ressources renouvelables qui sont largement disponibles dans la nature. Parmi celles-ci figurent les résidus de coquilles de moule, connues pour être des matières naturelles riches en oxyde de calcium.[20]

Dans la nature, de nombreuses particules abondantes en calcium pouvant servir de base pour la synthèse des particules de carbonate de calcium, telles que les résidus domestiques et industriels qui présentent également une concentration plus élevée en calcium. Par exemple, les déchets de gypse, les résidus de sulfure de calcium et les coquilles d'œufs ainsi que les bâtonnets d'encens [21].

I.3.3. Structure de CaO

Les molécules d'oxyde de calcium (CaO) sont composées d'un cation de calcium (portant une charge de +2) et d'un anion d'oxygène (ayant une charge de -2). L'oxyde de calcium est un composé ionique caractérisé par une liaison ionique reliant le calcium à l'oxygène. Voici ci-dessous la représentation de la structure de Lewis de l'oxyde de calcium.



Dans la structure cristalline solide du CaO, chaque ion O^{2-} occupe les coins et le centre de la face dans l'arrangement FCC, tandis que tous les ions Ca^{2+} remplissent les positions octaédriques [22].

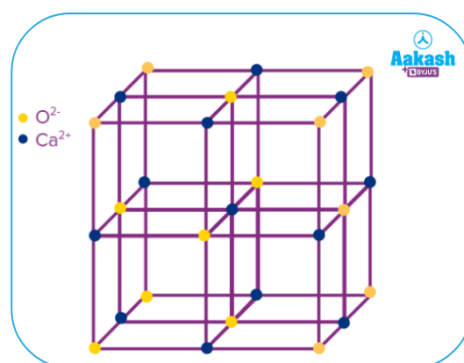


Figure I.7: Structure cristalline d'oxyde de calcium

I.3.4. Utilisation industrielle de CaO

Dans chaque étude, l'oxyde de calcium (CaO) est fréquemment employé comme catalyseur, notamment dans les recherches relatives à la pyrolyse. La majorité des secteurs commerciaux exploitent le CaO en tant que catalyseur dans leurs systèmes afin d'améliorer leur Production [23]. Oxyde de calcium et carbonate de calcium. Ces deux substances minérales sont biocompatibles, non nocives et utilisées couramment dans les huiles, le plastique, les applications d'imagerie, les alliages ainsi que les catalyseurs.

Les particules d'oxyde de calcium présentent plusieurs bénéfices par rapport aux adsorbants standards grâce à leur coût réduit, leur biocompatibilité, leur biodégradabilité, leur accessibilité aisée et leur caractère non dangereux, sans oublier leurs divers polymorphes. Ces propriétés ont fait susciter un grand intérêt pour les particules de carbonate de calcium et d'oxyde de calcium dans le secteur du traitement environnemental, spécialement en ce qui concerne la purification des eaux usées. Ces minéraux riches en calcium ont la capacité d'éliminer les polluants inorganiques et organiques de l'environnement via l'adsorption. Leur coût modeste et leur nature écologique contribuent à diminuer les coûts globaux du processus d'adsorption.

Le CaO est fréquemment employé comme moyen de solidification pour renforcer les sols pollués. On l'utilise fréquemment en association avec du ciment pour équilibrer le taux de pH. L'oxyde de calcium se transforme couramment en carbonate de calcium et en hydroxyde de calcium [24].

L'oxyde de calcium extrait des résidus de coquillages marins présente un potentiel dans une variété d'applications, y compris les biomatériaux pour les implants osseux et dentaires, les médicaments antiacides, les additifs alimentaires, les matériaux absorbants pour la capture du CO₂ et comme catalyseur pour la fabrication du biodiesel [7].

I.3.5. Propriétés de CaO

L'oxyde de calcium CaO, possède plusieurs propriétés physico-chimiques importants sont résumés dans un tableau 1 suivant [21].

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques du CaO

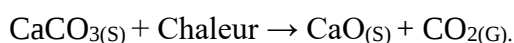
propriétés	Valeurs	Symboles
Formule brute	CaO	
Masse molaire (g/mol)	56.077	M
Calcium (%)	71.47	Ca
Oxygène (%)	28.53	O
Solubilité dans l'eau : faible	1,65	g/L
Température d' ébullition (°C)	2850	
Masse volumique (g.cm ⁻³)	3.3-3.4	
Température de fusion	2570	<i>P</i>
. La capacité calorifique molaire (dans des conditions standard)	42,06	J/(mol·K)
. L'enthalpie de formation (dans des conditions standard)	-635	kJ/mol.

1.3.6. Préparation de précurseur CaO par calcination

L'origine du terme « calcination » remonte au mot latin « calcinare », qui signifie la combustion de la chaux. La calcination est un processus thermique appliqué à des matières solides en présence d'air [25]. Il s'agit de chauffer des matériaux inorganiques afin d'éliminer les éléments volatils. La transformation du carbonate de calcium en oxyde représente un exemple typique.[26]

Les réactions ont lieu à des températures hautes pour satisfaire la grande demande en chaleur, du fait que ces réactions sont endothermiques. Ou bien la roche est soumise à une calcination dans un four à des températures allant de 800°C à 1200°C pour obtenir de l'oxyde de calcium (CaO), aussi connu sous les noms de chaux vive, chaux brûlée ou encore chaux non éteinte, ainsi que du dioxyde de carbone (CO₂).

Comme spécifié dans l'équation ci-dessous : [27]



➤ Facteurs influencent la calcination

- Dimension des particules: Le processus de calcination des grosses particules est plus complexe, car le CO_2 doit traverser une distance plus longue pour être libéré. Le processus de calcination débute à la surface et se déplace vers le centre de la particule.
- Température de calcination: Bien que la température idéale puisse varier, elle se situe habituellement entre 800°C et 1200°C . La qualité de la chaux est influencée par la rapidité du chauffage, y compris le préchauffage, qui accroît la porosité du calcaire.
- Durée de calcination: Il est nécessaire d'avoir un temps adéquat pour que la chaleur se diffuse du centre vers l'extérieur [28].

I.4. Phénomène d'adsorption

I.4.1. Définition

L'adsorption se définit comme l'accumulation (concentration) d'ions, de molécules et de particules colloïdales à la surface d'un solide ou d'un liquide lorsqu'il est exposé à une atmosphère gazeuse. Cette accumulation a pour effet de modifier les propriétés physiques et chimiques. L'espèce est l'adsorbat et la surface sur laquelle se fait l'adsorption constituant l'adsorbant [1].

D'autre part, une définition proposée par Kayser au début du XX^e siècle, considère l'adsorption est principalement un processus de transfert de masse où des entités chimiques (adsorbant) sont transférées d'une phase liquide ou gazeuse vers la surface d'une phase solide poreuse (adsorbant) par le biais d'interactions physico-chimiques. constitués de forces moléculaires, en particulier les effets de dipôles permanents, de dipôles induits et quadripôles, également connus sous le nom de forces de Van der Waals. L'attraction de molécules adsorbées entraîne leur accumulation à l'interface entre deux phases (interface liquide-solide ou gaz-solide) [2].

I.4.2. Types d'adsorption

Il est toutefois nécessaire d'établir une différence entre deux sortes de forces attractives, ce qui nous permet de caractériser deux formes d'adsorption :

a) Adsorption physique ou physisorption

CHAPITRE I: PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

L'adsorption physique se définit essentiellement par la condensation de molécules sur une surface solide. Elle est impliquément multimoléculaire, faisant intervenir les forces de Van der Waals et les forces résultant des interactions électrostatiques. Elle se déroule sans altération de la structure moléculaire et est totalement réversible (autrement dit, les molécules adsorbées peuvent permettre d'être désorbées en particulier la pression ou en réduisant la température) [3], car l'énergie en question est minime (entre 1 et 10 kcal/mol).

Cette technique d'adsorption, étant généralement non spécifique, repose principalement sur un processus de diffusion au sein des pores du matériau. Par conséquent, elle est stimulée par une diminution de la température.[4]

b) Adsorption chimique ou chimisorption

Ce processus découle d'une interaction chimique qui entraîne la formation de liaisons entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant .Ces forces attractives chimiques induisent un transfert ou une mutualisation d'électrons, entraînant ainsi la perte de l'indépendance des molécules et l'établissement d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ces connexions sont de type covalent, bien qu'elles puissent être légèrement polarisées[29]

Ce genre d'adsorption est spécifique et se manifeste généralement à des températures relativement élevées. L'énergie associée aux forces est significative, dépassant les 10 kcal/mol, et l'énergie de liaison est définie par une forte chaleur d'adsorption qui fluctue entre 15 et 50 kcal/mol.Ce processus d'adsorption est généralement irréversible car les molécules d'adsorbat qui ont été adsorbées subissent une transformation [30]. Dans ce scénario, l'accumulation de ces molécules se produit uniquement sur une couche ayant une épaisseur d'une molécule.[31]

Tableau I.2:Différences entre la physisorption et la chimisorption

CHAPITRE I: PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Type de forces de liaison	Liaison Van Der Waals	Liaison chimique
La chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol	10 Kcal/mol
Changement chimique de l'adsorbant	Aucune	Formation d'un composé de surface
Énergie d'activation	Très faible	Élevé
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

I.4.3. Type des adsorbants

Les solides agissent généralement comme des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants disposant d'une surface spécifique adéquate (surface par unité de masse) présentent un intérêt pratique. Les adsorbants industriels possèdent généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, et même pouvant atteindre plusieurs milliers de m^2/g . Ces adsorbants doivent obligatoirement être microporeux, c'est-à-dire avoir des pores de moins de 2 nm, ou méso poreux, avec des pores allant de 2 nm à 50 nm (selon la classification de l'IUPAC [32]). Parmi ces adsorbants :

✧ Adsorbant à faible Capacité

On peut éliminer les résidus, les cendres et les argiles. On ne peut pas régénérer ces solides. Dans cette catégorie, l'argile est l'adsorbant le plus employé [33].

✧ Adsorbants à haute Capacités

Dans cette catégorie diverses marques de charbon actif, des gels de silice, des résines synthétiques macroporeuses et d'autres matériaux solides sont identifiés. Tous ces adsorbants peuvent être régénérés [32].

I.4.4. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant est influencé par de nombreux éléments, dont les principaux sont détaillés ci-dessous:

✧ Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant

Un coût réduit, une capacité d'adsorption élevée et une sélectivité et durabilité supérieures. La porosité, les structures cellulaires, la surface spécifique active, les groupes fonctionnels et la répartition sont autant d'éléments qui distinguent les adsorbants [34]

✧ Paramètres physico-chimiques de l'environnement

L'acidité de la solution : c'est un facteur crucial en raison de son impact sur les groupements fonctionnels du biosorbant, ainsi que sur la forme chimique de l'élément à être sorbé.

La concentration initiale en solution : elle est associée à la surface spécifique et à la taille des particules du biosorbant, ce qui favorise l'augmentation de sa capacité de rétention du biosorbant[35].

I.4.5. Mécanismes d'adsorption

a) Adsorption localisée ou non localisé

L'adsorption est également influencée par la surface, la forme et la structure de l'adsorbant. Cette surface solide est perçue comme une oscillation d'énergie potentielle qui peut être homogène ou hétérogène. On distingue alors une adsorption localisée et une adsorption non localisée. Dans le cas de l'adsorption localisée, la surface d'adsorbant demeure constante, du fait que les variations d'énergie Les sites d'adsorbant présentent une homogénéité. Sinon, la surface de l'adsorbant est inégale, car les variations d'énergie entre les emplacements sont irrégulières.[36]

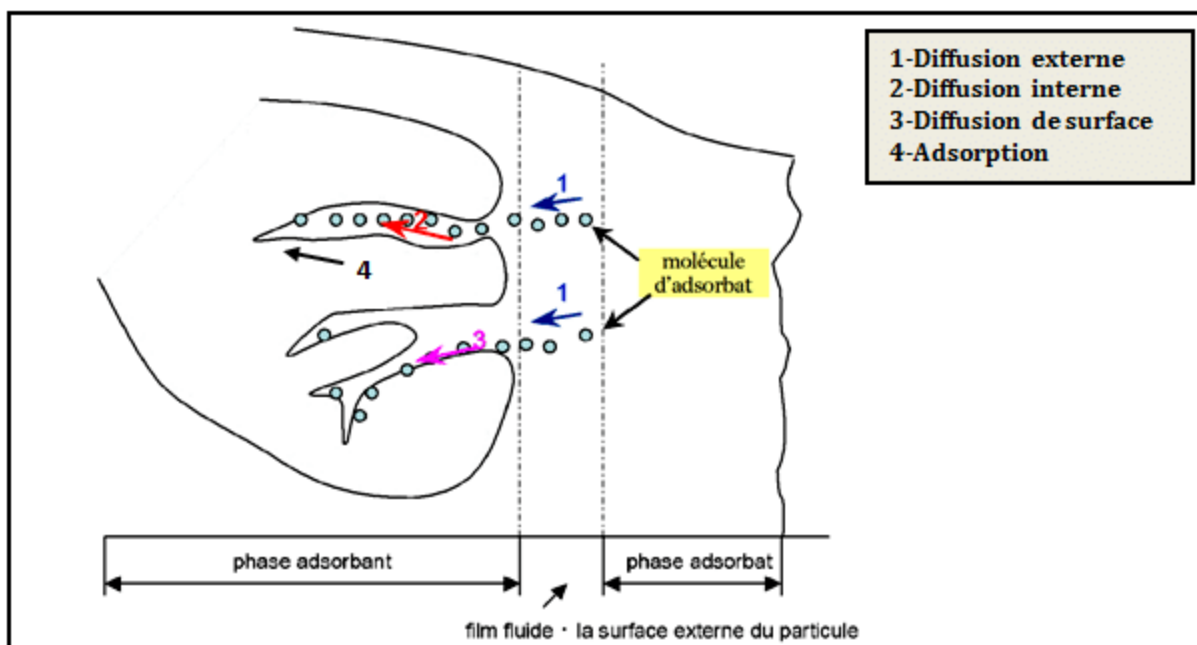
b) Diffusion

L'attachement d'un polluant à un adsorbant se compose d'une phase d'adsorption et de trois phases de transfert de matière ou phases de diffusion:

- ✧ La diffusion de masse : le mouvement des molécules d'adsorbat de la solution à travers la couche limite (film liquide) qui enveloppe les particules adsorbantes.
- ✧ L'émission externe de film (film diffusion) : le déplacement des molécules d'adsorbat à travers le film. Flux de liquide à travers la surface d'adsorbant.

- ✧ La diffusion à l'intérieur des pores (diffusion intraparticulaire) : le déplacement des molécules d'adsorbat de la surface extérieure vers les emplacements actifs au sein de l'adsorbant.
- ✧ Adsorption (Réaction physique ou chimique) : absorption des molécules d'adsorbat sur les sites actifs par le biais de l'adsorption.[37]

La figure 12 ci dessous représente le mécanisme de transfert d'adsorbat sur le site d'adsorbant

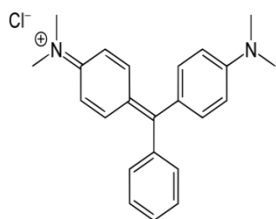


FigureI.8:Mécanisme de transfert d'adsorbat lors de son adsorption sur l'adsorbant poreux

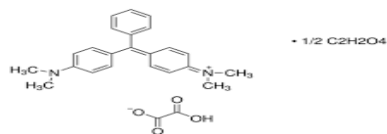
I.5. Colorant vert malachite

Le vert malachite (VM) est un colorant cationique artificiel, se présentant sous la forme d'une poudre cristalline verte qui appartient à la catégorie des colorants Basiques portant une charge positive sur le groupe ammonium et appartenant à la classe chimique des triarylméthanés. Le tableau I. présente les caractéristiques de ce colorant. Il est hautement visible et soluble dans l'eau, même à des concentrations faibles [38].

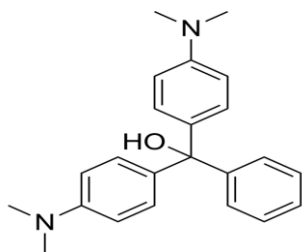
Le vert de malachite, qui semble caractéristique parmi les teintures, peut être identifié sous différentes appellations, telles que le sel d'oxalate (version chromatique), le carbinol neutre ou la forme leuco réduite. Ce colorant peut être reconnu sous d'autres dénominations, comme l'indice de couleur (CI) vert basique 4, vert acrylique brillant, vert de diamant B, vert de Chine,... etc[39]



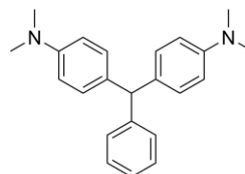
Vert malachite chlorure



Vert malachite oxalate



Vert malachite carbinol



Leucomalachite vert

Son utilisation comme antimicrobien est contestée en aquaculture (interdit dans plusieurs pays). Le vert de malachite, présent dans certains poissons, représente un danger sanitaire majeur pour les humains. Ce composé a été classé en catégorie II. Le vert de malachite a trouvé sa place dans de nombreux secteurs tels que la coloration de la laine, de la soie et du cuir, l'industrie alimentaire où il sert d'agent colorant et d'additif, la médecine vétérinaire pour traiter les infections fongiques et protozoaires, ainsi que dans le secteur médical en tant qu'instrument chirurgical.[40]

Le tableau II.2 ci-dessous représente les propriétés physico-chimiques de Vert Malachite[41]

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de Vert Malachite

CHAPITRE I: PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Nom UIPAC	4- {[4-(Dimethylamino)phenyl](phenyl)methylidene} - N,N-dimethylcyclohexa-2,5-dien-1-iminium chloride
Formule moléculaire	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂
Masse moléculaire (g/mol)	364.911
Solubilité dans l'eau (25°C)	66.6 g/l
Longueur d'onde (nm)	617
Densité	1
Point d'ébullition (C°)	520.91°C
Point de fusion (C°)	164 °C
Pka ₁	1.3
Pka ₂	12.8

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTAL

CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTAL

Introduction

Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire des matériaux au niveau du département de Génie des Procédés , Faculté de Technologie.

L'objectif visé par cette étude consiste à l'obtention d'oxyde de calcium à partir des coquillage de coque et coquille de moule marin, qui est par la suite testé pour l'adsorption d'un polluant organique sur le CaO préparé .

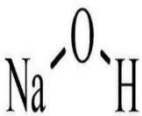
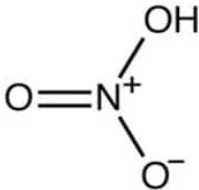
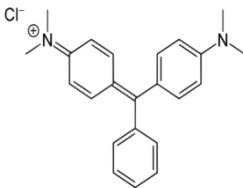
Ce chapitre est réservé à la présentation des produits et matériels utilisés, les techniques de caractérisation employées, et

II.1 Produits utilisés

Les coquilles de coque et les moules utilisées dans cette étude pour la préparation d'oxyde de calcium CaO sont collecter dans les plages de AIN TAYA et de TIPAZA.

Les produits chimiques utilisés et leur caractéristique sont résumés dans le tableau 3 suivant:

Tableau II.1:Produits chimiques utilisés dans l'extraction et l'adsorption

Produits chimiques	Hydroxyde de sodium	Acide nitrique	Vert malachite
Formule chimique	NaOH	HNO ₃	C ₅₂ H ₅₄ N ₄ O ₁₂
Masse moléculaire (g/mole)	40	63,01	927
Densité	—	1,39	1,1
Structure chimique			

II.2 Échantillonnage des coquillages et des moules

L'ensemble des coquilles et moule utilisé dans le présent travail ont été collectés des plages de Tipaza et Ain Taya dans la période de Février 2025. les coquillages et les moules ont été lavé abondamment avec l'eau de robinet pour éliminer tout les impuretés, saleté ou organisme marin résiduel, puis avec l'eau distillée pendant 15min pour rassuré l'élimination de toute la contamination. Après le lavage, ils ont été séchés dans l'étuves à température 100 C° pendant 45 min pour éliminer l'excès d'humidité.

Les coquilles ont été broyé à l'aide d'un broyeur multifonction. La poudre obtenue a été tamisé et les fractions de 100 et inférieur à 100 μm . ont été retenus.

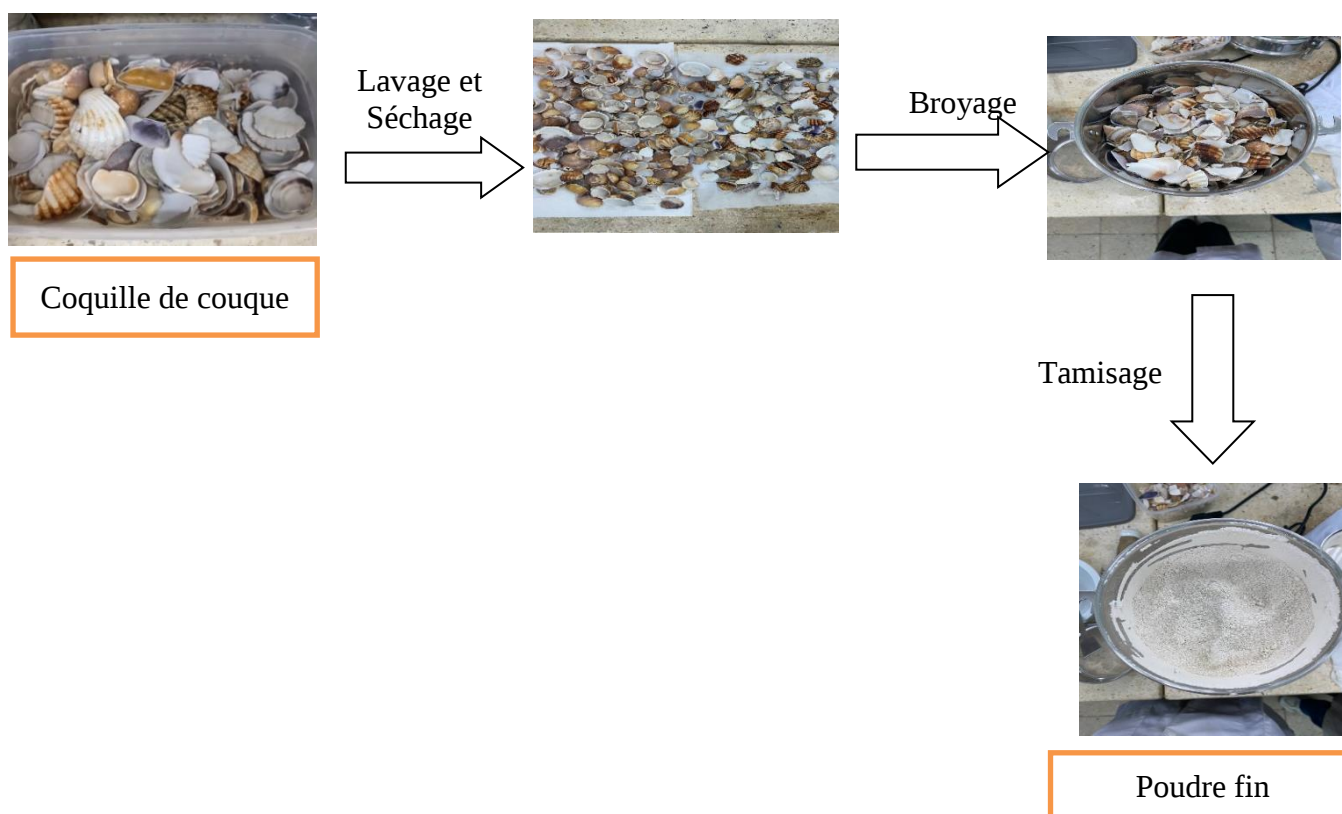


Figure II.1:Prétraitement des coquilles

II.3. Préparation du support CaO

a) Calcination

Pour obtenir une poudre d'oxyde de calcium (CaO) à partir de carbonate de

calcium CaCO_3 . La poudre broyée du coquille et des moules ont été placée calciné dans un fours à moufle sous air. La calcination à été effectuer à des températures différents 700, 800 et 900°C avec une rampe de 10°C/min pendants 1 h. Après refroidissement, échantillon calciné est retiré du four et conservé dans des flacons. L'effet du temps de calcination à été étudié pour l'échantillon calciné à 800°C. Pour cela, l'échantillon à été calciné à 800°C pendant 1, 1.5 et 3 heures .

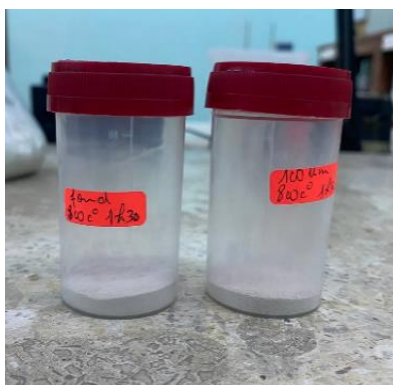


Figure II.2: Poudre de CaO récupéré après calcination

b) Rendement de calcination

Afin de savoir le rendement de la préparation de CaO à partir des coquilles de coque et des moules, la mesure de perte au feu a été effectuée. Pour tel mesure, la masse à calciné et après calcination de chaque échantillon a été pesé. La perte au feu représente la diminution de masse à cause de la libération des molécules d'eau et le CO_2 lors de la calcination. La PEF est calculé suivant la relation ci-dessous et le résultats est exprimé en pourcentage.

$$PEF = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Avec :

m_i = la masse initial avant calcination

m_f = la masse final après calcination

II.4. Techniques de caractérisation des échantillons

Pour déterminer le comportement structural, chimique et physique des échantillons élaborées. On utilise les techniques d'analyse suivantes :

II.4.1 pH du point de zéro charge (pHpzc)

Le pHpzc, ou point de charge zéro, correspond au pH à partir duquel la surface de l'adsorbant ne présente aucune charge.

Dans cette étude, le point de charge nulle (pHpzc) d'un adsorbant CaO est établi à travers le titrage de Bohem en utilisant une base ou un acide sans modification préalable du pH. Dans un bécher, une masse de 0,01 g de l'adsorbant est introduite dans 100 mL d'eau distillée sous une agitation constante. En versant progressivement (par un pas de 1 mL) soit de la solution de NaOH à 0,01 mol/L, soit de la solution de HNO₃ à 0,01 mol/L, les valeurs de pH ont été notées. Poursuivez les ajouts jusqu'à obtenir une stabilisation du pH ≈ 12 pour le titrage basique, et pH ≈ 3 pour le titrage acide. La charge de surface est calculée selon l'équation [42]:

$$Q = \frac{(C_b - C_a) + [OH^-] - [H_3O^+]}{m} \times V$$

Où :

- C_b: concentration en base ajoutée (mol/L)
- C_a : concentration en acide ajoutée (mol/L)
- V: volume de la solution (L)
- m : masse de l'adsorbant (g).

II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'une des techniques utilisées pour la Caractérisation structurale des matériaux solides. Elle permet de déterminer les phases, les diverses structures cristallines et aussi la dimension moyenne des particules. [43]

Le principe de fonctionnement consiste à diriger un faisceau de rayons X monochromatique, avec une longueur d'onde λ connue, vers l'échantillon à analyser sous un angle θ . Ces faisceaux peuvent subir une diffraction par les plans réticulaires (hkl) selon la loi de Bragg à un angle 2θ [44];

L'analyse de DRX pour les échantillons obtenus a été réalisée avec un appareil DRX de marque Bruker. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un intervalle de 2θ entre 5 et 80°.

II.4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, c'est un excellent moyen de détection des groupement fonctionnels sur la surface. Elle est basée sur l'analyse fonctionnelle, qui correspond à des transitions d'énergie vibrationnelle et rotationnelle des liaisons moléculaires. Le spectre infrarouge montre les différentes fréquences de la lumière, qui ont été absorbées par les molécules de l'échantillon et par conséquent les vibrations excitées lors de cette transition de lumière IR[45].

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires est divisé en trois zones : ν

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}),
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}),
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

II.4.4. Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie par fluorescence X ou XRF est une méthode analytique permettant d'avoir des quantitatives élémentaires. Le principe est basée sur le bombardement de la surface d'un échantillon par un rayonnement primaire X, de faible longueur d'onde et donc de forte énergie. L'échantillon reflète, à son tour, une énergie sous forme de rayons X pour chaque transition de chaque atome, c'est la fluorescence X. L'analyseur peut aussi déduire en temps réel la concentration correspondante, d'où ce dernier indique la composition chimique de l'échantillon [46].

II.5. Application des échantillon obtenus dans l'adsorption d'un colorant organique

II.5.1 Préparation des solutions du vert de malachite

Une solution mère du colorant VM de 100 mg/L à été préparée en dissolvant $0,1$ g du colorant VM dans 1 L d'eau distillée. Pour la courbe d'étalonnage la méthode consiste à préparer des solutions de colorants de différentes concentrations bien déterminées (5 , 10 , 20 , 40 , 90 mg.L^{-1}) sont préparées par dilution successives dans des fioles de 100ml .

Ces solutions sont analysées par spectroscopie UV-visible qui donne la variation de la densité optique en fonction des concentration $C_i(\text{mg.L}^{-1})$ des solutions aqueuse de VM.



Figure II.3 : solution mère de VM

II.5.2 Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption du colorant vert de malachite sur nos adsorbants nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Les essais d'adsorption pour les solutions de VM au PH du milieu aqueux sont réalisés à température ambiante (27°C) à l'aide d'un agitateur.

Le procédé consiste à mélanger une masse de 0,03 g du CaO, obtenus à partir de la calcination des coquilles de coque (C) et de moules (M) à 800°C pendant 1.5h, avec 200 ml de la solutions de VM d'une concentration initial égale à 100 mg.L⁻¹. Des aliquotes de 4ml sont prélevés à des intervalles de temps variant entre 5 min à 3h . Les quantification sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-visible a la longueur d'ondes $\lambda_{\max} = 617$ nm. La quantité est déterminée par la relation suivante:

$$Q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \times V$$

Avec :

Q_e : Quantité fixée à l'équilibre en (mg/g).

C_i : Concentration initiale de l'adsorbat en (mg/l).

C_e : Concentration résiduelle (concentration à l'équilibre) de l'adsorbat en (mg/l).

V: Volume de la solution en (L).

m : Masse de l'adsorbant en (g)

II.5.3. Effet de paramètres d'adsorption

a) Effet de pH

L'adsorption est fortement influencée par le pH de la solution. Le VM ne s'adsorbe pas de la même manière en fonction de si la solution est acide ou basique. L'impact du pH sur

l'adsorption du VM par l'adsorbant a été examiné en modifiant le pH de la solution, allant de pH =3, 4, 7, 11, et 12. L'effet du pH est déterminé à l'aide d'un pH-mètre multi-paramètres de la marque CRISON, modèle MM-40. Des échantillons de CaO pesant chacun 0,03 g sont mélangés avec 200 ml d'une solution contenant le colorants VM à leur concentration initiale 100 mg/L.

Le pH des solutions est réglé en remuant avec de l'acide concentré HNO_3 ou de la base NaOH. Les mélanges sont par la suite agités pendant une heure et trente à 150 tours par minute, à une température ambiante de 27°C. On détermine ensuite les concentrations résiduelles du polluant dans la solution à l'aide d'un spectro UV-Visible à la longueur d'onde λ_{max}

b) Effet de concentration

Avant de continuer l'analyse des isothermes d'adsorption, nous avons évalué la concentration de coquilles et de moules pour l'adsorption du VM. L'adsorption a été effectuée dans les conditions suivantes :

La solution a un volume de 200 mL et des concentration en VM de (10, 20, 40, 60, 80 mg/L). La masse des coquilles et des moules est de 0,3. Le contact dure 1 heure et 30 minutes, avec une agitation réalisée à environ 150 tours par minute. La température reste ambiante et le pH de notre solution est fixé à 11,3. Les aliquotes de la solution de VM ont été filtrés à travers une membrane de 0,45 micromètre. On mesure les concentrations résiduelles par spectroscopie UV-visible.

c) Effet de masse

L'effet de masse dans l'adsorption fait référence à l'influence de la quantité d'adsorbant sur l'efficacité du processus d'adsorption. En général, une augmentation de la masse d'adsorbant peut améliorer la capacité d'adsorption.

Les essais sont réalisées par agitation de 200 ml de la solution de polluant à 100mg.L⁻¹, avec des masses suivantes (0.5, 0.3, et 0.2) de l'oxyde de calcium dans un bicher sous agitation de température ambiante pendant 3h. Les aliquotes de 4ml récupérés sont filtrés à l'aide de membrane de taille 0,45µm. La concentration résiduelle de la solution est déterminée à l'aide d'un spectrophotométrie UV-visible

I.5.4. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

✧ **Modèle de Langmuir**

L'adsorption de Langmuir, initialement développée pour décrire l'adsorption en phase gaz-solide, est aussi employée pour mesurer et comparer la capacité d'adsorption de différents adsorbants [47]. Ce modèle est utilisé lorsque les conditions ci-dessous sont satisfaites.

- ❖ L'adsorption se produit en monocouche
- ❖ Il n'existe aucune interaction entre les espèces adsorbantes présentes dans la solution.
- ❖ Énergies d'adsorption équivalentes pour l'ensemble des sites.
- ❖ Il y a une limite quant au nombre de sites d'adsorption présents sur la surface.[48]

L'isotherme de Langmuir est présentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_l \times C_e}{1 + K_l \times C_e}$$

Avec:

Q_e: quantité de substance adsorbée à l'équilibre,

Q_m: quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant et qui correspond à la formation d'une monocouche,

C_e: concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre,

K_L: constante d'équilibre de Langmuir dépendant de la température et du couple

adsorbant-adsorbat.

✧ **Modèle de Freundlich**

Isotherme de Freundlich s'applique aux processus d'adsorption se déroulant sur des surfaces hétérogènes. Cette isotherme fournit une équation qui caractérise l'hétérogénéité de surface ainsi que la distribution exponentielle des sites actifs et de leurs énergies.

La forme non linéaire de l'isotherme de Freundlich est la suivante [49] :

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n}$$

Avec

Q_e : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹),

C_e : La concentration du soluté à l'équilibre (mol.L⁻¹).

K_F et **n** sont les constantes caractéristiques d'un adsorbant donné pour un soluté donné.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Cette partie examine les résultats obtenus via la caractérisation DRX, IRTF et la FRX ainsi que l'adsorption du vert malachite, un pigment synthétique toxique, à l'aide du CaO obtenu à partir des coquilles et des moules. Deux types de fraction ont été étudiés. Cependant, selon la caractérisation, aucune différence n'a été observée entre les échantillons de ces deux granulométries. Pour cela, les interprétations ont été faites pour la granulométrie inférieure à 100 μ m.

III. 1. Caractérisation des échantillons CaO préparés:

III.1.1. Rendement de la calcination

Le rendement de perte de feu est représenté dans le tableau III.1 suivant:

Tableau III.1: Rendement des différentes températures de calcination

Échantillon	CaO- 700-1h	CaO- 800-1h	CaO- 800-1.5h	CaO- 900-1h
PEF (%)	4.54	20.08	30.4	43.1

Le tableau présente les résultats relatifs à la diminution de 5 g d'un échantillon d'oxyde de calcium suite à une calcination effectuée à diverses températures (700°C, 800°C, 900°C) et sur des périodes variées.

- À 700 °C, PEF = 4,54 % : une décomposition partielle et la perte en masse est faible.
- À 800 °C, la perte en masse est aux alentours de 20,08% et 30,4% pour l'échantillon calciné à 800°C pendant 1h et 1.5h respectivement. L'efficacité de la réaction s'accroît. Une durée de calcination prolongée (1h30) favorise une décomposition plus avancée du carbonate de calcium, ce qui entraîne une diminution plus significative de la masse.
- À 900 °C, PFE = 43.1 % : le processus de décarbonatation est très avancé. Une portion significative de CO₂ a été émise, ce qui justifie la forte diminution de la masse. D'après les résultats obtenus, le rendement d'obtention du CaO varie selon la température de calcination et le temps de séjour, tout en restant supérieur à 60%.

III.1.2. Etude pH du point de zéro charge (pHpzc)

Le pH_{pzc} est mesuré pour les échantillons préparé à 800-1h par les coquilles de couque et de moules étant donné que ces deux échantillons ont été testé pour l'adsorption du vert malachite. Les valeurs de pH_{pzc} est de 11.13 et 10.94 pour l'échantillon préparé à partir du coquille et du mole respectivement. Cette valeur est prédit étant le CaO est connu de son pH basique élevé. À ce pH l'adsorption du VM sera favorisé.

III.1.3. Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres obtenus pour l'oxyde de calcium brute a base de coquillage et moule, sont présentés sur la figure 1 et 2 respectivement, D'après les spectres le composant principale c'est (CaCO_3) observe des pic intense net autour de $27,30^\circ - 48^\circ$ indique la présence de carbonate de calcium de type (calcite) caractéristique d'une structure hautement cristalline.

Le diffractogramme du CaOa base de moule montre la présence de pics intense maximale à un angle 2θ à 30° signifier le carbonate de calcium de type (Aragonite)

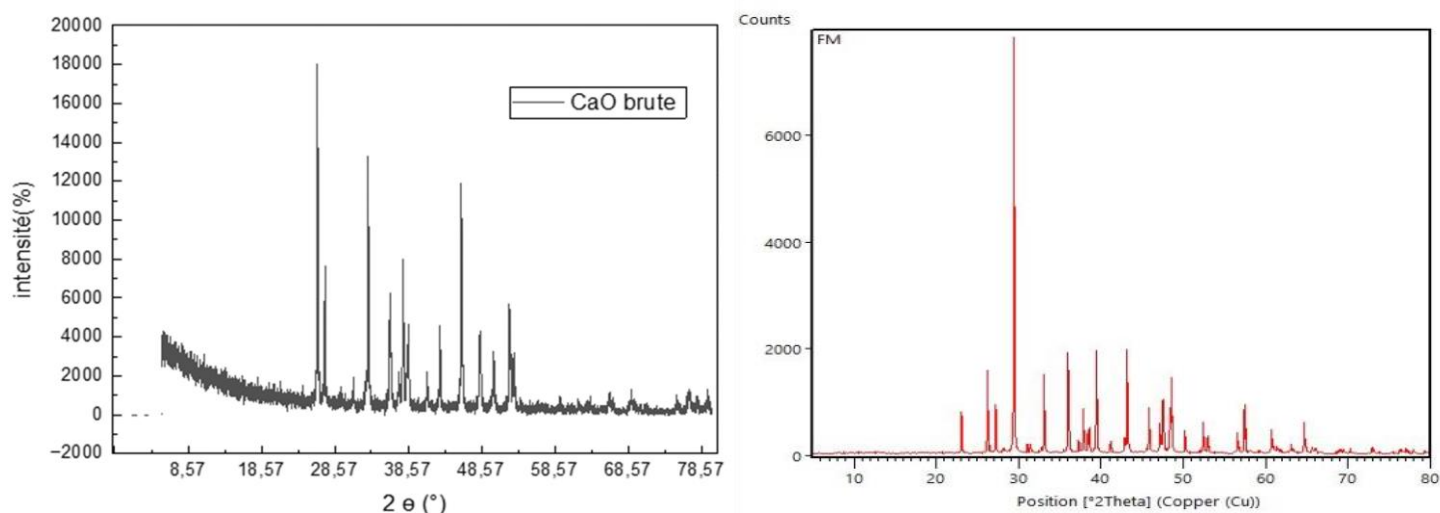


Figure III.1 :Diffractogrammes DRX de CaO brute coquillage et moule

Les spectres obtenus pour l'oxyde de calcium naturel extrait à partir des coquilles et calciné à 700°C , 800°C et à 900°C pendant 1h et 800°C pendant 1h30min sont présentés sur la figure 1 et 2 respectivement. D'après les spectres le composant principale c'est le calcite

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

(CaCO_3). Pour le 700°C , l'échantillon calciné a montré le maximum d'intensité à un angle de diffraction 2θ approximativement à $28,57^\circ$, indiquant la présence de calcite CaCO_3 . Et des pics moins intenses à un angle 2θ de $5,30^\circ$ indiquant la présence de d'hydroxyde de calcium. D'autre part la présence des pics largement faible autour de $38,57^\circ$ et $48,57^\circ$ montrent l'existence de CaO à faible quantité qui indique le début de sa cristallisation à faible température e calcination [50] .

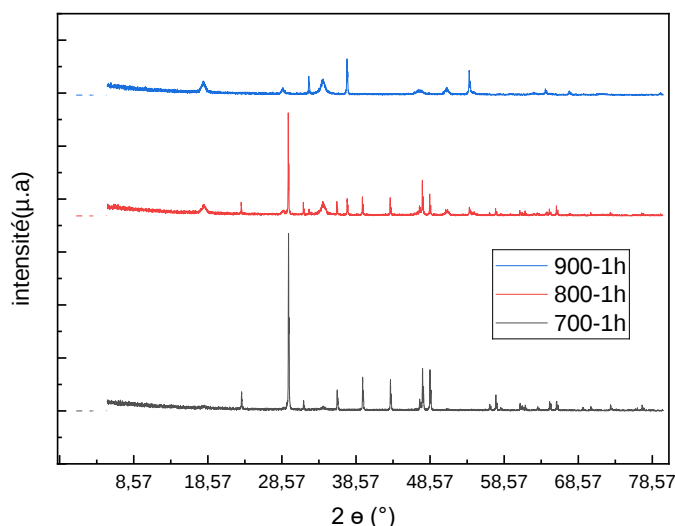


Figure III.2 : Diffractogrammes DRX de CaO calciné à différente température

À 800°C , il existe des pics net à l'angle 2θ de $31,5^\circ$ qui représente le CaO qui signifie une bonne cristallisation et la formation de nouvelle phase. En fin à 900°C les pics sont très fine à $38,57^\circ$ et 56° , donc il y'a une excellente cristallisation et une structure complète qui indique la décomposition totale de CaCO_3 [51],68].

Le taux est variable en fonction de la température de calcination, ce qui signifie que le traitement thermique a un impact sur le comportement structurel du produit.

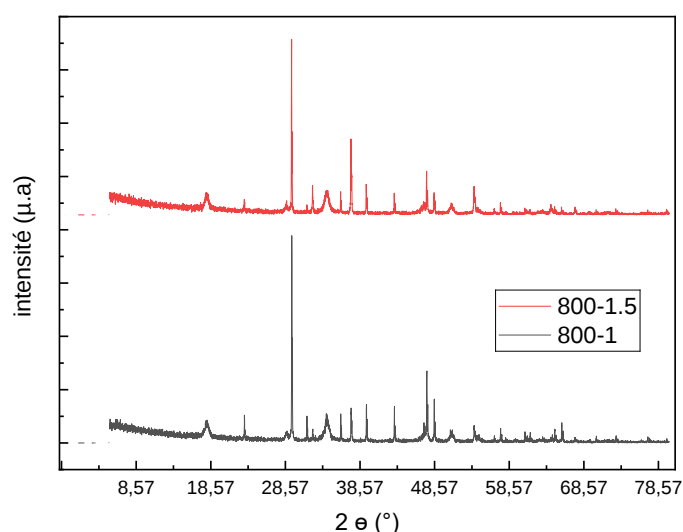


Figure III.3: Diffractogrammes DRX de CaO calciné à 800°C

III.1.4 Étude spectroscopique par IRTF

❖ Coquillage

La figure III.4 représente la variation de la transmittance (T) en fonction de nombre d'onde (λ) de l'oxyde de calcium (CaO) obtenus à différentes température de calcination.

- Pour granulométrie $<100\mu\text{m}$: Le spectre obtenu à la température de 700°C pendant 1h met en évidence une bande fine de moyenne intensité à $3640,95\text{ cm}^{-1}$, et existe une bande large intense à $1395,25\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la liaison O-H. Des bandes fines situent aux alentours de $870,703 - 711,604\text{ cm}^{-1}$ sont la conséquence de l'élongation à la liaison C-O.
- A la température de 800°C pour 1h de calcination on remarque une bande fine et moyenne d'intensité située à $3639,02\text{ cm}^{-1}$ et d'autre un peu large à $1416,48\text{ cm}^{-1}$ sont caractérisés d'une vibration de liaison O-H typique des hydroxyles. L'apparition d'une bande à $873,569\text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration de liaison C-O et bande large située à $504,294\text{ cm}^{-1}$.
- Par rapport à 1h30 min une bande fine moyenne à $3693,98\text{ cm}^{-1}$ et une large bande à $1396,21\text{ cm}^{-1}$ attribuent à la liaison O-H. des bandes moins fines situées à $870,703\text{ cm}^{-1}$ et $417,629\text{ cm}^{-1}$ sont correspondant de la liaison C-O.
- À température de 900°C-1h on note augmentation d'intensité des bandes avec une bande large intense située à $508,181\text{ cm}^{-1}$ correspondant de la liaison C-O et d'autres

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

moyen de 1417,42 à 1564,95 cm^{-1} attribués à la liaison O-H, on note une bande fine à 3639,02 cm^{-1} conséquence de l'élongation à la liaison O-H [53].

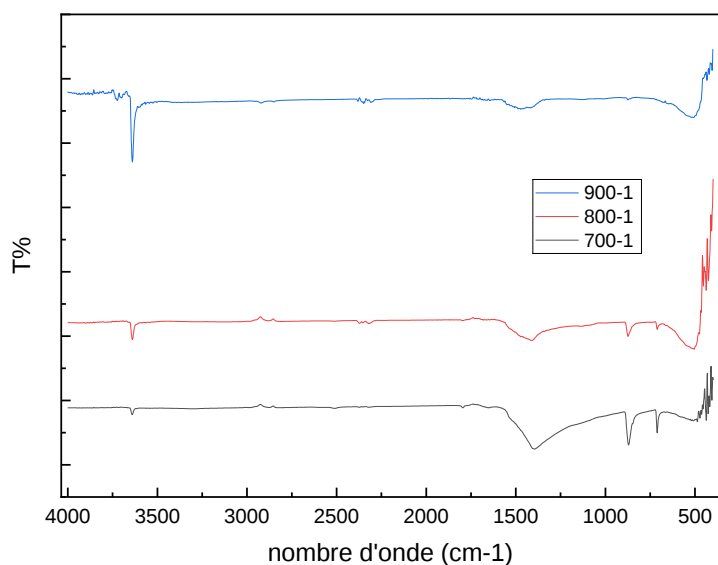


Figure III.4: Spectre IR-TF des coquilles à différentes températures

La figure III.5 suivante illustre la variation de la transmittance (T) en fonction de nombre d'onde (λ) de l'oxyde de calcium (CaO) à 800°C de différent duré de calcination. Les deux spectres sont identiques est présentes les même groupement fonctionnelles sur la surface.

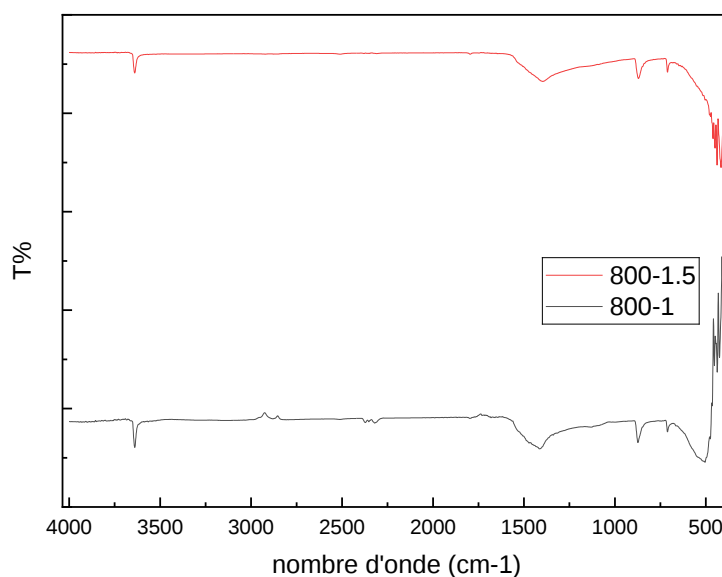


Figure III.5 : Spectre IRTF des coquilles à 800°C 1h et 1h30min

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

- Le spectre obtenu à la température de 700°C pendant 1h met en évidence une bande intense fine intensité à 3600 cm^{-1} , signifier la présence de groupes hydroxyles (OH) a cause de la humidité
- A la température de 800°C pour 1h, on remarque une bande fine et moyenne d'intensité que 700°C située à 3600 cm^{-1} attribués à la liaison O-H. A 900°C cette

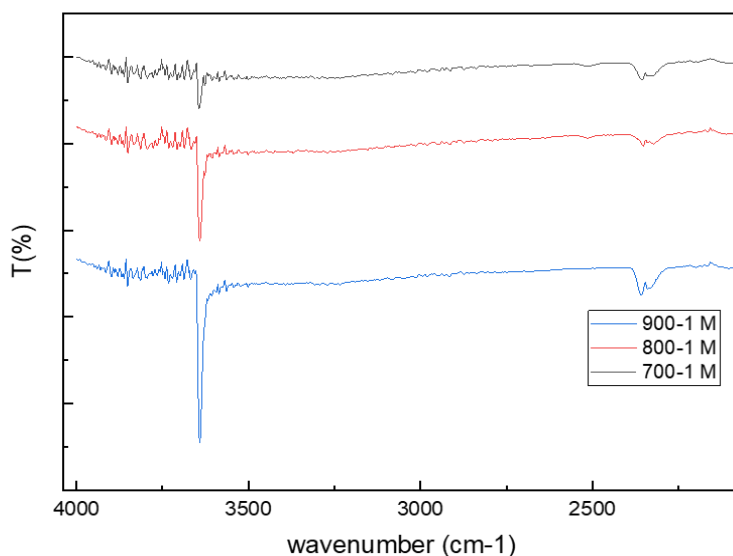


Figure III.6 : Spectre IR-TF des coquilles à différentes températures

La figure III.7 représente la variation de la transmittance (T) en fonction de nombre d'onde (λ) de l'oxyde de calcium (CaO) obtenus a 800°C pendant 1h et 1h 30min

Les deux spectres présentent une bande fine à 3600 cm^{-1} , indiquant une vibration de liaison O-H. Par conséquent, ils sont identiques et comportent les mêmes groupements fonctionnels hydroxyles (OH) sur la surface.

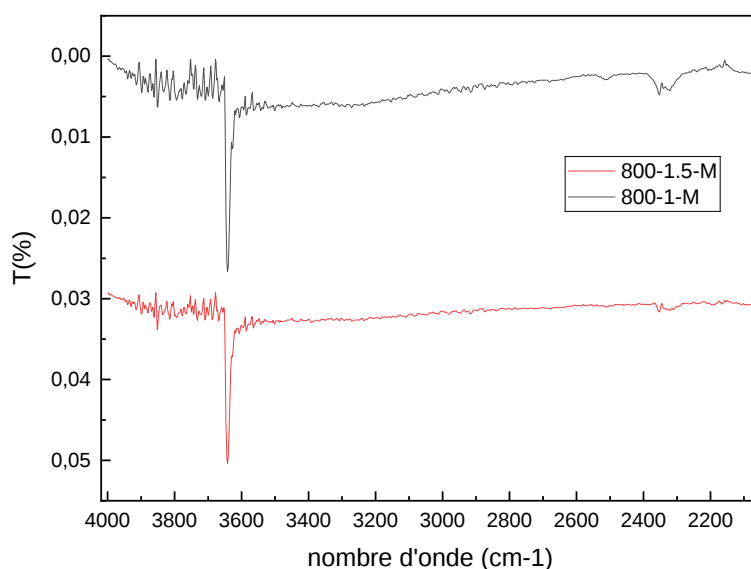


Figure III.7 : Spectre IRTF des moules à 800°C 1h et 1h30min

III.1.5 Analyse de Fluorescence X

L'analyse par fluorescence des rayons X (XRF) a permis d'identifier la composition chimique présente dans les échantillons traités thermiquement à différentes températures (700°C, 800°C, 900°C) et les durées du (1h, 1h30min), en se concentrant sur la fraction granulométriques 100 µm. Les résultats sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Composition chimique des coquilles par FRX

Echantillons	Résultats mass % (<100µm)				Poudre brute
	700-1	800-1	800-1.5	900-1	
SO ₃	0.277	0.25	0.222	0.229	0.253
Cl	0.0887	0.0832	0.0447	0.0435	0.0719
K ₂ O	0.0609	0.0777	0.084	0.0754	0.071
CaO	97.9	98.4	98.2	97.9	98.4
Fe ₂ O ₃	1.16	0.654	0.681	0.744	0.701
SrO	0.434	0.426	0.428	0.383	0.483

D'après le tableau, le CaO est le majoritaire avec une teneur entre (97,9% et 98,4%) indiquant la haute pureté de la matière première qui atteint également 98,4% à l'état brute. La

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

teneur la plus élevée est obtenue à 800°C pendant 1h. Les éléments secondaires présents en très faibles proportions sont:

- SO_3 diminue entre 700 et 800°C avec une légère augmentation de 0,229% à 900°C.
- Cl diminue avec l'augmentation de la température de 0.0887% à 700°C à 0.0435% à 900°C, ça indique l'évaporation de chlore pendant la calcination .
- K_2O légèrement variable 0,0609% et 0,084% donc il est thermiquement peu stable dans cet intervalle de température.
- Fe_2O_3 diminue à 800°C puis augmente à 900°C, peut être dû à une redistribution de fer
- SrO reste presque stable autour de 0.383-0,434.

La présence de ces dernier élément peut être du à leur présence dans la composition du coquilles, comme il peuvent être du à une contamination lors de l'analyse FRX (contamination du support d'échantillon).

Tableau III.3: Composition chimique des coquilles 100µm

	Results mass % (=100µm)		
Echantillon	800-1	800-1.5	900-1
Temps (h)	1	1h30	1
SO_3	0.224	0.196	0.232
Cl	0.056	0.0385	0.0315
CaO	98.4	99	98.4
Fe_2O_3	0.254	0.233	0.478
SrO	0.475	0.485	0.381

D'après le tableau, le CaO est le composé majoritaire avec un teneur de 99% observé à 800°C 1h30min. Il montre une excellente pureté qui reste stable pour le 800°C et 900°C 1h les composés secondaires tels que SO_3 , Cl, Fe_2O_3 , SrO, sont présents en très faibles teneurs comme observé précédemment avec la granulométrie inférieur à 100µm. Cependant, aucune trace de K_2O n'a été observé pour ces échantillons.

III.2. Application à l'adsorption du vert malachite

III.2.1. Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage du vert malachite, l'examen des solutions teintées

est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Conformément à la loi de Beer-Lambert, le graphique représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration initiale des solutions aqueuses de VM.

La courbe d'étalonnage représentée dans la figure sera utilisée pour déterminer la concentration inconnue d'une solution de colorant VM.

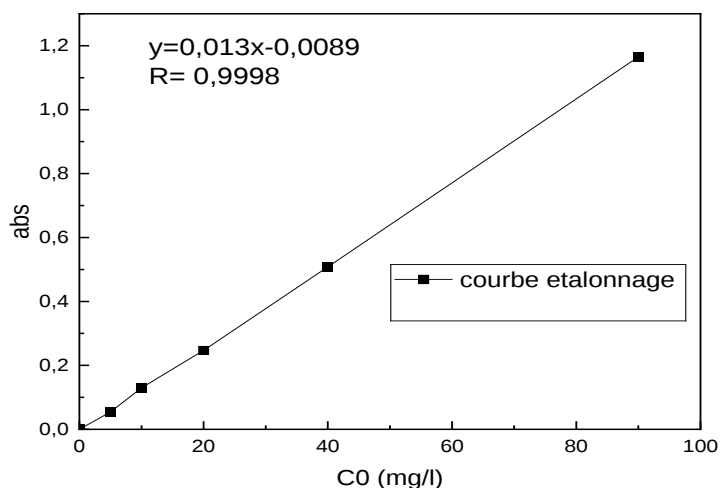


Figure III.8: Courbe d'étalonnage du colorant VM

L'analyse indique que le graphique suit une tendance linéaire avec un coefficient de corrélation $R^2=0,999$, démontrant ainsi une très bonne adéquation.

III.2.2. Etude de la cinétique d'adsorption

Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du vert malachite par l'oxyde de calcium (CaO) en fonction du temps sont illustrés la figure III.9 suivante:

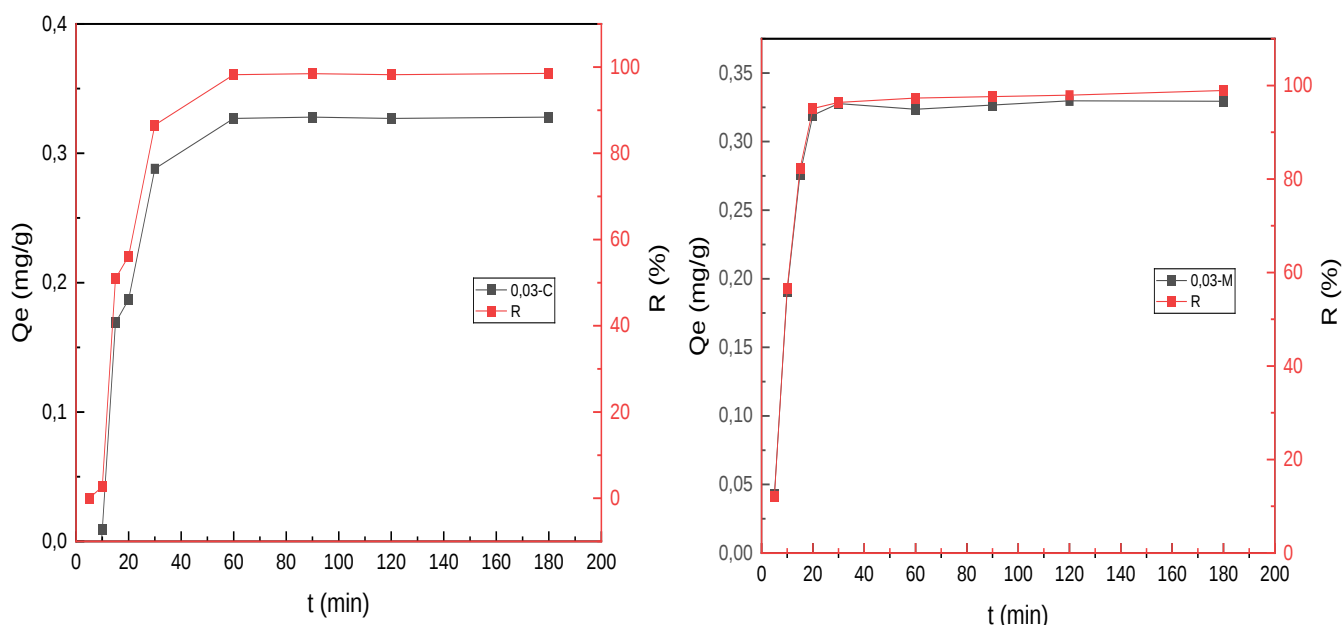


Figure III.9: Cinétiques d'adsorption du VM sur les coquilles (C) et les moules (M)

Les graphes illustrent la quantité d'adsorption (Q_e) du vert malachite et le rendement d'élimination des VM en pourcentage en fonction du temps (t) en utilisant deux types d'adsorbants, CaO obtenus à partir des moules et CaO obtenus à partir du coquille de coque.

Ces figures montrent une augmentation rapide de la quantité adsorbée Q_e dans les premières minutes (0-20min), indiquant que le processus d'adsorption est très rapide au début. Ensuite il se stabilise à une valeur constante (0.32 -0.33 mg/g) indiquant la saturation de l'adsorbant obtenu à partir des moules. Cependant, pour la CaO obtenue à partir des coquilles, l'adsorption se ralentit après 20min jusqu'à 60 min de contact avant d'être stable. Cela indique que l'adsorption atteint l'équilibre, et le nombre des sites disponibles d'adsorption sont occupés montrant la saturation.

Le rendement d'adsorption augmente rapidement au début, atteignant environ 99% très rapidement montre que presque tout le VM a été adsorbé, démontrant une efficacité très élevée du CaO comme adsorbant. Le rendement d'élimination de VM est pratiquement (98.98 %) pour l'oxyde de calcium.

III.2.3. Comparaison de la cinétique d'adsorption entre les coquilles et les moules

La figure III.10 suivante illustre la quantité d'adsorption (Q) du vert malachite en fonction du temps (t) en utilisant les deux types d'adsorbants. Oxyde de calcium dérivé de

moules (indiqué en rouge) et l'oxyde de calcium dérivé de coquilles coque (indiqué en noir).

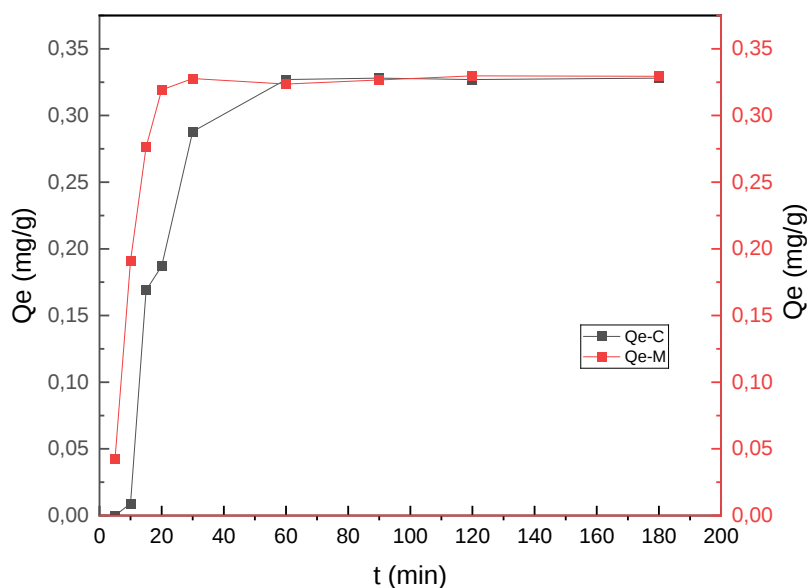


Figure III.10: Comparaisons entre la quantité adsorbée sur CaO des coquilles et CaO des moules

Pour les deux adsorbants, une augmentation rapide de la quantité adsorbée au début, particulièrement pendant les 20 premières minutes. Et ils parviennent à une adsorption maximale proche de 0,32-0,33 mg/g.

Les moules montrent une adsorption plus rapide initialement comparée aux coquilles. Cependant, après 30 minutes, les deux adsorbants parviennent à un niveau d'adsorption comparable. Cela laisse à penser que l'oxyde de calcium provenant des moules affiche une plus grande réactivité initiale, possiblement due au fait qu'il possède une surface spécifique ou une structure poreuse qui favorise une adsorption rapide.

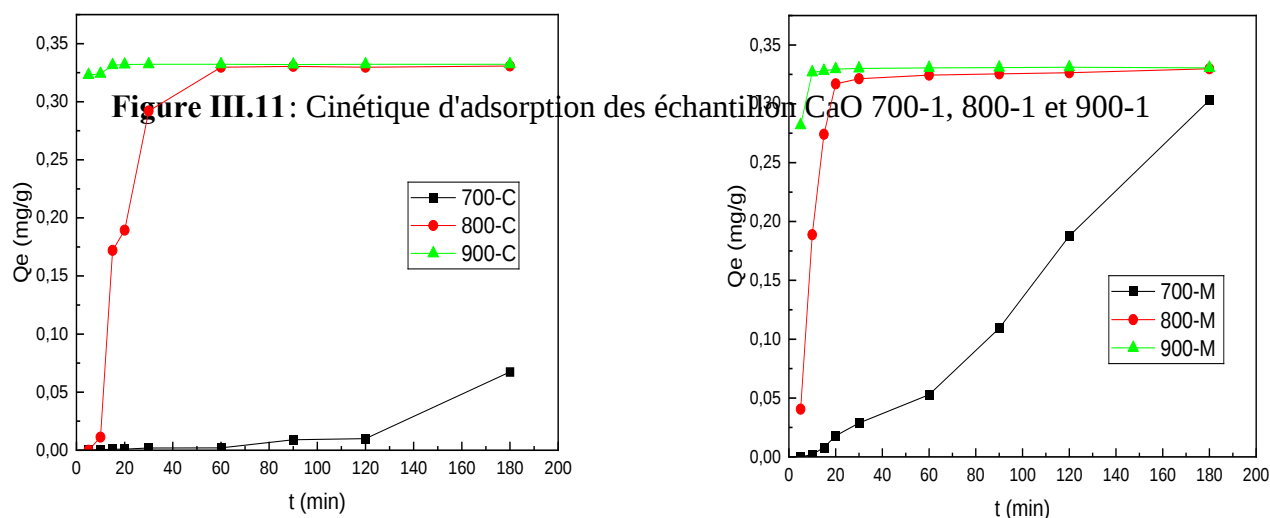
Tableau III.4 : Comparaison entre la cinétique des moules et des coquilles

Critère	moule	Coquilles
Vitesse d'adsorption	Rapide	Moyenne
Quantité adsorbée finale (mg/g)	Élevée ~0,33	Élevée ~0,32
Temps pour atteindre le plateau (min)	~20–30	~60

III.2.4. Effet de la température de calcination sur l'adsorption du VM

La figure III.11 représente les courbes de la cinétique d'adsorption du vert de malachite

en utilisant le CaO des coquilles et des moules calcinés à 700, 800, et 900°C.



Les deux figures notent que, à $T = 800^{\circ}$ et $T = 900^{\circ}$, l'adsorption est rapide et atteint un maximale environ 30 à 40, avec une quantité adsorbée stable ($\sim 0,33-0,34\text{mg/g}$). Cependant, à $T=700^{\circ}$, une dynamique beaucoup plus tardive est observé, avec un faible taux d'adsorption tout au long de l'essai.

Cela peut être expliquer par la décomposition du carbonate de calcium en oxyde de calcium par calcination à haute température qui génère une structure poreuse et une surface spécifique supérieure, favorisant ainsi l'adsorption du vert malachite. Donc il est crucial de maintenir une température idéale : si elle est trop basse, la décarbonatation ne sera pas complète; si elle est trop élevée, le frittage diminuera la porosité et l'efficacité d'adsorption [54].

III.2.5 Effet du pH

La figure III.12 montre l'effet du pH sur l'adsorption du VM sur le CaO de coquille

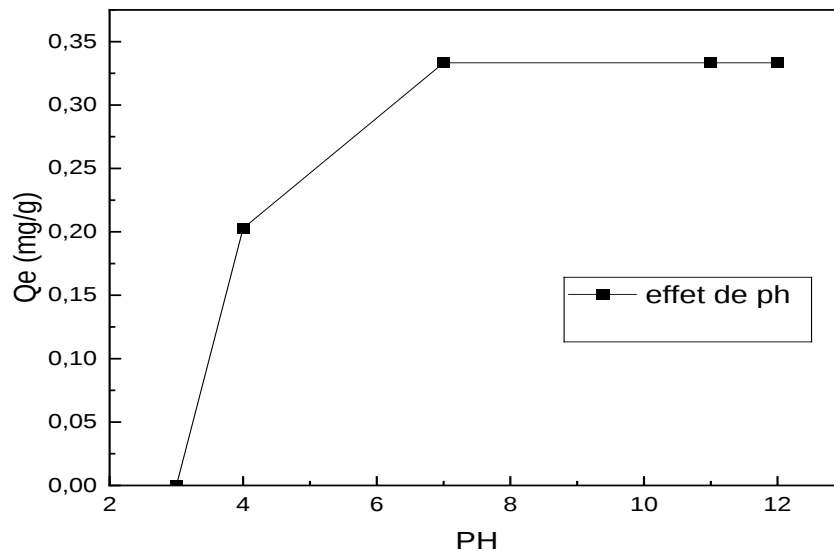


Figure III.12: Effet du pH sur l'adsorption du VM

Selon les données présentées dans la figure III.8, une augmentation de la capacité d'adsorption l'adsorbant est observé à un pH de 3 à 7, soit $pH < pH_{pzc}$. Cela pourrait être dû au phénomène d'adsorption qui est faible et la charge positive qui domine la surface des adsorbants. Dans ce cas, il pourrait y exister des interactions électrostatiques répulsives entre les charges positives de la surface des adsorbants et celles positives du colorant.

A un pH plus basique la capacité d'adsorption se stabilise pour l'adsorbants CaO est au, ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état basique la charge négative domine la surface des adsorbants. Ainsi formation possible de sites négatives du CaO donc une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges négatives de la surface de l'oxyde de calcium et les charge positives du colorant VM .

III.2.6. Effet de la concentration

Avant de poursuivre l'étude avec les isothermes d'adsorption, la concentration de coquilles et de moules pour l'adsorption de VM a été évalué. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.13ci dessous:

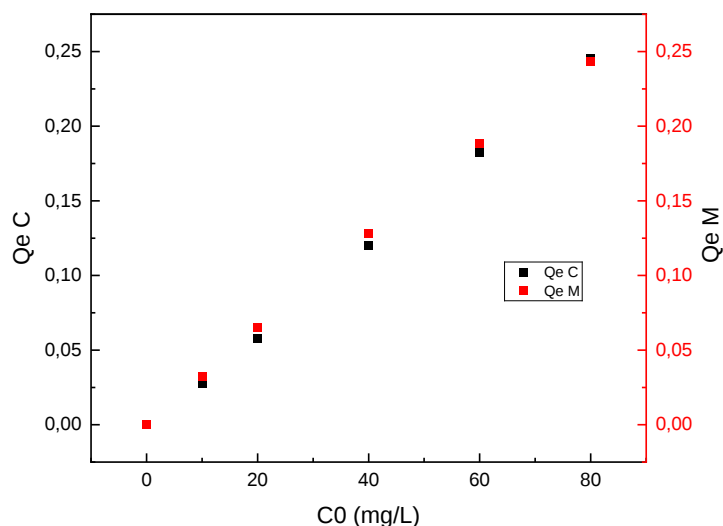


Figure III.13: Effet de la concentration de coquille et moule sur l'adsorption du VM

Une augmentation proportionnelle de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale du VM est bien noté. Cela peut être expliqué par le gradient de concentration, qui amplifie la force motrice pour surpasser les résistances au transfert de masse des molécules colorantes de la solution vers la surface de l'adsorbant, qui dépends de la couche limite de l'adsorbant que les molécules des colorants doivent traverser la solution aqueuse jusqu'à la surface du CaO. Par la suite, les molécules du colorant se propagent depuis la surface vers les pores de l'adsorbant [55].

III.2.7. Effet du masse

La figure III.14 illustre l'effet du dosage de CaO sur la l'adsorption du VM.

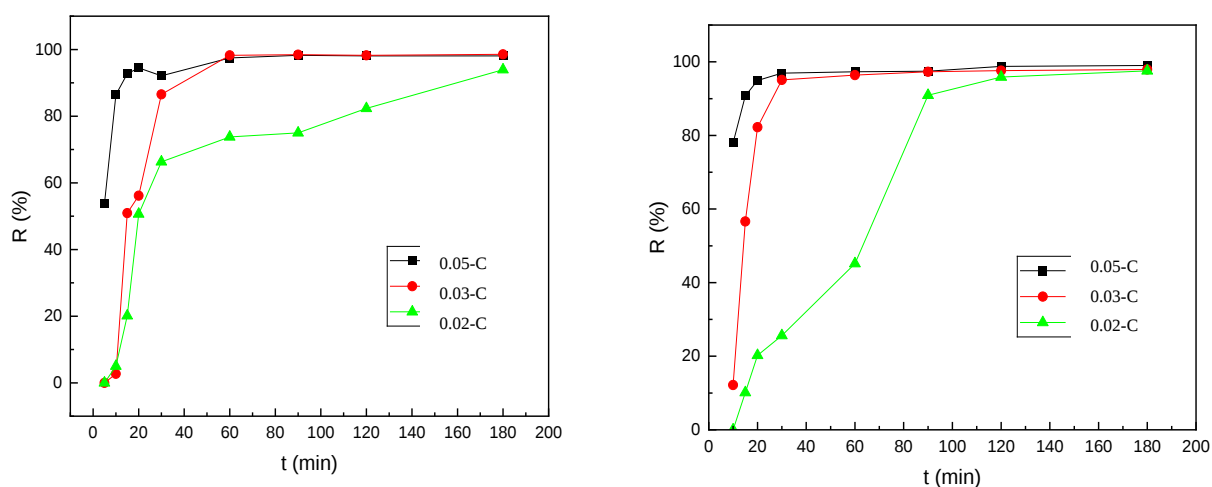


Figure III.14: Effet du masse de coquille et de moule sur l'adsorption du VM

L'augmentation de la masse de CaO conduit presque à une adsorption totale des

molécules de colorant, atteignant près de 100% au bout d'une heure pour les deux échantillons calcinés à 800 et 900°C. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à mesure que la masse de l'adsorbant augmente, le nombre de sites actifs augmente également, permettant ainsi une adsorption rapide de toutes les molécules du VM qui se dirigent vers la surface. Par la suite, ces molécules adsorbées créent une barrière qui réduit le taux d'adsorption des molécules VM futures [56]. Entre une heure et le trois heures, on peut observer que l'efficacité d'adsorption reste relativement stable. Ceci est attribué à l'occupation des sites actifs de surface entraînant ainsi à leur saturation.

III.3. Modelisation des isothermes cinétiques

III.3.1. Modèle non linéaire du pseudo-premier ordre et deuxième ordre

Pour étudier la vitesse d'adsorption de colorant VM par l'oxyde de calcium, nous avons appliqué le modèle non linéaire du pseudo-premier ordre (PPO) et pseudo-deuxième ordre (PDO) définis par les équations suivantes:

$$Q_t = Q_e \times (1 - e^{-k_1 t})$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 \times k \times t}{1 + Q_e \times k_2 \times t}$$

Le graphe représente la variation de la quantité adsorbée en fonction de temps pour les coquilles

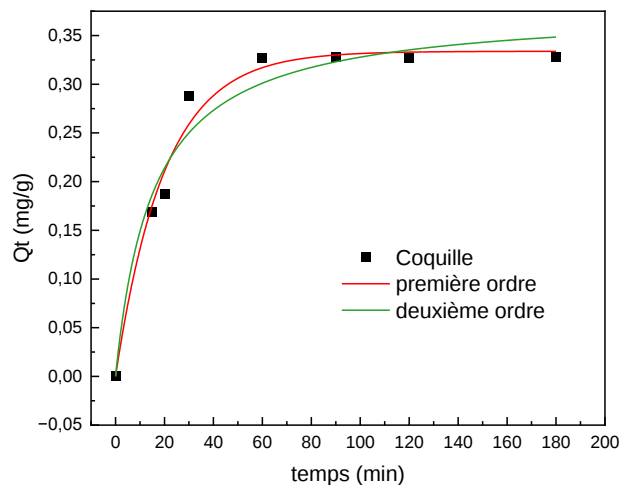


Figure III.15 : Représentation non linéaire des modèles cinétiques de première ordre et deuxième ordre d'adsorption de VM sur coquilles

Tableau III.5 : paramètres des modèles de pseudo premier ordre et second ordre issus de la modélisation sur les coquilles.

	pseudo-premier ordre	pseudo-deuxième ordre
$Q_e(\text{cal}) \text{ mg/g}$	0,33379	0,37818
$Q_e (\text{exp}) \text{ mg/g}$	0,328	0,328
K	0,04982	0,17199
R %	0,98352	0,96275

D'après le graphe , les résultats montrent que le modèle non linéaire de pseudo premier ordre (PDO) décrit le mieux la cinétique avec un coefficient de corrélation (R^2) plus élevé par rapport au modèle non linéaire de second ordre. La quantité adsorbée calculée théoriquement $Q_e(\text{cal})$ est proche de la valeur expérimentale à 0,33379. Ces résultats indiquent que le mécanisme d'adsorption est de nature physique (physisorption).

La figure III.13 ci dessous représente la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour le CaO préparé à partir des moules

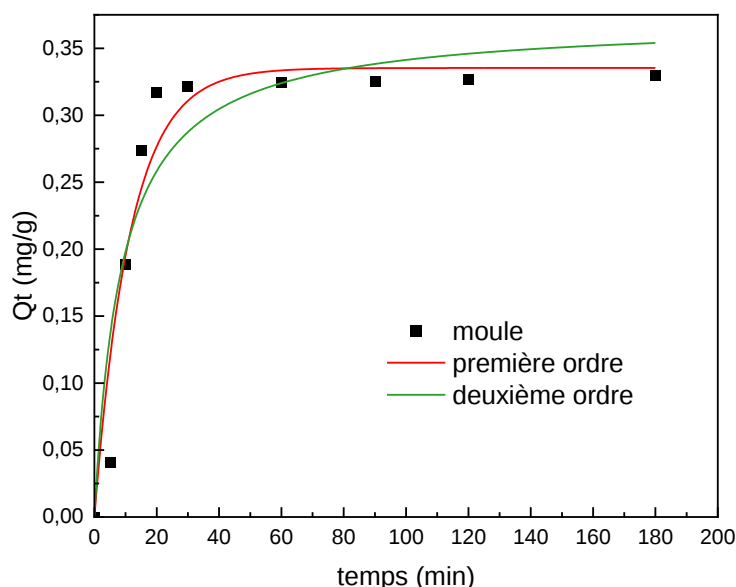


Figure III.16: Représentation non linéaire des modèles cinétiques de première ordre et deuxième ordre d'adsorption de VM sur moule

Tableau III.6: Paramètres des modèles de pseudo premier ordre et second ordre issus de la modélisation sur les moules.

	Pseudo-premier ordre	Pseudo-deuxième ordre
$Q_e(\text{cal}) \text{ mg/g}$	0,33528	0,37113
$Q_e (\text{exp}) \text{ mg/g}$	0,328	0,328
K	0,08724	0,30846
R %	0,93721	0,88626

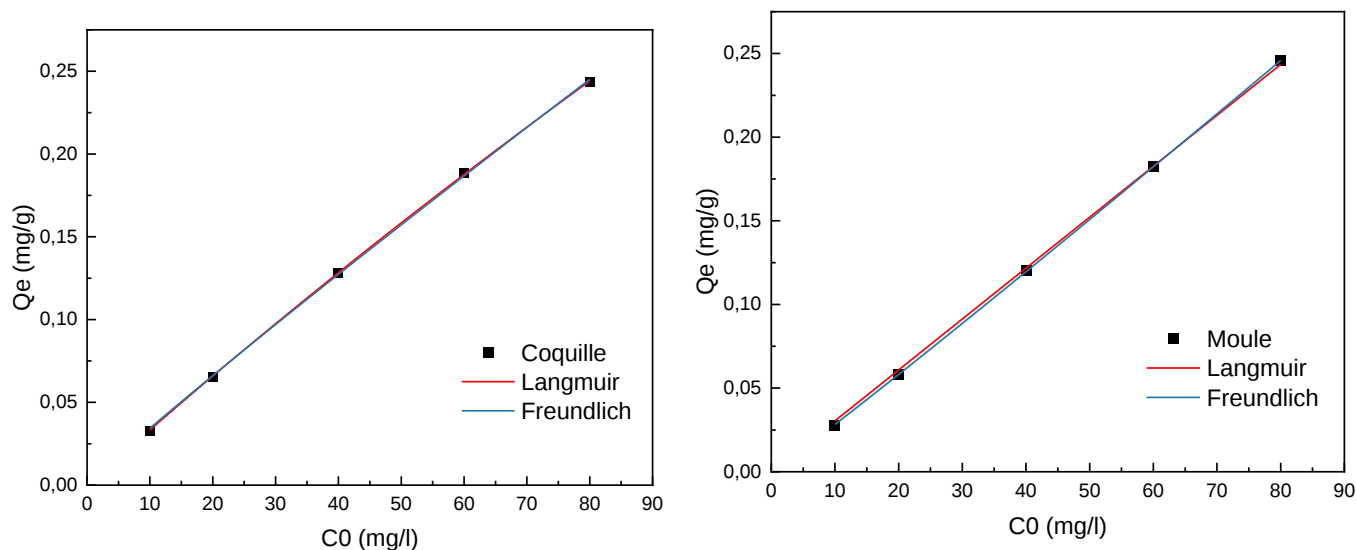
D'après le graphe et le tableau, les résultats de la modélisation indiquant que le modèle du pseudo-premier ordre s'ajuste le mieux à la cinétique avec un coefficient de corrélation R^2 élevé (0,93721) contre le pseudo-deuxième ordre (0,88626).

La valeur calculée (0,33528 mg/g) est très proche de l'expérimentale (0,328mg/g) ce qui confirme la fiabilité du modèle. Ce bon ajustement suggère que le mécanisme d'adsorption de type pseudo-premier ordre de nature physique caractérisé par des interactions faibles et une cinétique rapide.

III.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

III.3.2.1. Modèle de Langmuir et Freundlich

Les graphes présentent le tracé de la quantité adsorbée en fonction de concentration de VM pour les coquille et les moules figurent ci dessous:



CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le tableau représente les paramètres des deux modèles des isothermes d'adsorption du

Figure III.17: Représentation non linéaire des modèles de Freundlich et Langmuir de l'adsorption de VM sur les coquilles et les moules

colorant VM sur le CaO.

Tableau III.7 paramètres de Freundlich et Langmuir issus de la modélisation de l'isotherme d'adsorption de VM sur les coquilles et les moules

Coquille				Moule			
Langmuir		Freundlich		Langmuir		Freundlich	
$Q_{\max}$ (cal) mg/g	2,493	K_f	0,0039	$Q_{\max}$ (cal) mg/g	9,269	K_f	$3,089.10^{-7}$
$Q_{\max}$ (exp) mg/g	0,245			$Q_{\max}$ (exp) mg/g	0,245		
K	0,001	n	1,058	K	$3,284.10^{-6}$	n	0,961
R_L	$7,656.10^{-7}$	R^2	0,999	R_L	$7,834.10^{-6}$	R^2	0,999
R^2	0,999			R^2	0,999		

D'après les tableaux, l'étude des isothermes d'adsorption a été réalisée à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich appliquée sur les coquille et les moules, les résultats obtenus par rapport les deux échantillons montrent que:

- Le coefficient de corrélation R^2 est très bonne 0.99 pour les deux modèles
- La capacité maximale trouvée par Langmuir pour les coquilles est très proche de celle trouvée expérimentalement, indiquant une bonne performance d'adsorption
- Pour Freundlich, $1/n$ (1,05808) est légèrement supérieur à 1 donc adsorption moins favorable
- Ces résultats indiquent que le modèle de Langmuir est le plus adapté, qui signifie une adsorption en monocouche sur une surface homogène.

III.4. Caractérisation après adsorption

✧ Analyse IRTF

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

La figure 15 présente le spectre IRTF avant et après le processus d'adsorption de colorant VM. Il a été observé que après l'adsorption, l'intensité de deux bandes à diminuer que avant l'adsorption à $1405,852\text{ cm}^{-1}$ caractérisés d'une vibration de liaison O-H et l'autre à $704,783\text{ cm}^{-1}$ indique une vibration de liaison C-O, avec l'absence de pic à $3644,831\text{ cm}^{-1}$ après l'adsorption correspondante à l'étirement e la liaison O-H attribué au alcool. Ceci indique une modification de surface, proposant la fixation du VM sur les sites actifs.

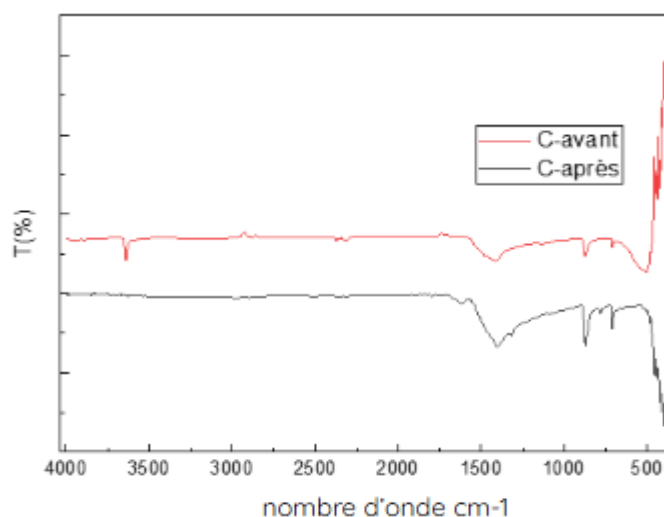


Figure III.18: Spectre IR-TF des coquilles à 800°C avant et après l'adsorption

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce mémoire représente une contribution, d'une part, à la valorisation de deux types de déchets, à savoir les coquilles de coque et de moule en adsorbants performants et efficaces, et d'autre part, à l'étude de l'élimination d'un colorant de vert malachite. Cette étude a été divisée en deux parties principales.

La première partie consiste à l'extraction d'oxyde de calcium à partir de ces déchets marins. Cette poudre a ensuite été soumise à une calcination à diverses températures (700 °C, 800 °C, 900 °C) pendant 1h et 800°C pendant 1h30min. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse à savoir la DRX, FTIR, et FRX.

À partir de l'analyse de DRX la poudre se présente aux différentes formes d'oxyde de calcium (Ca(OH)_2 , CaO) à différentes quantités, le traitement thermique influence le comportement structural, étant la température 900°C l'idéal afin d'obtenir une bonne cristallisation. L'analyse FRX a montré l'obtention de l'oxyde de calcium à 98,4% en masse à 800°C avec la présence de quelques traces d'impuretés. Les spectres IR-FT indiquent l'existence d'une large bande autour de 3639 cm^{-1} qui est associée aux vibrations d'élongation de la liaison O-H pour toute la température étudiée, ainsi les bandes autour de $870,703\text{ cm}^{-1}$ indiquant les vibrations de la liaison C-O.

La deuxième partie est un test d'adsorption du vert malachite sur divers adsorbants préparés. A été réalisé afin de tester la performance de CaO obtenu comme adsorbant. L'étude cinétique a montré que 30min est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre avec les moules et 60min pour les coquilles avec un rendement excellent de 98,9% pour les deux adsorbants.

Pour la suite de ce travail il serait bien de :

- ✓ faire plus de caractérisation physico-chimiques sur les supports CaO préparés à savoir la BET, XPS....
- ✓ Il sera intéressant d'aller à plus haute température de calcination et des temps de séjours plus long pour voir l'effet de ces deux paramètres sur la structure de ces supports.
- ✓ Tester le CaO obtenu comme support pour les réactions catalytiques.
- ✓ Faire un test HPLC afin de déterminer les molécules présentes dans la solution après adsorption pour mieux comprendre le phénomène de l'adsorption et rassurer qu'on avait vraiment une adsorption et non pas une décoloration du polluant.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. L. Yoon, B. T. Kim, B. O. Kim, and S. H. Han, “Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell,” *Waste Manag.*, vol. 23, no. 9, pp. 825–834, 2003, doi: 10.1016/S0956-053X(02)00159-9.
- [2] C. Z. Bencheikh Abdelwadoud, “Pollution de la Côte Est – Algérienne,” 2021.
- [3] “Managing Hazardous & Non-Hazardous Marine Waste To Keep Our Seas & Shipping Ports Clean,” Sustainability. [Online]. Available: <https://resustainability.ae/marine-waste-management/>
- [4] Alain Damien, *Guide du traitement des déchets Réglementation et choix des procédés*, 7th ed. janvier 2024, 2024.
- [5] “Déchets marins,” Ministères de aménagement du territoire transition écologique. [Online]. Available: <https://www.ecologie.gouv.fr/politiques-publiques/dechets-marins>
- [6] P. Terzioğlu, H. Öğüt, and A. Kalemtaş, “Natural calcium phosphates from fish bones and their potential biomedical applications,” Oct. 01, 2018, *Elsevier*. doi: 10.1016/j.msec.2018.06.010.
- [7] N. Suwannasingha, A. Kantavong, S. Tunkijjanukij, C. Aenglong, H. B. Liu, and W. Klaypradit, “Effect of calcination temperature on structure and characteristics of calcium oxide powder derived from marine shell waste,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 26, no. 2, p. 101441, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.JSCS.2022.101441.
- [8] J. M. Veiga *et al.*, “Identifying sources of marine litter,” 2016.
- [9] L. E. Fleming *et al.*, “Oceans and human health: emerging public health risks in the marine environment,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 53, no. 10–12, pp. 545–560, 2006.
- [10] R. P. Schwarzenbach, T. Egli, T. B. Hofstetter, U. Von Gunten, and B. Wehrli, “Global water pollution and human health,” *Annu. Rev. Environ. Resour.*, vol. 35, no. 1, pp. 109–136, 2010.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [11] V. Venugopal and K. Gopakumar, “Shellfish: nutritive value, health benefits, and consumer safety,” *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 16, no. 6, pp. 1219–1242, 2017.
- [12] S. Seesanong *et al.*, “Green Ca-source of cockle shells converted to calcium acetate for environmental sustainability,” *Heliyon*, vol. 10, no. 11, 2024.
- [13] M. Hariharan, N. Varghese, A. B. Cherian, P. V Sreenivasan, J. Paul, and A. Antony, “Synthesis and characterisation of CaCO₃ (Calcite) nano particles from cockle shells using chitosan as precursor,” *Int. J. Sci. Res. Publ*, vol. 4, no. 10, pp. 1–5, 2014.
- [14] C. Georges, “Use the ‘Insert Citation’ button to add citations to this document.,” 1998.
- [15] Z. Jannah, H. Mubarak, F. Syamsiyah, A. A. H. Putri, and L. Rohmawati, “Preparation of Calcium Carbonate (from Shellfish)/Magnesium Oxide composites as an antibacterial agent,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 2018, p. 12005.
- [16] R. J. Akester and A. L. Martel, “Shell shape, dysodont tooth morphology, and hinge-ligament thickness in the bay mussel *Mytilus trossulus* correlate with wave exposure,” *Can. J. Zool.*, vol. 78, no. 2, pp. 240–253, 2000.
- [17] R. Franck, “Frédéric FRAPPART,” 2006, *Citeseer*.
- [18] P. Minist, E. Sup, R. Scientifique, E. Nationale, R. F. Melle, and O. S. Devant, “Etude et suivi d ’ élevage de moules et d ’ huitres dans une ferme aquacole de l ’ est d ’ Alger « Ain Taya »,” 2021.
- [19] U. Professor W. P. Saunders, Adult Dental Care Education Group, University of Glasgow Dental School, 378 Sauchiehall Street, Glasgow G2 3JZ, “Calcium hydroxide pastes: classification and clinical indications,” *Int. Endod. J.*, vol. Volume32, no. 4, pp. 257–282, 2003, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1046/j.1365-2591.1999.00232.x>
- [20] N. Tangboriboon, R. Kunanurksapong, and A. Sirivat, “Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination,” *Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 313–322, 2012.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [21] S. El-Sherbiny, S. M. El-Sheikh, and A. Barhoum, "Preparation and modification of nano calcium carbonate filler from waste marble dust and commercial limestone for papermaking wet end application," *Powder Technol.*, vol. 279, pp. 290–300, 2015.
- [22] "Calcium Carbonate-Formula, Structure, Properties, Preparation, Uses, Practice Problems, and FAQs," Aakash institute. [Online]. Available: <https://www.aakash.ac.in/important-concepts/chemistry/calcium-carbonate>
- [23] M. Nor, A. M. AJ, A. Hassan, and K. W. Chang, "The organisation of the Department of Veterinary Services in Malaysia.," *Rev. Sci. Tech.*, vol. 22, no. 2, pp. 485–497, 2003.
- [24] H. E. Abbas, "استخلاص أكسيد الكالسيوم من قشور البيض".
- [25] B. Rand, "Calcination," R. J. B. T.-C. E. of A. C. M. BROOK, Ed., Oxford: Pergamon, 1991, pp. 49–51. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-034720-2.50023-X>.
- [26] C. Bich, "Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique," 2005, Lyon, INSA.
- [27] Y. Mimran, "Chalk deformation and large-scale migration of calcium carbonate," *Sedimentology*, vol. 24, no. 3, pp. 333–360, 1977.
- [28] L. H. G. A. Nihad, "Production du carbonate de calcium de grade pharmaceutique à partir des roches minières Algériennes : Purification et caractérisation.," 2024.
- [29] V. C. Srivastava, I. D. Mall, and I. M. Mishra, "Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 48, no. 1, pp. 370–379, 2009, doi: 10.1016/j.cep.2008.05.001.
- [30] E. Errais, "Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques," Université Strasbourg, 2011.
- [31] D. Abiven and A. Laplanche, "Asorption de pesticides sur charbon actif: acquisition et étude des paramètres d'équilibre et de cinétique. Mise en oeuvre du lit fluidisé en continu," 2002.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [32] C. E. BENMAMMAR and N. E. L. H. CHEBLI, “ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE PAR DECHET DE CAFE,” 2022.
- [33] S. E. Chitour, “Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU,” 1981, *Alger*.
- [34] S. E. S. Ayob Syafiq, Othman Norzila, Altowayti Wahid Ali Hamood, Khalid Faisal Sheikh, Bakar Norshila Abu, Tahir Muhammad, “Étude de l’adsorption des métaux lourds des eaux usées industrielles du bois par les déchets de palmier à huile,” *J. Ecol. Eng.*, 2021.
- [35] L. Lima *et al.*, “CHAPITRE 3 - Adsorption : Aspects fondamentaux et applications de l’adsorption pour le traitement des effluents,” pp. 41–88, 2021.
- [36] C. M. Creanga and T. H. Henri Delmas, “Procédé AD-OX d’élimination de polluants organiques non biodégradables : par adsorption puis oxydation catalytique,” 2007.
- [37] A. Robalds, G. M. Naja, and M. Klavins, “Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 304, pp. 553–556, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.042.
- [38] S. Benkhaya, S. M’rabet, and A. El Harfi, “Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes,” *Heliyon*, vol. 6, no. 1, 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03271.
- [39] V. K. Garg, R. Kumar, and R. Gupta, “Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: A case study of *Prosopis cineraria*,” *Dye. Pigment.*, vol. 62, no. 1, pp. 1–10, 2004, doi: 10.1016/j.dyepig.2003.10.016.
- [40] A. Yildirim and Y. Bulut, “Adsorption behaviors of malachite green by using crosslinked chitosan/polyacrylic acid/bentonite composites with different ratios,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 17, p. 100560, 2020, doi: 10.1016/j.eti.2019.100560.
- [41] S. Srivastava, R. Sinha, and D. Roy, “Toxicological effects of malachite green,” *Aquat. Toxicol.*, vol. 66, no. 3, pp. 319–329, 2004, doi: 10.1016/j.aquatox.2003.09.008.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [42] D. M. Kosmulski, *Chemical Properties of Material Surface*. 2001.
- [43] H. GHERIB, “Préparation, Caractérisation et Activité Catalytique de Nanoparticules de Rhodium,” 2022.
- [44] F. SERIDI, “Préparation sous irradiation et propriétés structurales des nanoalliages Ni-Ce et Ni-Pt supportés sur Al₂O₃,” 2017.
- [45] B. Meriem and D. Nehari, “Étude d’adsorption de la caféine par le charbon actif Et noyau d’olive,” 2023.
- [46] V. V Thirion-Merle, “Spectrométrie de fluorescence X,” *Circ. Proven. des matériaux dans les sociétés anciennes*, 2014.
- [47] T. M. Elmorsi, “Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent,” *J. Environ. Prot. (Irvine., Calif.)*, vol. 2, no. 06, p. 817, 2011.
- [48] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [49] N. Ayawei, A. T. Ekubo, D. Wankasi, and E. D. Dikio, “Adsorption of congo red by Ni/Al-CO₃: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies,” *Orient. J. Chem.*, vol. 31, no. 3, p. 1307, 2015.
- [50] W. Suryaputra, I. Winata, N. Indraswati, and S. Ismadji, “Waste capiz (*Amusium cristatum*) shell as a new heterogeneous catalyst for biodiesel production,” *Renew. Energy*, vol. 50, pp. 795–799, 2013.
- [51] P. Khemthong *et al.*, “Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production,” *Catal. Today*, vol. 190, no. 1, pp. 112–116, 2012.
- [52] P. Boey, G. P. Maniam, S. Abd Hamid, and D. M. H. Ali, “Utilization of waste cockle shell (*Anadara granosa*) in biodiesel production from palm olein: Optimization using response surface methodology,” *Fuel*, vol. 90, no. 7, pp. 2353–2358, 2011.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [53] F. Farcas and P. Touzé, “La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF),” *Bull. Lab. Ponts Chaussées*, vol. 230, pp. 77–88, 2001.
- [54] K. Berent, S. Komarek, R. Lach, and W. Pyda, “The effect of calcination temperature on the structure and performance of nanocrystalline mayenite powders,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 21, 2019, doi: 10.3390/ma12213476.
- [55] E. O. Oyelude, J. A. M. Awudza, and S. K. Twumasi, “Removal of malachite green from aqueous solution using pulverized teak leaf litter : equilibrium , kinetic and thermodynamic studies,” *Chem. Cent. J.*, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1186/s13065-018-0448-8.
- [56] A. K. S. et Arun K. Utkarsh Dixit , Kaman Singh , Sudhanshu Mohan, “Activité de surface, mécanismes, cinétique et étude thermodynamique de l’adsorption du colorant vert malachite sur des feuilles de Moringa oleifera fonctionnalisées à l’acide sulfurique à partir d’une solution aqueuse,” vol. 196, 2023.