

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad Dahleb Blida 1



**Faculté des Sciences
Département de chimie
Mémoire de Fin d'Etudes**

En vue de l'obtention du diplôme de

**Master en Chimie
Spécialité : Chimie analytique
Thème**

**Élaboration d'un adsorbant à base de bio-matériau :
Application à l'élimination du colorant Bleu de Méthylène**

Présenté Par :

M^{elle} Hassanine Melek

M^{elle} Bounadja Dalel

M^{elle} Hechchad Raounek

Soutenu le : 25 juin 2025

Devant le jury composé de :

M^{me} A. KEZZIM

Présidente

MCB

USD BLIDA 1

M^{me} S. OUKIL

Promotrice

MCB

USD BLIDA 1

M^{me} S. CHIKHI

Co-promotrice

Docteure

C.R.A.P.C

M^{me} Y. BRAHAMI

Examinatrice

MAA

USD BLIDA 1

Promotion 2024/2025

REMERCIEMENT

Avant tout, nous remercions Dieu Tout-Puissant pour nous avoir accordé la force,

Le courage, la volonté et surtout la patience nécessaire pour mener à bien ce travail, ainsi que pour toutes les belles personnes qu'Il a mises sur notre route.

Ce mémoire a vu le jour au sein du Laboratoire de Chimie de l'Université Saad Dahleb – Blida.

Nous adressons un grand merci à tous nos enseignants et au personnel du Département

De Chimie pour leur engagement, leur bienveillance et leur accompagnement tout au long de notre parcours.

*Nous exprimons toute notre gratitude à notre chère encadrante, **M^{me} Oukil S.**, pour*

Sa confiance, ses conseils précieux et son exigence qui nous ont constamment poussés à donner le meilleur de nous-mêmes.

***Mme Chikhi S.**, en tant que Co-promotrice, pour son aide précieuse et son accompagnement.*

Nos remerciements vont également à :

***M^{me} Kezzim A.**, pour l'honneur qu'elle nous a fait de présider ce jury.*

***M^{me} Brahami Y.**, pour avoir accepté d'examiner notre travail.*

Nous n'oublions pas nos collègues, qui ont été présents avec leur bonne humeur, leur soutien moral et leur aide tout au long de cette aventure.

Enfin, un merci du fond du cœur à toutes les personnes, proches ou lointaines, qui ont, d'une manière ou d'une autre, contribué à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents,
Sans vous je ne suis personne, c'est le reflet de votre amour et
Confiance en moi que je puise la force et le courage pour Faire mieux,
Pour toi PAPA, pour toi MAMA, fontaine
D'amour et d'affection, symbole de ma gratitude, de ma
Reconnaissance, quoi que je puisse dire, je ne saurai vous
Rendre hommage, que Dieu vous préserve de tout malheur
A mon frère DJIDI et ma jolie sœur MOUNIA Je vous souhaite un avenir plein de joie, de
bonheur, de réussite et de sérénité.
A mes chères grands-mères MAMA ZAHIA et HBIBA vos prières et vos bénédictions m'ont
été d'un grand secours pour mener à bien mes études
A mes tentes et oncles et mes chers cousins et cousines, merci pour tous vos encouragement et
présences
A la personne qui a été toujours là pour moi, qui m'a toujours soutenu,
Qui à donner sens à ma vie, à toi KAOUTHER que Dieu te garde pour moi.
A mes adorables binômes MELEK et RAOUNEK, merci pour cette amitié inestimable qui a
illuminé mon parcours et enrichi cette expérience
Vos présences dans mon cœur est un trésor précieux
A toutes mes collègues "promo 2025" avec lesquelles j'ai partagé que des moments de joie et de
bonheur
A toute personne formidable que je connaisse que ce travail soit l'accomplissement de vos
vœux allégués, et le fruit de votre soutien infailible
Enfin je dédie ce travail à moi-même
C'est le temps D'y être !*

Dafel

Dédicace

A ce qui m'ont tout donné sans rien en retour a ceux qui m'ont encouragé et soutenu dans mes moments les plus difficiles.

À mes chers parents, qui ont éclairé le chemin de ma vie par leurs encouragements, leur dévouement exemplaire et leurs immenses sacrifices tout au long de mes études, et qui ont toujours aimé me voir réussir, je leur adresse toute ma gratitude pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

A mes chères sœurs : Assala, Wissal et Doha

A mon cher frère : Mohamed

A toute ma grande famille qui m'a permis de vivre dans un environnement serein.

À mes chères binôme Raounek et Dalel, Merci d'être toujours là pour moi et pour votre soutien.

À ma précieuse amie Meriem, pour sa présence, ses encouragements et sa bienveillance tout au long de ce parcours.

À Mme Cherifa Hettab, Pour son soutien.

A toutes mes amies en qui j'ai toujours trouvé le réconfort.

Melek.

Dédicace

Je dédie ce travail à ma chère famille, source inépuisable d'affection, de patience et de soutien.

*À mes deux frères **Youcef** et **Diyaa**, à ma sœur **Kaouther**, ainsi qu'à mon petit neveu **Wassim**, à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude et dire qu'il est le secret de ma joie. Merci pour leur présence constante et leurs encouragements dans chaque étape de ma vie.*

*À mes amies fidèles : **Rana**, **Issmahane**, **Manel**, **Khaoula**, **Ryhane** et **Ghodbane Nour El Houda** pour leur soutien moral, leurs mots réconfortants et leur bienveillance tout au long de ce parcours.*

*J'ai également eu l'honneur de collaborer avec mes collègues **Melek** et **Dalel** dans le cadre de cette recherche ; leur implication et leur esprit d'équipe ont enrichi cette expérience humaine et scientifique.*

*Je tiens enfin à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Lebbad N.**, dont l'accompagnement, la bienveillance et la rigueur ont marqué ma vision de l'éducation et éveillé en moi un véritable intérêt pour la quête du savoir.*

Raounek

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

Introduction	3
I.1. Pollution des eaux	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Pollution des eaux par les colorants	3
I.2. Généralités sur les colorants.....	4
I.2.1. Définition d'un colorant	4
I.2.2. Origine de la coloration d'une substance	4
I.2.3. Nature des colorants	5
I.2.4. Classification des colorants	6
I.2.5. Bleu de méthylène	9
I.2.6. Impact des colorants sur l'environnement.....	9
I.3. Généralité sur le phénomène d'adsorption.....	12
I.3.1. Définition.....	12
I.3.2. Les différents types d'adsorption	13
I.3.3. Description du mécanisme d'adsorption	13
I.3.4. Facteurs influençant l'adsorption	14
I.3.5. Isotherme d'adsorption	15
I.3.6. Les modèles d'isothermes d'adsorption	16
I.3.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption	19
I.3.8. Aspects énergétiques.....	21
I.4. Les biosorbants.....	21
I.4.1. Définition et origine des biosorbants	21
I.4.2. Classification des biosorbants.....	22
I.4.3. Modification des biosorbants.....	22
I.5. Les écaille de poisson.....	23
I.5.1. Définition.....	23
I.5.2. Types d'écaille de poisson.....	23
I.5.3. Composition	23
I.5.4. Structure d'écaille de poisson	24
I.5.5. Les écailles de poisson appliqués à la dépollution des effluents.....	25

Introduction	27
II.1 Produits chimiques	27
II.2 Polluant Modèle (Adsorbat)	27
II.3 Matériau adsorbant	28
II.3.1 Préparation du biomatériau	28
II.3.2 Modification du biomatériau	28
II.4 Techniques de caractérisation des matériaux adsorbants	29
II.4.1 Comportement des matériaux adsorbants en milieu aqueux	30
II.4.2 pH au point de charge zéro	30
II.4.3 La spectrométrie infrarouge	30
II.4.4 Diffraction des rayons X	31
II.4.5 Propriétés texturales	32
II.5 Mise en œuvre de l'adsorption	32
II.5.1 Préparation de la solution BM	32
II.5.2 Dispositif expérimental d'adsorption	33
II.5.3 La spectrophotométrie UV /Vis	34
II.5.4 Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption	34
II.5.5 Établissement de la courbe d'étalonnage	35
II.5.6 Calcul des quantités adsorbées du rendement	36
II.5.7 Conditions opératoires	36
Introduction	38
III.1 Comportement des matériaux en milieux aqueux	38
III.2 Détermination du pH du point de charge zéro	39
III.3 Diffraction des rayons X	41
III.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	43
III.5 Propriétés texturales	44
Introduction	47
IV.1 Paramètres d'adsorption et aspects énergétiques	47
IV.1.1 Effet des traitement physico-chimiques appliqué au biomatériau (PEP)	47
IV.1.2 Effet du temps de contact	49
IV.1.3 Effet de la masse d'adsorbant	50
IV.1.4 Effet de la concentration initiale	50
IV.1.5 Effet de la température	51
IV.2 Aspects énergétiques	52
IV.3 Isothermes d'adsorption	53

IV.3.1	Isothermes simples d'adsorption	53
IV.3.2	Modélisation des isothermes d'adsorption	54
IV.3.3	Analyse graphique	58
IV.3.4	Surface accessible au bleu de méthylène.....	58
IV.3.5	Comparaison de notre étude avec d'autres travaux.....	59
IV.4	Modèles cinétique et mécanisme d'adsorption	60
IV.4.1	Modèles cinétiques	61
IV.5	Impact de l'adsorption sur la structure du matériau adsorbant	65
IV.5.1	Diffraction des rayons X.....	65
IV.5.2	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	66
IV.5.3	Propriétés texturales de la PEP _{NaOH-60'}	67
IV.6	Mécanistique d'adsorption du couple BM/ PEP _{NaOH-60'}	67

Liste des figures

Figure I. 1. Etapes de transfert d'un adsorbat sur un matériau poreux.	14
Figure I. 2. Classification des isothermes d'adsorption.	15
Figure II. 1. Processus de préparation de l'adsorbant : a) Lavage, b) Séchage et c) Broyage.	28
Figure II. 2. Organigramme de préparation des matériaux adsorbants.	29
Figure II. 3. Spectrophotomètre Infrarouge.	31
Figure II. 4. Diffractomètre des rayons X.	31
Figure II. 5. Analyseur de surface spécifique "ASAP 2020".	32
Figure II. 6. Dispositif expérimental de l'adsorption du BM.	33
Figure II. 7. Spectre d'absorption UV-visible du BM.	34
Figure II. 8. Série de solutions filles et solution mère du BM.	35
Figure II. 9. Courbe d'étalonnage du BM.	35
Figure III. 1. Évolution du pH des adsorbant en fonction du temp. a : PEP, b : $\text{PEP}_{\text{H}_2\text{O}-15'}$ et c : $\text{PEP}_{\text{NaOH}-60'}$	39
Figure III. 2. Point de chargé zéro des matériaux étudiés	40
Figure III. 3. Diffractogramme des rayons X des matériaux adsorbants.	42
Figure III. 4. Spectres IRTF de la PEP brute et modifié.	43
Figure IV. 1. Effet des traitements physico-chimiques sur les propriétés adsorbantes de la PEP.	48
Figure IV. 2. Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM	49
Figure IV. 3. Effet de la masse sur l'adsorption du BM	50
Figure IV. 4. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du BM.	51
Figure IV. 5. Effet de la température sur l'adsorption du BM.	52
Figure IV. 6. Représentation de l'équation de Van't Hoff pour la $\text{PEP}_{\text{NaOH}-60'}$	52
Figure IV. 7. Isotherme simple d'adsorption du BM sur la $\text{PEP}_{\text{NaOH}-60'}$	54
Figure IV. 8. RNL des différentes isothermes d'adsorption à deux paramètres du colorant BM sur la $\text{PEP}_{\text{NaOH}-60'}$	55
Figure IV. 9. RNL des différentes isothermes d'adsorption à trois paramètres du colorant BM sur la $\text{PEP}_{\text{NaOH}-60'}$	56
Figure IV. 10. Évolution facteur de séparation R_L en fonction de C_0	57
Figure IV. 11. Représentation des valeurs prédites selon Langmuir et Freundlich et expérimentales.	58
Figure IV. 12. RNL des modèles cinétiques d'adsorption de BM sur $\text{PEP}_{\text{NaOH}-60'}$	61

Figure IV. 13. RL du modèle de la diffusion externe du couple BM/PEP _{NaOH-60'}	62
Figure IV. 14. Modèle de diffusion intra-particulaire avec des multi-linéarités pour l'adsorption du colorant BM sur la PEP _{NaOH-60'}	64
Figure IV. 15. Diffractogrammes des rayons X du meilleur adsorbant avant et après adsorption.	65
Figure IV. 16. Spectres IRTF de la PEP _{NaOH-60'} avant et après adsorption.	66

Liste des tableaux

Tableau I. 1.Relation entre la longueur d'onde adsorbée et la couleur transmise.....	4
Tableau I. 2.Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	5
Tableau I. 3.Classification chimique des colorants.	7
Tableau I. 4. Caractéristiques et propriétés générales des colorants tinctoriaux.....	8
Tableau I. 5. Quelques caractéristiques de bleu de méthylène.....	9
Tableau I. 6. Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.	13
Tableau I. 7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	15
Tableau I. 8. Applications des matériaux dérivés d'écaillés de poisson dans la dépollution des effluents : état de l'art.....	25
Tableau II. 1. Les produits chimiques utilisés dans cette étude.....	27
Tableau II. 2.Caractéristiques physico-chimiques du BM.	27
Tableau II. 3. Caractéristiques spectroscopiques du polluant étudié.....	36
Tableau II. 4. Conditions opératoires des adsorptions réalisées en batch.	36
Tableau III. 1. Valeur du pH_{pcz} des matériaux adsorbants.....	44
Tableau III. 2. Caractéristiques texturales de la PEP avant et après modification.	44
Tableau III. 3. Comparaison des propriétés texturales des écaillés de poisson brutes et modifiées avec la littérature.	45
Tableau IV. 1. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur la $PEP_{NaOH-60'}$	55
Tableau IV. 2. Paramètres des modèles d'isotherme appliqués en RNL, aux équilibres d'adsorption du BM sur la $PEP_{NaOH-60'}$	56
Tableau IV. 3. Comparaison des surfaces spécifiques S_{BM} et S_{BET}	59
Tableau IV. 4. Capacité d'adsorption maximale de Langmuir pour l'adsorption du BM sur quelques adsorbants d'origine naturelle à température ambiante.	60
Tableau IV. 5. Paramètres des modèles cinétiques appliqués à l'adsorption de BM sur la $PEP_{NaOH-60'}$	62
Tableau IV. 6. Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire avec des segments.....	64
Tableau IV. 7. Caractéristiques texturales de la $PEP_{NaOH-60'}$ avant et après adsorption.....	67

Liste des abréviations

Abs : Absorbance.
BM : Bleu de Méthylène.
BET : Brunauer-Emmett-Teller.
 C_e : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre.
DCO : Demande chimique en oxygène.
DRX : Diffraction des rayons X.
IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.
PEP : Poudre d'écailles de poisson.
PEP_{H₂O} : Poudre d'écailles de poisson traitée par l'eau chaude.
PEP_{NaOH} : Poudre d'écailles de poisson modifiée par NaOH.
pH : Potentiel d'Hydrogène.
pH_{PCZ} : pH du point de charge zéro.
 Q_t : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t.
 Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre.
 Q_{max} : Quantité maximale adsorbée.
R : Constante des gaz parfaits.
 R^2 : Coefficient de corrélation.
RB : Réactif Bleu.
 R_L : Régression linéaire.
RNL : Régression non linéaire.
RO : Réactif Orange.
 S_{BET} : la surface spécifique BET.
 S_{BM} : Surface spécifique au bleu de méthylène.
 $T_{éb}$: Température d'ébullition.
UV : Ultra-Violet.
UV/Vis : Spectrophométrie Ultra-Violet /Visible.
US : Ultrason.
 V_T : Volume total des pores.
 χ^2 : Test statistique khi-carré.
 ΔG° : Enthalpie libre standard.
 ΔH° : Enthalpie standard.
 ΔS° : Entropie standard.
 ΔpH : Différence entre les valeurs initiales et finales de pH.
 λ_{max} : Longueur d'onde maximale.

Résumé

Dans cette étude, la poudre d'écailles de poisson *Diplodus sargus* (PEP) a été utilisée comme biosorbant à faible coût pour l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse, selon un mode d'adsorption en batch. La PEP, à l'état brut ou après modification, a été caractérisée avant et après adsorption par spectroscopie IRTF, diffraction des rayons X (DRX) et analyse BET. L'effet de différents paramètres a été évalué : effet du traitement, temps de contact, masse d'adsorbant, concentration initiale et température. Les résultats ont montré que la PEP_{NaOH-60'} est le matériau le plus performant, avec un équilibre atteint après 180 minutes. La cinétique suit le modèle du pseudo-second-ordre, et les isothermes de Langmuir et de Freundlich décrivent le mieux les données expérimentales, avec une capacité d'adsorption maximale de 79,52 mg/g. Les paramètres thermodynamiques indiquent un processus d'adsorption physique, spontané et exothermique.

Mots clés : Ecailles de poisson, Bleu de Méthylène, adsorption, cinétique, isothermes.

Abstract

In this study, *Diplodus sargus* fish scale powder (PEP) was used as a low-cost biosorbent for the removal of methylene blue from aqueous solution in a batch adsorption mode. The PEP, either in its raw form or after chemical modification, was characterized before and after adsorption using FTIR spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and BET surface area analysis. The effects of various parameters were evaluated, including the effect of treatment, contact time, adsorbent dose, initial dye concentration, and temperature. The results showed that PEPNaOH-60' was the most effective adsorbent, with equilibrium reached after 180 minutes. The kinetic data fitted well with the pseudo-second-order model, while the Langmuir and Freundlich isotherms best described the adsorption behavior, with a maximum adsorption capacity of 79,52 mg/g. Thermodynamic parameters indicated that the adsorption process was physical, spontaneous, and exothermic.

Keywords: Fish scales, Methylene Blue, adsorption, kinetics, isotherms.

ملخص

في هذه الدراسة، استُخدمت مسحوق حراشف سمك (*Diplodus sargus* (PEP) كمادة ماصة منخفضة التكلفة لإزالة صبغة أزرق الميثيلين من محلول مائي، وذلك وفقاً لنظام الامتزاز على دفعات. تم توصيف مسحوق الحراشف، سواء في حالته الخام أو بعد تعديله، قبل وبعد عملية الامتزاز باستخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF)، حيود الأشعة السينية (XRD)، وتحليل BET.

تم تقييم تأثير عدة عوامل: نوع المعالجة، زمن التلامس، كتلة المادة الماصة، التركيز الابتدائي ودرجة الحرارة. أظهرت النتائج أن العينة المعدلة بـ NaOH لمدة 60 دقيقة (PEPNaOH-60') هي الأكثر كفاءة، حيث تم الوصول إلى التوازن بعد 180 دقيقة. تتبع الحركية نموذج الرتبة الثانية الكاذبة، وتم تمثيل بيانات التوازن بشكل أفضل بواسطة نماذج لانغمور وفرويندلش، مع سعة امتزاز قصوى تبلغ 79,52 ملغ/غ. تشير المعلومات الثرموديناميكية إلى أن عملية الامتزاز فيزيائية، تلقائية ومرافقة لانبعاث حرارة.

الكلمات المفتاحية: حراشف السمك، أزرق الميثيلين، الامتزاز، الحركية، الإيزوثرمات.



Introduction Générale

Introduction Générale

La pollution générée par les activités humaines constitue une menace croissante pour l'homme et les écosystèmes. Parmi les sources majeures de cette pollution, les rejets issus de l'industrie textile présentent un danger important pour la santé humaine, en raison notamment de l'usage massif de colorants lors des procédés de teinture. Ces effluents sont souvent fortement concentrés en substances colorantes et en composés toxiques, dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques classiques peu efficaces. Cette difficulté est principalement attribuée à la structure chimique complexe des colorants, caractérisée par la présence de cycles aromatiques. Ainsi, le développement de techniques de traitement plus performantes, sélectives et adaptées à ces composés devient une priorité environnementale [1].

Parmi les méthodes de traitement explorées, l'adsorption se distingue par sa simplicité de mise en œuvre, son efficacité élevée et son coût relativement abordable. Elle s'impose ainsi comme une solution prometteuse pour répondre à la problématique de la dépollution des effluents textiles abordée dans ce travail. Toutefois, l'efficacité de ce procédé est étroitement liée aux propriétés de l'adsorbant utilisé. La littérature scientifique recense une large gamme de matériaux capables de fixer les colorants organiques, allant des matériaux conventionnels aux biosorbants innovants. Le charbon actif demeure l'adsorbant de référence, principalement en raison de sa grande surface spécifique et de sa forte capacité d'adsorption. Cependant, son coût élevé et les difficultés associées à sa régénération restreignent son utilisation à grande échelle, en particulier dans les pays en développement [2-3].

C'est dans cette optique que, au cours des deux dernières décennies, de nombreuses recherches se sont orientées vers l'exploitation de matériaux d'origine naturelle, utilisés soit à l'état brut, soit après modification, en tant qu'adsorbants alternatifs. L'objectif est de développer des solutions capables de remplacer le charbon actif, tout en étant plus économiques, abondantes, renouvelables et respectueuses de l'environnement [4].

Ces biosorbants, caractérisés par leur très faible coût de revient, ont démontré une efficacité notable à l'échelle de laboratoire pour l'élimination de diverses substances organiques et inorganiques. Parmi ces matériaux issus de la biomasse, les écailles de poisson suscitent un intérêt croissant. Leur utilisation en tant qu'adsorbants constitue une approche émergente dans le domaine du traitement des eaux, offrant un potentiel prometteur tant sur le plan de la performance que de la valorisation des déchets biologiques [5].

Dans ce contexte, le présent travail s'intéresse à la valorisation des écailles de poisson comme biosorbant pour le traitement des eaux contaminées par des colorants textiles. Ce choix repose sur plusieurs considérations : leur disponibilité en tant que déchet, leur structure composée majoritairement de collagène et d'hydroxyapatite, ainsi que leur aptitude naturelle à

Introduction Générale

fixer des polluants. Afin d'améliorer leur performance, des traitements physico- chimiques ont été envisagés pour modifier leur structure superficielle et accroître leur affinité vis-à-vis de la molécule ciblée. La progression de cette étude s'articule autour de quatre chapitres :

- ❖ *Le premier chapitre* est dédié à une étude bibliographique portant sur les colorants, le phénomène d'adsorption ainsi que les matériaux biosorbants d'origine naturelle utilisés dans le traitement des effluents.
- ❖ *Le deuxième chapitre* décrit la démarche expérimentale adoptée dans le cadre de cette étude. Il présente les différentes étapes de préparation du biosorbant, les conditions opératoires retenues pour les essais d'adsorption, ainsi que les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des matériaux.
- ❖ *Le troisième chapitre* est consacré à la caractérisation physico-chimique des matériaux, qu'ils soient bruts ou modifiés.
- ❖ *Le quatrième chapitre* présente et discute l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Il est structuré en trois parties :
 - La première partie analyse l'influence de paramètres clés sur l'efficacité de l'élimination du polluant, ainsi que les aspects énergétiques du processus d'adsorption.
 - La deuxième partie est consacrée à l'étude des isothermes d'adsorption, avec une attention particulière portée à l'identification du modèle le plus représentatif.
 - La troisième partie traite des modèles cinétiques et explore les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption, afin de mieux comprendre les étapes limitantes du processus.

Enfin, ce mémoire se conclut par un bilan général récapitulant les principales conclusions tirées des résultats expérimentaux. Des perspectives de recherche sont également proposées, en vue de compléter et d'approfondir les axes explorés dans cette étude.

Chapitre I

Synthèse

Bibliographique

Introduction

Ce chapitre s'ouvre sur une revue critique de la littérature concernant les effluents industriels, en mettant l'accent sur la problématique des colorants et leurs effets potentiels sur la santé humaine ainsi que sur les écosystèmes. Il examine ensuite les principales stratégies de traitement des eaux usées liquides, en accordant une attention particulière à l'adsorption, identifiée comme une méthode clé dans cette étude. Enfin, la dernière partie est consacrée à l'étude des bioadsorbants d'origine aquatique, en tant qu'alternatives durables aux adsorbants conventionnels.

I.1. Pollution des eaux

I.1.1. Définition

La pollution de l'eau entraîne des effets spécifiques étroitement liés aux particularités écologiques des milieux aquatiques. L'eau, en tant que solvant universel, possède une forte capacité à dissoudre une grande variété de substances chimiques, qu'elles soient d'origine minérale ou organique. Elle peut également mettre en suspension des matières insolubles et des déchets solides. Ainsi, tout polluant introduit dans un écosystème aquatique est susceptible d'être transporté sur de longues distances par l'intermédiaire du cycle hydrologique, bien au-delà de son point d'émission initial. Par ailleurs, la faible solubilité des gaz, notamment de l'oxygène, limite leur disponibilité dans les milieux aquatiques, rendant ces derniers particulièrement sensibles à la pollution organique[6]. Il existe plusieurs manières de classer la pollution, Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories [7].

- **Pollution chimique :** Elle provient de substances minérales (nitrates, phosphates, métaux, etc.) et organiques (pesticides, solvants, colorants...) rejetées dans les eaux. Ces polluants sont toxiques pour les organismes vivants et aggravent la dangerosité des matières organiques présentes.
- **Pollution physique :** Elle désigne la pollution thermique due à la température élevée causant une diminution de la teneur en oxygène dissous ainsi qu'une réduction de la solubilité des gaz et la pollution mécanique, qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variés dans l'eau ; qui lui confèrent un caractère trouble.
- **Pollution biologique :** Les agents biologiques de pollution de l'eau sont les micro-organismes et les matières organiques fermentescibles.

I.1.2. Pollution des eaux par les colorants

Dans certaines industries (industrie alimentaire, chimique, textile, ...) on trouve une pollution qualifiée dissoute, qui peut avoir un caractère biodégradable mais certaines eaux de

Synthèse Bibliographique

fabrication contiennent des produits toxiques dont la présence peut masquer la valeur réelle de la pollution biodégradable. A titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industries textiles qui génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants [8]. La production mondiale des colorants est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection. Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants [9].

I.2. Généralités sur les colorants

I.2.1. Définition d'un colorant

On appelle colorant toute substance qui, mise au contact de façon appropriée avec un support, se fixe ou se dissout dans ce dernier de façon durable, en lui conférant une nouvelle propriété : la couleur [10].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau I.1 [11].

Tableau I. 1. Relation entre la Longueur d'onde adsorbée et la couleur transmise.

Longueur d'onde absorbée $\lambda(\text{\AA})$	Couleur observée (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900 (orange)	Bleu

I.2.2. Origine de la coloration d'une substance

La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés 'chromophore'. Un chromophore est un groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées. L'existence d'une séquence suffisamment longue de

Synthèse Bibliographique

doubles liaisons conjuguées dans une molécule organique, ou l'association avec un ou plusieurs auxochromes, crée un nuage électronique délocalisé pouvant entrer en résonance avec le rayonnement incident et ainsi l'absorber. Un auxochrome est un groupement d'atomes ionisables pouvant changer la fréquence d'absorption d'un chromophore. Il joue parfois un rôle dans l'accroche du colorant sur le matériau. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe 'auxochrome' donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [12] (Voir Tableau I.2).

Tableau I. 2. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [7].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfur (>S)	Donneurs d'électrons (-Cl)
Cycle de benzène	Donneurs d'électrons (-Br, -I)

I.2.3. Nature des colorants

- **Colorants naturels :** Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve [13].
- **Colorants synthétiques :** Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison

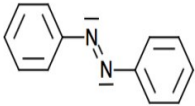
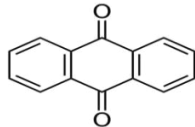
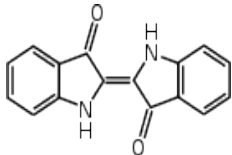
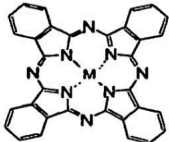
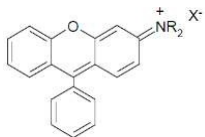
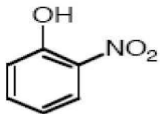
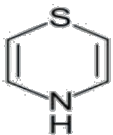
que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers [13].

I.2.4. Classification des colorants

Les colorants peuvent être répartis en deux classes distinctes : d'après leur structure chimique (classes chimiques) ou selon leur méthode d'application aux différents substrats (classes tinctoriales)[14].

- **Classification chimique :** Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore, ce classement semble satisfaire à la fois les chimistes qui les caractérisent et les industriels qui les produisent. La classification chimique des colorants les plus utilisés est résumée dans le Tableau I.3.

Tableau I. 3. Classification chimique des colorants.

Classe	Caractérisation et propriétés	Structures générales
Azoïques (Azo)	Ces colorants ont pour chromophore le groupe $-N=N-$, environ 50% des colorants commerciaux sont des composés mono, di, tri, voire poly-azoïques. Ces composés organiques sont très résistants à la biodégradation.	
Anthraquinoniques	Ces colorants, dérivés de l'anthracène et basés sur un noyau quinonique, sont principalement utilisés pour teindre les fibres polyester et constituent, après les azoïques, les plus importants sur le plan commercial.	
Indigoïdes	Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.	
Phtalocyanines	Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique. Leur structure complexe s'organise autour d'un atome central métallique (M= (Cu, Ni, Co, etc.)) Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres.	
Xanthènes	Ces composés, fortement fluorescents, sont utilisés comme traceurs en environnement et comme colorants dans les industries alimentaire, cosmétique, textile et de l'impression.	
Nitrés et nitrosés	Ces colorants, peu nombreux et anciens, restent utilisés en raison de leur faible coût et de leur structure simple, comprenant un groupe nitro en position ortho et un groupement électrodonneur.	
Thiazine	Ces colorants, dont le chromophore est un noyau phénazonium et les auxochromes des groupes aminés en para du soufre, sont utilisés en textile, médecine, pharmacie et biologie. Le plus représentatif est le bleu de méthylène.	

- **Classification tinctoriale** : On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes. Ce mode de classement n'est pas au centre de l'étude chimique, mais il permet de se renseigner sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, de son affinité pour les diverses fibres et de se rendre compte des mécanismes de fixation du colorant dans

la fibre. Le Tableau I.4, résume les différents types de colorants d'après la classification tinctoriale.

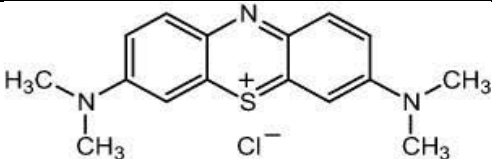
Tableau I. 4. Caractéristiques et propriétés générales des colorants tinctoriaux.

	Colorants	Caractérisation et propriétés
Solubles dans l'eau	Cationiques ou basiques	Les colorants cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ces produits résistent mal à l'action de la lumière de ce fait, ils ne sont pas utilisés pour la teinture des fibres naturelles. Avec l'apparition des fibres synthétiques, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt. Certains parmi ces colorants, présentent une activité biologique et/ou antiseptique, comme le bleu de méthylène.
	Anioniques ou acides	Ces colorants sont en général des sels sodiques dont les anions sont porteurs de substituants hydrophiles, principalement des groupements acide-sulfoniques, cette classe de colorants est la plus utilisée.
	Réactifs	Ces colorants constituent la classe la plus récente de colorants. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres.
	Directs	Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques.
Insolubles dans l'eau	Cuve	Ces colorants, doivent d'abord être transformés en dérivés solubles par une réduction en milieu alcalin. Une fois appliqués sur la fibre, ils sont réoxydés sur place pour retrouver leur forme insoluble d'origine. Les colorants de cuve, reconnus pour leur excellente résistance aux agents de dégradation, restent encore largement utilisés, comme c'est le cas de l'indigo pour la teinture des jeans.
	Mordants	Ce type de colorants contient généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, chrome, cobalt, cuivre, nickel ou fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
	Azoïques	Ces colorants ont une structure chimique parfois identique à celle des colorants azo, bien qu'ils soient appliqués de manière radicalement différente. Le colorant azoïque insoluble, présent dans la fibre, nait d'un couplage entre une arylamine diazotée et un naphtol. Toutefois, l'avènement des colorants réactifs a supplanté cette classe de colorants plus coûteux.

I.2.5. Bleu de méthylène

Dans cette étude, nous avons retenu le colorant bleu de méthylène (BM) en tant que polluant organique des eaux. Ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau I.5.

Tableau I. 5. Quelques caractéristiques de bleu de méthylène [15].

Dénomination	Bleu de méthylène (BM)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Indice	CI 52015
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Formule semi-développée	
Dimension (Diamètre)	15Å [16]
Aire de la molécule	130 Å ²
Famille chimique et tinctoriale	Colorant thiazine et basique (cationique)

Le bleu de méthylène a été synthétisé pour la première fois en 1876 par le chimiste allemand Heinrich Caro. C'est l'un des tout premiers colorants de synthèse à base de soufre. Ce colorant est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydrate, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant est le trihydraté. Ce composé possède une couleur bleue lorsqu'il est sous sa forme oxydée et il est incolore lorsqu'il est sous sa forme réduite. En présence d'eau distillée, la molécule du bleu de méthylène est sous sa forme oxydée et donc chargée positivement.

Le bleu de méthylène est utilisé dans différents domaines tels que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants (textile, bois et papier...). La nocivité du bleu de méthylène sur les organismes vivants et les eaux est largement connue [17].

I.2.6. Impact des colorants sur l'environnement

Les effluents colorés rejetés par les industries textiles, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent des problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité importante d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, et de perturbations indésirables dans la vie aquatique, ce qui constitue un risque certain pour l'homme et les écosystèmes [18].

I.2.6.1. Dangers directs

- **Eutrophisation** : Lors de leur dégradation par les micro-organismes, certains colorants ou composés associés peuvent libérer des nutriments tels que les nitrates et les phosphates dans le milieu aquatique. En excès, ces ions minéraux deviennent toxiques pour la faune piscicole et compromettent la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Leur absorption par les plantes aquatiques favorise une croissance excessive (eutrophisation), qui entraîne un appauvrissement en oxygène dissous, notamment dans les zones profondes, en raison de l'inhibition de la photosynthèse et de la décomposition de la biomasse végétale [19].
- **La couleur, la turbidité, l'odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [20] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g.L⁻¹. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [19].
- **Sous oxygénation** : Quand des quantités significatives de matière organique sont introduites dans l'environnement par des rejets ponctuels, les mécanismes naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation des microorganismes d'oxygène. Selon Manahan [21], la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

I.2.6.2. Dangers à long terme

- **La persistance** : les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle.
- **La bio accumulation** : Lorsque des substances chimiques sont absorbées par un organisme, elles peuvent être stockées dans ses tissus graisse ou d'autres organes. Au fur et à mesure que l'organisme consomme d'autres organismes ou de la nourriture contaminée, les substances toxiques continuent à s'accumuler dans son corps. Ce phénomène peut engendrer des niveaux de toxicité élevés et entraîner des pathologies.
- **Sous-produits de chloration (SPD)** : La réaction du chlore avec la matière organique permet de produire des trihalométhanes (THM) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables du développement de cancers de la vessie, du côlon et des effets négatives sur la grossesse [22].

I.2.7. Méthodes de traitement des effluents colorés

Face au préjudice environnemental, plusieurs techniques biologiques, physiques et chimiques peuvent être utilisées pour éliminer les colorants des rejets industriels, avec pour

objectifs la protection de l'environnement et l'éventuelle réutilisation des eaux. En général, chaque technique à ses propres limites et l'utilisation d'un seul procédé peut souvent ne pas suffire pour obtenir une décoloration complète. Les techniques les plus importantes, sont brièvement discutées dans les sections qui suivent :

➤ **Traitement biologique** : Les traitements biologiques exploitent l'action de micro-organismes pour dégrader les polluants, avec l'avantage d'un faible coût énergétique. On distingue les procédés aérobies, qui utilisent des boues activées en présence d'oxygène, et les procédés anaérobies, opérant sans oxygène, produisant du méthane, du CO₂ et de l'eau. Si les traitements aérobies sont peu efficaces pour éliminer les colorants organiques [23], les procédés anaérobies présentent une meilleure efficacité de décoloration, notamment pour les effluents à forte DCO. Cependant, ils peuvent générer des sous-produits toxiques, comme les amines issues des colorants azoïques [24]. Globalement, les traitements biologiques classiques restent peu efficaces vis-à-vis des colorants synthétiques, avec une réduction de la coloration souvent inférieure à 20 % [25].

➤ **Traitement chimique** : Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être utilisées en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [26].

Le procédé d'oxydation consiste à employer un agent oxydant pour attaquer les composés directement en phase aqueuse. Parmi les oxydants les plus utilisés, on trouve le chlore, le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'oxygène (O₂) et l'ozone (O₃). Le H₂O₂ est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie, mais il s'est avéré que ce procédé est parfois insuffisant pour éliminer certains colorants persistants. En outre, l'utilisation d'agents comme le chlore peut engendrer la formation des sous-produits cancérigènes pour l'homme.

➤ **Traitement physique** : Les traitements physiques de l'eau reposent sur des techniques de séparation visant à éliminer les solides, les liquides non miscibles et certains polluants dissous. Simples à mettre en œuvre, ils ne détruisent pas la pollution mais la déplacent, ce qui nécessite souvent un couplage avec un procédé de destruction complémentaire. Parmi ces procédés on distingue :

1. *La filtration membranaire* : Repose sur une différence de pression permettant la séparation des solutés selon la taille des pores membranaires. Elle regroupe :
 - La microfiltration retient les colorants dispersés ou de cuve [27].

- L'ultrafiltration, efficace surtout couplée à la coagulation/floculation, vise la réduction de la DCO et des solides [28].
- La nanofiltration et surtout l'osmose inverse sont les plus adaptées à l'élimination partielle des petites molécules organiques et de la couleur, cette dernière étant la plus utilisée [29].

Ces procédés restent toutefois limités par le coût élevé des membranes, leur colmatage fréquent et le prix élevé du traitement des concentrés, jusqu'à six fois supérieur à celui de l'effluent d'origine [30,31].

2. *La coagulation-floculation* : Est un procédé physico-chimique visant à agglomérer les particules colloïdales en floes filtrables par l'ajout d'un coagulant. Les coagulants inorganiques, comme l'alun, sont efficaces pour éliminer les colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais inefficaces sur les colorants azoïques, acides et basiques. Plusieurs études ont démontré son efficacité pour réduire la teneur en colorants des eaux usées, notamment avec l'utilisation de chlorure ferrique, performant sur les colorants dispersés [32-33]. Toutefois, cette méthode engendre une grande quantité de boues, nécessitant un traitement coûteux pour leur valorisation.
3. *L'adsorption* : Est une technique de traitement qui repose sur le contact entre l'effluent et un matériau adsorbant capable de retenir les polluants à sa surface [34]. Cette méthode, au cœur de notre étude, fera l'objet d'une analyse approfondie dans la section suivante.

I.3. Généralité sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption est actuellement l'une des méthodes majeures de séparation et de purification des gaz et des liquides parmi les procédés de traitement des rejets liquides. Elle trouve une large application dans divers secteurs comme la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement, offrant une efficacité reconnue pour éliminer une grande variété de composés toxiques [35].

I.3.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommée adsorbant. Ce processus est donc basé sur l'interaction de l'adsorbat sur une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus de fixation plus au moins intenses. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption [36].

I.3.2. Les différents types d'adsorption

Il est possible de distinguer deux types d'adsorption [37] :

- **Adsorption physique (physisorption) :** Dans l'adsorption physique, les forces intermoléculaires faibles, dites forces de Van der Waals interviennent dans l'attraction et la fixation des espèces dissoutes par le substrat solide. C'est un processus instantané car la vitesse d'adsorption est très rapide. Ce type d'adsorption est favorisé par une diminution de la température car elle se caractérise par une réversibilité rapide.
- **Adsorption chimique (chimisorption) :** Ce type d'adsorption repose sur la formation de liaisons chimiques, généralement covalentes ou ioniques, comme c'est le cas dans les échanges d'ions entre espèces de charges opposées. Contrairement à la physisorption, la chimisorption entraîne souvent une transformation chimique de la molécule adsorbée, et le processus peut être irréversible. Le tableau suivant met en évidence les différences entre les deux principaux types d'adsorption intervenant dans les mécanismes d'adsorption.

Tableau I. 6. Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption Chimique</i>
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à T_{eb} de l'adsorbât	Plus élevée que la T_{eb} de l'adsorbât
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	< 10 kcal/mole	> 10 kcal/mole
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée

I.3.3. Description du mécanisme d'adsorption

D'une façon générale, le processus d'adsorption sur un matériau adsorbant poreux se déroule essentiellement en quatre étapes [38]:

1. **Transport** des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant ;
2. **Diffusion externe** (la diffusion de film) est le transfert de la solution, à travers la couche limite, vers la surface extérieure de l'adsorbant. Cette étape est relativement rapide ;

3. **Diffusion interne** (intra-particule) est le transfert des molécules du contaminant de la surface extérieure vers l'intérieur de l'adsorbant. Cette étape dépend essentiellement de la taille et de la forme des pores. Ce transfert de l'adsorbat peut avoir lieu par diffusion poreuse, qui est la diffusion moléculaire du soluté dans des pores remplis de fluide, ou par diffusion superficielle qui est le déplacement de la molécule de l'adsorbat tout le long de la surface interne des pores. La diffusion à travers le pore est observée dans les macropores tandis que la diffusion surfacique se fait dans les micropores ;
4. **Adsorption** qui correspond à la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface interne de l'adsorbant. Cette étape est l'adsorption proprement dite (réaction de surface). C'est lors de cette étape que s'établissent les liaisons d'interaction adsorbat-adsorbant (Voir Figure I.1).

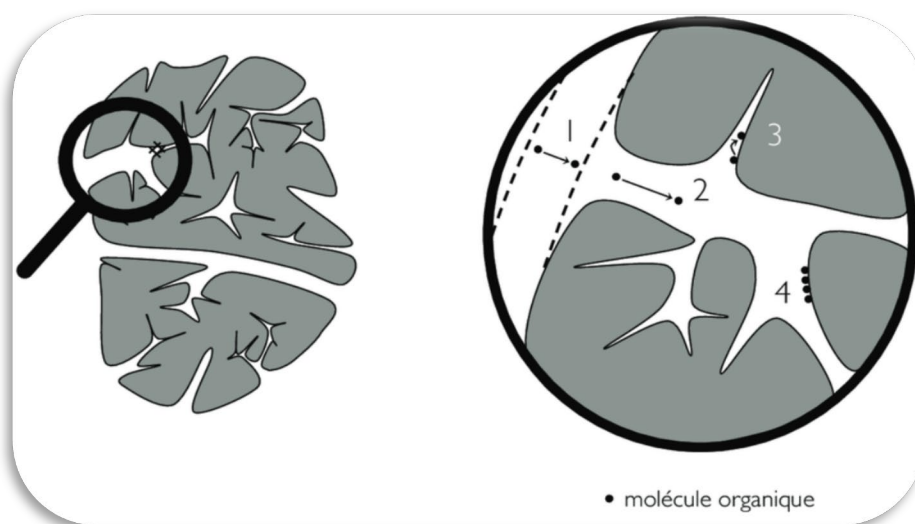


Figure I. 1. Etapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un matériaux poreux.

La cinétique globale de l'adsorption est contrôlée par l'étape la plus lente selon de nombreux auteurs [39-41]. Cette cinétique est souvent gouvernée par la diffusion dans le film ou la diffusion intra-particulaire.

I.3.4. Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption est affecté par de nombreux facteurs liés à l'adsorbant et à, l'adsorbat (voir le Tableau I.7) :

Tableau I. 7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption [42].

Facteurs liés à l'adsorbant	Facteurs liés à l'adsorbat	Facteurs liés aux conditions opératoires
- La nature des groupements fonctionnels. - La surface spécifique. - La distribution des diamètres des pores. - La masse de l'adsorbant.	- La solubilité : elle joue un rôle important lors de son adsorption.[43] Plus la solubilité est grande, plus l'adsorption est faible. - La polarité. - La taille des particules.	- Le pH. - La température du milieu. - La vitesse d'agitation du milieu réactionnel. - Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.

I.3.5. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent l'équilibre, à température constante, entre les molécules d'adsorbat fixées à la surface de l'adsorbant et celles restant libres dans la phase liquide (concentration C_e). Giles et al. [44], ont identifié quatre formes principales d'isothermes en adsorption liquide : les types S, L, H et C, illustrés dans la Figure I.2.

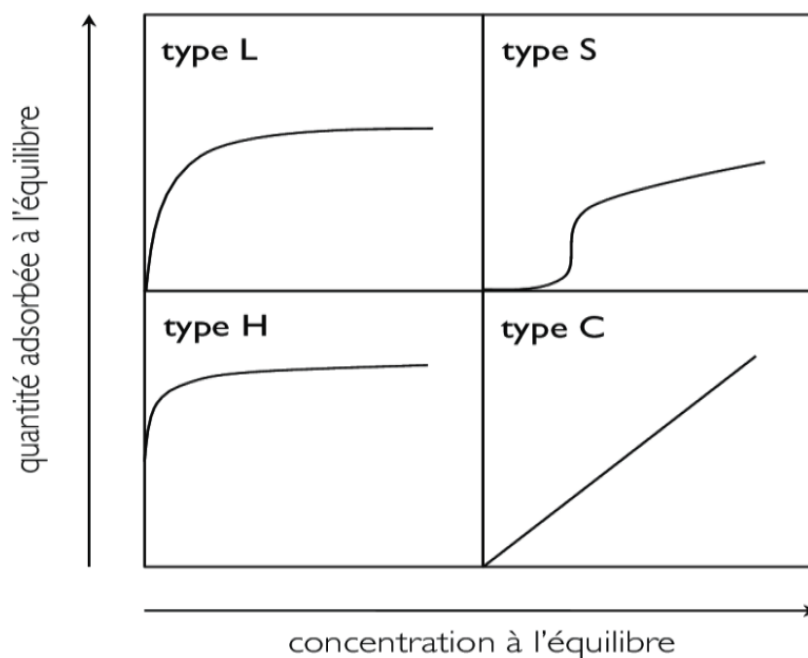


Figure I. 2. Classification des isothermes d'adsorption.

Synthèse Bibliographique

Classe S (Sigmoide) : Correspond à une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Classe L (Langmuir) : L'isotherme de classe L traduit une adsorption en monocouche, caractérisée par une forte affinité du soluté pour la surface du solide et une adsorption négligeable du solvant. Les molécules, souvent bi-fonctionnelles, s'adsorbent à plat sur le support jusqu'à saturation des sites.

Classe H (Haute affinité) : Ne commence pas à zéro, mais à une valeur positive, présente une affinité élevée fréquemment observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela implique que l'adsorption est totale à des concentrations faibles.

Classe C (partition Constante) : Correspond à une isotherme linéaire, ce qui veut dire que le nombre de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption. La ligne droite signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

Les principaux modèles d'isothermes utilisés sont brièvement présentés ci-dessous, accompagnés de leurs équations respectives. Bien que conçus à l'origine pour des systèmes gaz-solide, ces modèles sont ici extrapolés aux systèmes liquide-solide.

I.3.6. Les modèles d'isothermes d'adsorption

Dans cette section, nous présentons les modèles d'isothermes d'adsorption à deux et trois paramètres les plus fréquemment utilisés dans la littérature.

- **Modèle de Langmuir** : La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918, repose sur les hypothèses ci-dessous [45] :
 - L'existence des sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant ;
 - Une seule molécule peut s'adsorber par site ;
 - Chacun de ces sites à la même affinité pour le soluté en solution ;
 - Les interactions entre les molécules adsorbées et leurs voisines sont négligées ;
 - L'adsorption se fait en une seule couche complètement saturée.

L'équation d'isotherme de Langmuir est écrite sous la forme suivante [46] :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (I.1)$$

- Q_e : quantité de soluté absorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}) ;
- $Q_{\max}$: quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche mono- moléculaire (mg.g^{-1}) ;

Synthèse Bibliographique

- C_e : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;
- K_L : Constante de Langmuir (L.mg^{-1}).

La représentation de cette isotherme sous sa forme linéaire est :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} * K_L} + \frac{1}{Q_{\max}} * C_e \quad (\text{I.2})$$

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est déterminée en calculant le rapport R_L en fonction de la constante de Langmuir comme est présentés ci-dessous :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \quad (\text{I.3})$$

R_L : est le rapport indiquant la qualité de l'adsorption si [47] :

- $0 < R_L < 1$ adsorption est favorable ;
 - $R_L > 1$ adsorption défavorable ;
 - $R_L = 1$ adsorption linéaire ;
 - $R_L = 0$ adsorption irréversible.
- **Modèle de Freundlich** : L'isotherme de Freundlich présentée en 1926, repose sur les hypothèses suivantes [48]
- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents ;
 - Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules ;
 - Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est :

$$Q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (\text{I.4})$$

Où :

- n : Constante caractéristique du couple adsorbat/adsorbant ;
- C_e : Concentration à l'équilibre en (mg.L^{-1}) ;
- K_F : Constante de Freundlich.

La formule linéaire de cette équation est :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.5})$$

D'après R.E Treybal [48] si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

Synthèse Bibliographique

- **Modèle de Temkin** : La forme non linéaire de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante [49] :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} * \ln(K_T * C_e) = B * \ln(K_T * C_e) \quad (I.6)$$

Où :

- **R** : constante universelle des gaz parfaits (J.mol⁻¹. K⁻¹) ;
- **T** : température absolue (K) ;
- **b_T** : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol.g⁻¹.mg⁻¹) ;
- **K_T** : constante d'équilibre (L.mg⁻¹).

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est :

$$Q_e = B * \ln C_e + B * \ln(K_T * C_e) \quad (I.7)$$

- **Modèle de Sips (Langmuir-Freundlich)** : Sips (1948) a établi l'isotherme à trois paramètres, qui porte son nom et dont l'équation est [45] :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} * (K_S * C_e)^{n_S}}{1 + (K_S * C_e)^{n_S}} \quad (I.8)$$

Où :

- **n_S** : Paramètre de l'équation de Sips ;
- **K_S** : Constante d'équilibre d'adsorption (L.g⁻¹).

À faible concentration, le modèle de Sips se rapproche du modèle de Freundlich. En revanche, à forte concentration, il prédit une adsorption en monocouche, caractéristique de l'isotherme de Langmuir. Par ailleurs, lorsque l'exposant n_S=1, l'équation de Sips devient équivalente à celle de Langmuir [51].

- **Modèle de Redlich-Peterson** : Pour le modèle de Redlich-Peterson, il incorpore les caractéristiques des isothermes de Langmuir et de Freundlich dans une seule équation mathématique [52] :

$$Q_e = \frac{A_{RP} * C_e}{1 + K_{RP} * C_e^{n_{RP}}} \quad (I.9)$$

Avec,

A_{RP} : La constante de Redlich Peterson (L.g⁻¹) ;

K_{RP} : la constante de Redlich Peterson (L.mg⁻¹) ;

n_{RP} : l'indicateur de l'intensité d'adsorption compris entre 0 et 1.

Synthèse Bibliographique

- **Modèle de Toth** : L'isotherme de Toth est une adaptation du modèle de Langmuir. En fait l'introduction d'un paramètre supplémentaire rend compte de l'hétérogénéité de l'adsorbant et son équation est [48] :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_T \cdot C_e}{[1 + (K_T \cdot C_e)^{n_T}]^{1/n_T}} \quad (I.10)$$

Où ;

K_T : est la constante de Toth ($L \cdot mg^{-1}$),

n_T : est l'exposant sans dimension du modèle de Toth.

I.3.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Différents types de modèles sont utilisés pour simuler les cinétiques d'adsorption dans la littérature. Dans le présent travail six modèles cinétiques ont retenus notre attention pour l'étude du comportement cinétique du BM à la surface des matériaux élaborés dans cette étude.

- **Modèle cinétique du pseudo-premier ordre** :

L'expression est donnée par Lagergren [53] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (I.11)$$

Avec :

- k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre ;
- Q_t : quantité adsorbée au temps t en ($mg \cdot g^{-1}$).

Un réarrangement de l'équation précédente dans une forme non linéaire provient :

$$Q_t = Q_e * [1 - \exp(-k_1 * t)] \quad (I.12)$$

La linéarisation de l'équation (I.12) donne :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (I.13)$$

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption.

- **Modèle du pseudo-second ordre (PSO)**

Le modèle PSO est donné par l'expression suivante [53] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (I.14)$$

Avec :

k_2 : constante de vitesse d'une cinétique de second ordre et l'intégration de cette équation avec les conditions suivantes, $Q_t = 0$ à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$ conduit à l'équation ci-après :

$$Q_t = \frac{k_2 \cdot Q_e^2 \cdot t}{1 + Q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (I.15)$$

Synthèse Bibliographique

$h = k_2 Q_e^2$ est la vitesse initiale d'adsorption en $(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$.

La linéarisation du modèle PSO donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{I.16})$$

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption).

- **Modèle d'Elovich** : Le modèle d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour le système adsorbat-adsorbant. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha * \exp(-\beta * Qt) \quad (\text{I.17})$$

Un réarrangement de cette équation donne une forme non linéaire :

$$Qt = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta * t + 1) \quad (\text{I.18})$$

En simplifiant l'équation d'Elovich dans les conditions initiales : $\alpha \beta t \gg 1$, $Qt = 0$ à $t = 0$.

L'équation linéaire s'écrit comme suit :

$$Qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{I.19})$$

Avec :

α : Le taux d'adsorption initiale en $(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$;

β : Constante lié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g.mg^{-1}) .

- **Modèle de diffusion intra-particulaire**

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant BM on utilise l'équation non linéaire de Weber et Morris [52] :

$$Qt = k_i * t^{1/2} + C \quad (\text{I.20})$$

Avec :

C : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de C donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante.

K_i : la constante de diffusion intra-particule $(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$.

La courbe Q_t en fonction du temps t présente une forme non linéaire, tandis que le tracé de Q_t en fonction de $t^{1/2}$ permet d'obtenir des informations sur le mécanisme d'adsorption.

Synthèse Bibliographique

- **Modèle de diffusion externe** : La modélisation du transfert d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide, pour exprimer la diffusion externe, est souvent donnée par l'expression [54] :

$$-\frac{dC}{dt} = k' \left(\frac{a}{V}\right) (C_t - C_e) \quad (I.21)$$

Avec,

a : aire de l'interface solide/liquide ;

V : volume de la solution

k' : constante de diffusion externe. La forme intégrée est :

$$\ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} = K \left(\frac{a}{V}\right) t + B = k' t + B \quad (I.22)$$

On trace $\ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)}$ en fonction de t pour déterminer k'.

I.3.8. Aspects énergétiques

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), la chaleur d'adsorption (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus à différentes températures en utilisant les équations suivantes [55] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (I.24)$$

L'enthalpie standard « ΔH » et l'entropie standard « ΔS » de l'adsorption peuvent être déterminées à partir de l'équation de Van 't Hoff :

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (I.25)$$

Où ;

K_d : le coefficient de distribution

R : est la constante des gaz parfaits ($R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Le coefficient de distribution est calculé via l'équation suivante :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (I.26)$$

I.4. Les biosorbants

I.4.1. Définition et origine des biosorbants

La plupart des biosorbants sont des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des bio polymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine,

le chitosane. De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché.

Un sorbant est taxé de « bon marché » s'il est abondant dans la nature ou s'il est un sous-produit agricole ou un déchet industriel et si les coûts nécessaires à l'amélioration de ses capacités d'adsorption sont faibles [56].

I.4.2. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

- ***Biosorbants d'origine agro-industrielle :*** Ces biosorbants proviennent de matières végétales issues du secteur agricole ou industriel, comme les écorces et les sciures de bois. Riches en tanins contenant des groupements polyhydroxy-polyphénols, ils présentent une grande efficacité pour retenir les polluants. Leur pouvoir adsorbant est principalement lié à la présence de polymères naturels tels que la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines. Il n'existe pas de distinction stricte entre les sources agricoles et industrielles, car les mêmes types de matériaux peuvent appartenir aux deux catégories [57].
- ***Biosorbants d'origine aquatique :*** Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture car sont alors éliminés [58].

I.4.3. Modification des biosorbants

En vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs chercheurs se sont employés à modifier les propriétés de ces matériaux. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble des matériaux. Dans certains cas, la stabilisation des supports biologiques passe par une modification substantielle de leurs propriétés physicochimiques. Les méthodes de modification les plus utilisées étant la pyrolyse et les traitements chimiques.

I.5. Les écaille de poisson

I.5.1. Définition

Les écailles de poisson sont des plaques solides et minéralisées ancrées dans la peau, qui présentent un équilibre remarquable entre flexibilité, résistance et ténacité. Cette combinaison permet d'assurer une protection efficace tout en préservant la liberté de mouvement du poisson [59].

I.5.2. Types d'écaille de poisson

Les écailles des poissons peuvent être classées en quatre types principaux, chacun se distinguant par sa structure et son motif de chevauchement [60] :

- **Écailles cycloïdes** : Ce sont des structures acellulaires caractérisées par des anneaux concentriques. Ces anneaux traduisent la croissance annuelle du poisson, à l'image des cernes visibles sur les troncs d'arbres.
- **Écailles cténoïdes** : Similaires aux écailles cycloïdes, elles s'en différencient par la présence de bords dentelés en forme de peigne, jouant un rôle protecteur.
- **Écailles ganoïdes** : Dotées d'une épaisse couche osseuse sur leur face supérieure, elles sont recouvertes de ganoïne (ou émail), une substance inorganique brillante et résistante. De forme rhomboïde, elles s'articulent entre elles par un système d'emboîtement de type « pions et alvéoles ».
- **Écailles placœïdes** : Présentes principalement chez les requins et les raies, elles ressemblent à de petites dents (denticules dermiques). Recouvertes de vitrodentine, une substance semblable à l'émail, elles ne croissent pas en taille mais augmentent en nombre au fil du temps.

I.5.3. Composition

Les écailles de poisson sont des matériaux bio-composites complexes, constitués d'une matrice organique et de composants inorganiques, leur conférant à la fois flexibilité, résistance mécanique et protection structurale [61]. Elles sont composées de deux fractions principales :

1. Fraction organique (environ 41 à 45 %)

- **Collagène de type I** : Il s'agit de la protéine structurelle dominante dans les écailles. Elle forme un réseau fibrillaire conférant à la structure à la fois flexibilité et résistance mécanique.
- **Autres protéines** : Des protéines comme la sclérotine participent également à la rigidité et à la consolidation de la matrice organique.
- **Lipides** : Présents en quantités variables selon l'espèce, les lipides jouent un rôle dans la perméabilité et la fonction de barrière de l'écaille.

- **Chitine, lécithine, guanine** : Ces composés organiques sont également détectés et peuvent contribuer à l'intégrité, la transparence ou les propriétés optiques des écailles selon les espèces.

2. Fraction minérale (environ 38 à 46 %)

- **Hydroxyapatite** : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ est le principal constituant minéral des écailles, similaire à celui retrouvé dans les os et les dents des vertébrés. Elle confère rigidité et dureté à la structure.
- **Calcium et phosphates** : Ces éléments sont essentiels à la formation de l'hydroxyapatite et représentent les bases de la minéralisation de l'écaille.
- **Autres minéraux** : Des oligoéléments tels que le magnésium, le fer et le zinc peuvent être présents en plus faibles concentrations et influencent les propriétés mécaniques et biologiques de la matrice minéralisée [59].

I.5.4. Structure d'écaille de poisson

La structure des écailles de poisson est organisée de manière hiérarchique et se divise en deux couches principales :

- Une couche externe fine et hautement minéralisée, appelée hyalodentine,
 - Une plaque basale interne plus épaisse, à dominante organique.
- a. Couche d'hyalodentine** : Cette couche superficielle est constituée de pigments, de cristaux d'hydroxyapatite et de fibres de collagène orientées de façon aléatoire. Elle joue un rôle essentiel dans la protection contre les agressions extérieures (chocs, prédation, micro-organismes), tout en conservant une certaine transparence ou brillance selon l'espèce.
- b. Plaque basale** : La couche interne présente une structure lamellaire complexe, formée de fines lamelles successives, chacune contenant des faisceaux de fibres de collagène densément regroupés et de diamètre constant. Ces fibres sont organisées en couches superposées à la manière du contreplaqué, avec une orientation alternée d'une couche à l'autre. Cette architecture multicouche permet une dissipation efficace de l'énergie mécanique lors des contraintes, renforçant la résistance à la fracture et la ténacité globale de l'écaille.

Grâce à cette organisation structurale sophistiquée (combinaison d'une couche minéralisée rigide et d'une base fibreuse résistante) les écailles de poisson présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles, notamment une résistance élevée à la pénétration tout en conservant une certaine flexibilité [62].

I.5.5 Les écailles de poisson appliquées à la dépollution des effluents

De nombreux chercheurs se sont intéressés à l'élimination des polluants présents dans les effluents industriels en raison de leur toxicité dans les milieux aquatiques, en particulier par adsorption sur des matériaux d'origine biologique, tels que les biosorbants aquatiques. La production de poissons génère des quantités de déchets, souvent rejetés dans l'environnement. Ces sous-produits peuvent toutefois être valorisés comme biomatériaux dans divers domaines d'application, notamment en tant que photocatalyseurs, catalyseurs, additifs pharmaceutiques ou cosmétiques, notamment en tant que matériau adsorbants. La littérature scientifique rapporte de nombreux travaux montrant une efficacité notable des biosorbants aquatiques pour la décontamination des effluents (voir tableau ci-dessous).

Tableau I. 8. Applications des adsorbants dérivés d'écailles de poisson dans la dépollution des effluents : état de l'art [63].

<i>Type de modification</i>	<i>Méthode de traitement</i>	<i>Polluant cible</i>	<i>Conditions (pH,T)</i>	<i>Référence</i>
Chimique	Imprégnation avec Fe_3O_4 (Magnétique)	Cu^{2+}	pH = 6 T = 45°C°	[64]
Chimique	Lavage avec NaOH (Activation alcaline)	Pb^{2+}	pH = 3,5	[65]
Non modifiée	Non modifiée	RB	pH = 2	[66]
Chimique	Lavage H_2O_2	Cd^{2+} , pb^{2+} , As^{5+}	pH = [6-8]	[67]
Thermique	Carbonisation à 650-950°C°	BM	pH = 11	[68]
Non modifiée	Non modifié	Pb^{2+}	pH = 2.2	[69]
Thermique	Carbonisation	BM^+ , RO	pH = 6.5 T = 50 C°	[70]
Chimique	Procédé hybride : Neutralisation + Biosorption	Zn^{2+}	pH = 3	[71]
Chimique	Hydroxyapatite	Se^{+4}	pH = 5	[72]

Chapitre II

Matériels et méthodes

Introduction

Ce chapitre expose les matériaux, réactifs et protocoles expérimentaux mobilisés dans le cadre de cette étude. Il s'ouvre sur la présentation du système adsorbat/adsorbant retenu, en précisant les propriétés distinctives de chacun. Les techniques de caractérisation physico-chimique de l'adsorbant sont ensuite décrites, suivies de la méthode analytique utilisée pour le dosage du polluant ciblé. Les essais d'adsorption en mode discontinu (batch) clôturent ce chapitre.

II.1 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont présentés dans le Tableau II.1. Ces produits sont de qualité analytique et ils ont été utilisés sans purification préalable.

Tableau II. 1. Les produits chimiques utilisés dans cette étude.

<i>Produits</i>	<i>Formule</i>	<i>Fournisseur</i>	<i>Pureté (%)</i>
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}N_3ClS$	Fluka	95
Nitrates de potassium	KNO_3	Sigma-Aldrich	99
Acide chlorhydrique	HCl	Alpha Chemika	38
Soude	$NaOH$	SPECILAB	99

II.2 Polluant Modèle (Adsorbat)

Le bleu de méthylène a été retenu comme polluant modèle en raison de sa représentativité parmi les contaminants organiques fréquemment présents dans les effluents de l'industrie textile. Sa toxicité, même à faible concentration, a été abordée dans le chapitre I, et sa résistance à la biodégradation constitue un critère déterminant dans le choix de ce composé. Par ailleurs, le bleu de méthylène est largement utilisé dans les travaux de recherche en tant que colorant de référence, en raison de sa stabilité structurale, de sa taille moléculaire modérée, de sa bonne solubilité dans l'eau, de sa large disponibilité sur le marché et de son coût abordable [73]. Le Tableau II.2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

Tableau II. 2. Caractéristiques physico-chimiques du BM.

<i>Formule brute</i>	<i>Structure</i>	M_m (g.mol ⁻¹)	<i>Solubilité dans</i> <i>l'eau (g.L⁻¹)</i>	<i>pH</i>	ρ (g.cm ⁻³)	λ_{max} (nm)
$C_{16}H_{18}N_3ClS$		319,85	40	5,87	1,19	664

Matériels et méthodes

II.3 Matériau adsorbant

Le biomatériau utilisé dans cette étude est constitué d'écailles de poisson, provenant majoritairement de l'espèce *Diplodus sargus* (sar commun), collectées dans les régions de Tipaza et de Blida. Le choix de ce matériau en tant qu'adsorbant a été motivé par ses propriétés spécifiques, telles que discutées et justifiées dans l'introduction générale et le chapitre I de ce mémoire.

II.3.1 Préparation du biomatériau

Les écailles de poisson utilisées au cours de cette étude sont sous forme de poudre préparée au laboratoire selon le mode opératoire suivant (voir Figure II.1) :

- Lavage : Les écailles de poisson ont été nettoyées à l'eau distillée plusieurs fois pour éliminer les impuretés.
- Séchage : Fait à 80 °C pendant 24 h, pour avoir un matériau sec.
- Broyage : Afin d'améliorer le contact entre la surface de l'adsorbant et le colorant (BM)
Les écailles de poisson ont été broyées à l'aide d'un hachoir électrique de cuisine puissant.
- Tamisage : La poudre obtenue a été tamisée à sec dans un agitateur à tamis vibrant Retsch®, La taille des particules des matériaux utilisés pour les essais d'adsorption a été isolée au moyen du tamis ayant la taille des mailles la plus petite à savoir 75 µm.



Figure II. 1. Processus de préparation de l'adsorbant : **a)** Lavage, **b)** Séchage et **c)** Broyage.

Le produit final obtenu est noté PEP (poudre d'écailles de poisson). La PEP a subi trois types de modifications distinctes : écologique, chimique et physico-chimique comme présenté dans la Figure II.2.

II.3.2 Modification du biomatériau

✓ Modification écologique

En vue d'une modification respectueuse de l'environnement, 40 g de PEP ont été placés dans 2 L d'eau chaude, préalablement portée à 80 °C, puis maintenus sous agitation continue (150 rpm) pendant 1 heure. Après immersion, la PEP a été filtrée et séchée à 105 °C pendant 24 heures [74], ce qui a permis d'obtenir le biosorbant noté PEP_{H2O}.

Matériels et méthodes

✓ Modification chimique par mercerisation

La mercerisation alcaline a été réalisée en immergeant 20 g de $\text{PEP}_{\text{H}_2\text{O}}$ dans 200 mL d'une solution aqueuse de NaOH 1,25 M, sous agitation douce (150 rpm) à température ambiante pendant 48 heures. La $\text{PEP}_{\text{H}_2\text{O}}$ traitée a ensuite été filtrée, abondamment lavée à l'eau bi-distillée afin d'éliminer l'excès d'hydroxyde de sodium, puis séchée à 65 °C pendant 24 h [74]. Le biosorbant mercerisé obtenu a été désigné sous le nom de PEP_{NaOH} .

✓ Modification physique par Ultrason

Une quantité de PEP_{NaOH} ou $\text{PEP}_{\text{H}_2\text{O}}$ a été mise en suspension dans de l'eau distillée, puis soumise à un traitement par ultrasons à l'aide d'un appareil de type « FALC », fonctionnant à une fréquence de 40 kHz, pendant 15, 30 et 60 minutes à température ambiante [75]. À l'issue du traitement, le solide a été récupéré, puis séché à 70 °C pendant 24 heures dans une étuve ($\text{PEP}_{\text{H}_2\text{O}-15'}$, $\text{PEP}_{\text{H}_2\text{O}-30'}$, $\text{PEP}_{\text{H}_2\text{O}-60'}$, $\text{PEP}_{\text{NaOH}-15'}$, $\text{PEP}_{\text{NaOH}-30'}$ et $\text{PEP}_{\text{NaOH}-60'}$).

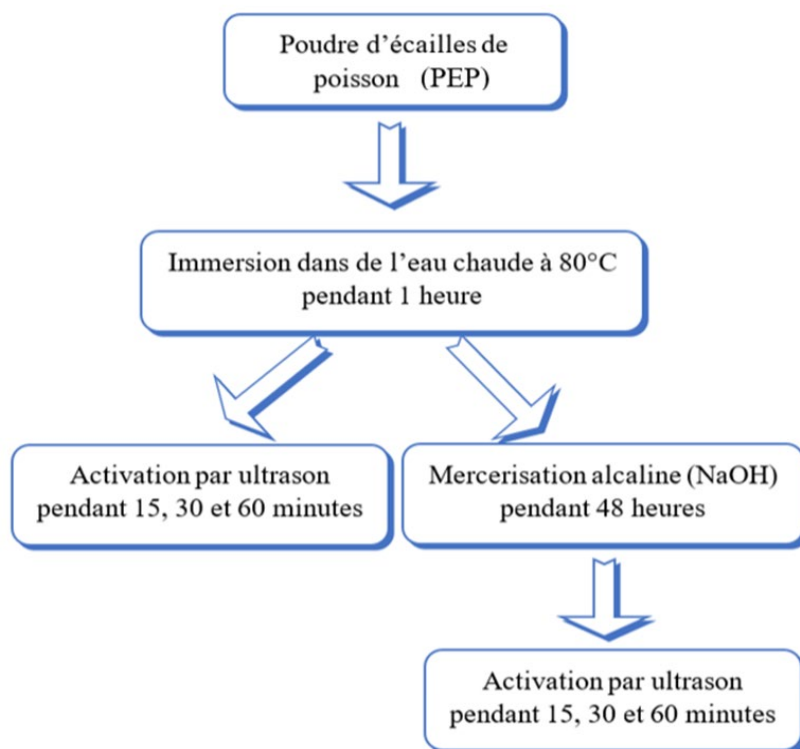


Figure II. 2. Organigramme de préparation des matériaux adsorbants.

II.4 Techniques de caractérisation des matériaux adsorbants

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés. Une description de chacune de ces techniques est donnée ci-dessous ainsi que les conditions d'utilisation.

II.4.1 Comportement des matériaux adsorbants en milieu aqueux

Ce test nous aide à confirmer que l'adsorbant ne libère pas de protons dans une solution aqueuse. À cette fin, différentes quantités de 0,05 g d'adsorbants sont mises à interagir avec 20 mL d'eau distillée ($\text{pH} = 6,4$). Les mélanges sont agités à température ambiante. Le pH est mesuré toutes les 30 minutes pendant une période de 3 heures.

II.4.2 PH au point de charge zéro

Pour déterminer ce paramètre fondamental en adsorption, la méthode d'ajout de sel proposée par Cerović et al. [76] a été utilisée. Cette méthode permet de déterminer le point de charge nulle (pH_{PCZ}) d'une surface solide en contact avec une phase liquide polaire, c'est-à-dire le pH pour lequel la charge nette à la surface du matériau est nulle. Pour cela, une série de flacons a été préparée, chacun contenant 20 mL d'une solution de KNO_3 0,01 M, dont le pH initial (pH_i) a été ajusté entre 2 et 10 à l'aide de solutions de HCl ou de NaOH (0,1 N). Les mesures de pH ont été effectuées à 25 °C à l'aide d'un pH-mètre de marque OHAUS, préalablement calibré à l'aide de solutions tampons. Dans chaque flacon, 0,05 g d'adsorbant a été ajouté, puis les suspensions ont été maintenues sous agitation pendant 24 heures. Le pH final (pH_f) de chaque solution a ensuite été mesuré. Le point de charge nulle (pH_{PCZ}) correspond à la valeur de pH pour laquelle la variation entre pH_i et pH_f est nulle, indiquant une charge nette nulle à la surface.

II.4.3 La spectrométrie infrarouge

La spectroscopie infrarouge se positionne comme une méthode pour analyser les composés organiques de manière qualitative. Le spectre infrarouge des matériaux adsorbants a été obtenu à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR), modèle « Bruker Alpha ». Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles, en mélangeant environ 3 mg de chaque matériaux adsorbants avec du bromure de potassium (KBr). Le porte-échantillon a reçu les pastilles qui ont été ensuite insérées dans la chambre de mesure. Les spectres FTIR ont été enregistrés dans la plage spectrale allant de 4000 à 400 cm^{-1} .



Figure II. 3. Spectrophotomètre Infrarouge.

II.4.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudres est principalement utilisée pour l'identification des phases cristallines. Il s'agit d'une méthode non destructive permettant aussi bien l'analyse qualitative que quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique repose sur les interactions entre le réseau cristallin d'un matériau et un rayonnement de faible longueur d'onde. Dans notre cas, elle permet d'évaluer le degré de cristallinité de nos matériaux. Le spectre de diffraction (DRX) de l'adsorbant a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre de marque RIGAKU (voir Figure II.4), équipé d'une source de rayons X au cuivre ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), dans un domaine angulaire compris entre $2\theta = 3^\circ$ et 80° , avec une vitesse de balayage de $0,01^\circ \text{ s}^{-1}$.



Figure II. 4. Diffractomètre des rayons X.

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg. Cette loi est exprimée par l'équation suivante [77] :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II.1})$$

Matériels et méthodes

Avec,

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction ;

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (Å) ;

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille (Å), désigné conventionnellement par les indices de Miller h, k, l ;

θ : angle de diffraction (°).

II.4.5 Propriétés texturales

La surface spécifique d'un solide est un paramètre clé pour l'élimination des composés organiques par adsorption. Elle est déterminée ici par la méthode BET, basée sur l'adsorption d'azote à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur un échantillon préalablement dégazé. Le principe repose sur la mesure de la quantité d'azote adsorbée à différentes pressions relatives (P/P°), permettant de tracer une isotherme. En supposant la formation d'une monocouche, la surface spécifique est calculée à partir du nombre de molécules adsorbées et de leur taille.

Dans cette étude, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur automatique (ASAP 2020, Micromeritics, USA), sur un intervalle de P/P° compris entre 0,006 et 0,3, et un temps d'équilibrage de 5 secondes à $22\text{ }^{\circ}\text{C}$. La surface spécifique (S_{BET} , en m^2/g) a été obtenue par la méthode BET. Les analyses ont été menées avant et après adsorption sur les matériaux étudiés.



Figure II. 5. Analyseur de surface spécifique "ASAP 2020".

II.5 Mise en œuvre de l'adsorption

II.5.1 Préparation de la solution BM

Avant chaque expérience, une nouvelle solution de BM à 50 mg/L est préparée en solubilisant 50 mg de BM dans 1 litre d'eau distillée. La solution obtenue est parfaitement agitée pour garantir son homogénéisation avant son utilisation. Les solutions standard destinées

Matériels et méthodes

à l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées

II.5.2 Dispositif expérimental d'adsorption

L'étude de l'adsorption du BM sur nos matériaux ainsi que l'influence des différents paramètres physicochimiques a été réalisée en système batch, en utilisant le dispositif montré sur la Figure II.6.

Les principaux avantages de l'approche en mode statique, sont la simplicité et la rapidité de mise en œuvre de ces expériences. Les essais en batch sont réalisés dans des béchers contenant les mélanges réactionnels (50 ml ou 100 ml de solutions BM + adsorbant). Le contact solide/liquide est maintenu par agitation magnétique continue (300 tr.min^{-1}) pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

La température du système est réglée à $T = (25^\circ\text{C} \pm 2)$ par bain marie. Des prélèvements de 1 mL de solution sont effectués à intervalles de temps bien définis et les surnageants sont séparés de l'adsorbant par centrifugation (Unicen 21) à 6000 tr.min^{-1} pendant 10 min, afin d'éviter toute perturbation due à la présence de solide en suspension. Toutes ces expériences ont été réalisées en double voire en triple.

Le suivi de l'évolution de la concentration résiduelle du BM au cours des expériences d'adsorption est fait par l'analyse spectrophotométrique dans l'UV/Vis. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité définie, les solutions seront diluées.

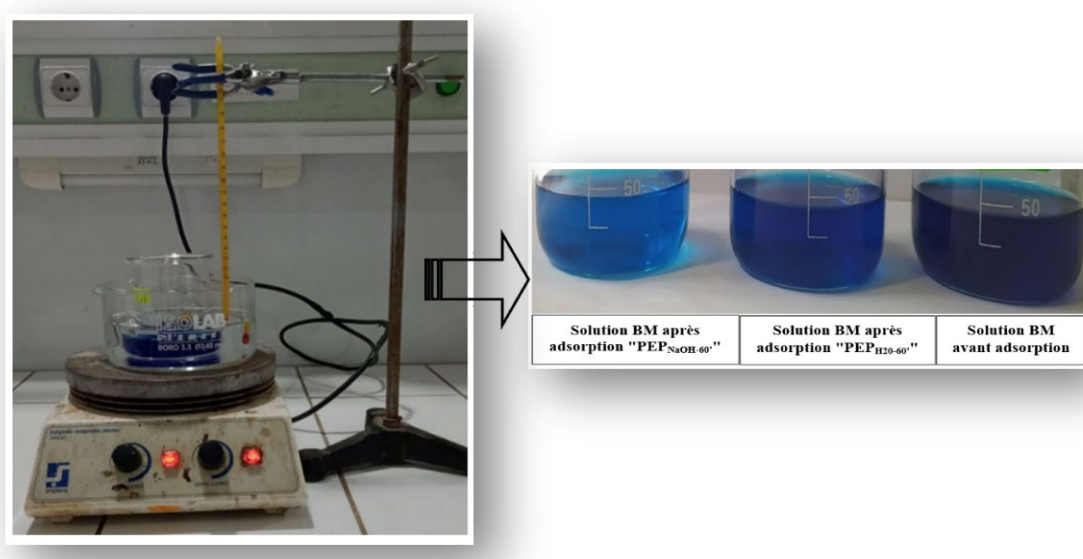


Figure II. 6. Dispositif expérimental de l'adsorption du BM.

II.5.3 La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur la mesure de l'absorption d'un rayonnement lumineux par un échantillon à une longueur d'onde donnée. La diminution de l'intensité du faisceau, détectée après traversée de l'échantillon, indique l'absorption du rayonnement. Le choix de la longueur d'onde se fait en fonction du coefficient d'extinction molaire, optimisé lorsqu'il est maximal. La détection repose généralement sur des photomultiplicateurs. Cette technique se distingue par sa simplicité, sa rapidité et son efficacité pour l'analyse qualitative et quantitative.

L'évolution de la concentration du BM est suivie par spectrophotomètre de marque « JENWAY Genova » dans le domaine UV-Visible en appliquant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \times l \times C \quad (\text{II.2})$$

Avec : **A** : Absorbance ; **I₀** l'intensité du rayon incident ; **I** : L'intensité du rayon transmis ;
ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté ; **l** : Épaisseur de la cellule optique et **C** : La concentration du polluant.

II.5.4 Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max})

Le spectre d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène (BM) a été enregistré par balayage spectral entre 400 et 800 nm, à partir d'une solution du colorant à une concentration de 20 mg/L, obtenue par dilution de la solution mère.

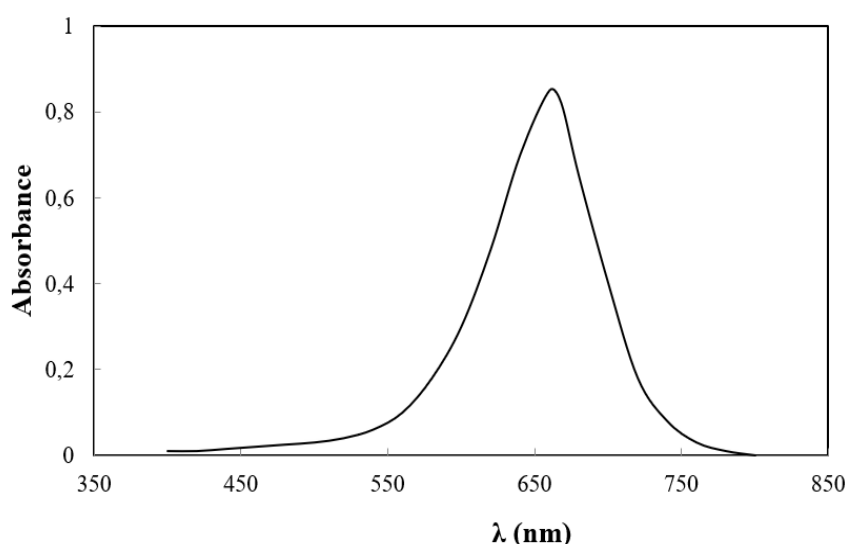


Figure II. 7. Spectre d'absorption UV-Vis du BM.

Matériels et méthodes

Comme le montre la Figure II.7, le spectre présente un maximum d'absorption ($\lambda_{\max}$) à 664 nm. Cette longueur d'onde a donc été retenue pour les mesures spectrophotométriques ultérieures.

II.5.5 Établissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du BM a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles en colorant. Pour cela, une série de solutions ont été préparées à partir de la solution mère de concentration 50 mg.L^{-1} (voir Figure II.8), nous obtenons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (2, 3, 5, 6, 8, et 10 mg.L^{-1}).



Figure II. 8. Série de solutions filles et solution mère du BM.

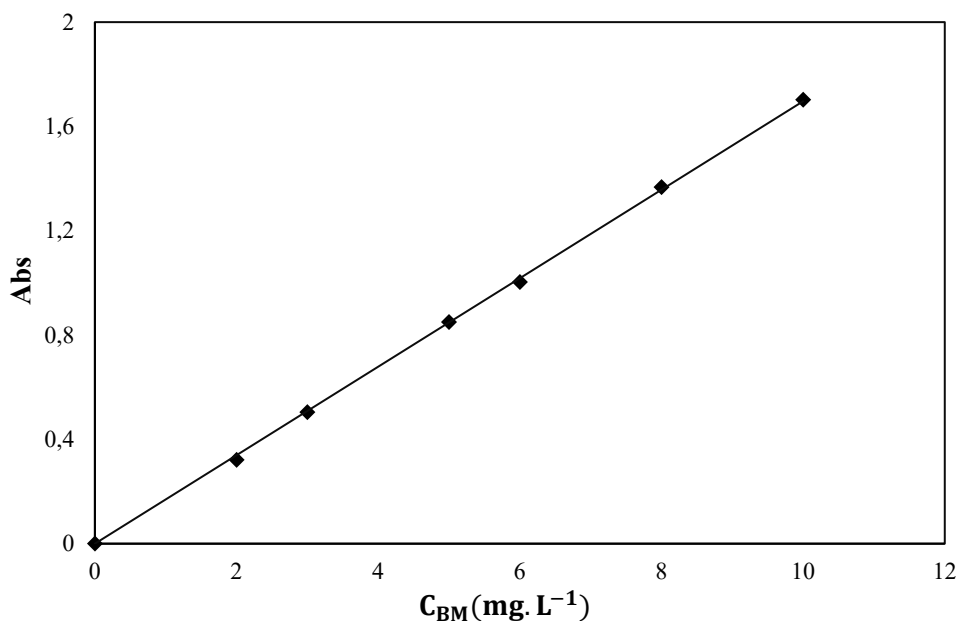


Figure II. 9. Courbe d'étalonnage du BM.

La droite d'étalonnage présentée montre une bonne linéarité pour des concentrations en BM comprises entre 0 et 10 mg.L^{-1} . Les valeurs du coefficient d'extinction molaire (ϵ) ainsi que la longueur d'onde du maximum d'adsorption ($\lambda_{\max}$) sont présentées dans le Tableau II.3.

Tableau II. 3. Caractéristiques spectroscopiques du polluant étudié.

Polluant	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ (L/mol.cm)	Domaine de concentration	Abs = $\epsilon.l.C$
BM	664	$5,47.10^4$	$0 \rightarrow 10 \text{ mg.L}^{-1}$	Abs = $0,1711.C_{\text{BM}}$

II.5.6 Calcul des quantités adsorbées du rendement

Les quantités adsorbées de bleu de méthylène à l'instant « t » sont calculées en utilisant la formule suivante :

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} * V \quad (\text{II.3})$$

Avec :

- Q_t : la quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}) à l'instant t ;
- C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg.L^{-1}) ;
- V : le volume de la solution (L) ;
- m : la masse de l'adsorbant (g).

Les rendements sont déterminés par l'équation suivante :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{II.4})$$

II.5.7 Conditions opératoires

Pour l'étude cinétique ainsi que l'effet des paramètres d'adsorption, l'ensemble des conditions opératoires est récapitulé dans le Tableau II.4.

Tableau II. 4. Conditions opératoires des adsorptions réalisées en batch.

Effet étudié	m (g)	C_0 (mg/L)	V_{BM} (mL)	Durée (min)	T (°C)	pH initial
Effet de traitement	0,1	50	50	240	25	6,49
Etude cinétique	0,2	50	100	15→240	25	6,49
Température	0,1	50	50	240	25→45	6,49
Masse d'adsorbant	0,05→0,4	50	50	240	25	6,49
Concentration initiale	0,1	5 → 120	50	240	25	6,49

Chapitre III

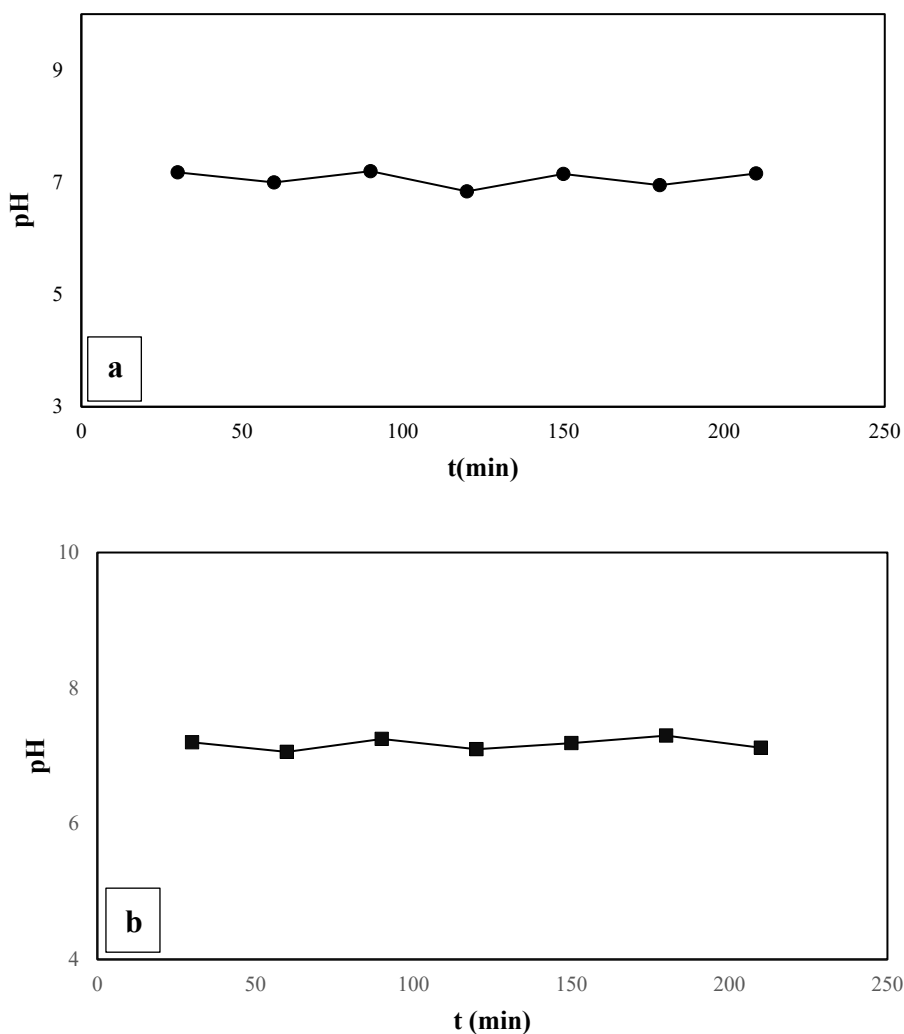
Caractérisation des matériaux

Introduction

Afin d'évaluer l'impact des différents traitements appliqués à notre biomatériau (PEP), il est essentiel de procéder à une caractérisation au niveau morphologique, structural et textural. Ce chapitre présente les résultats de la caractérisation des matériaux, par différentes méthodes physico-chimiques à savoir : pH-métrie, méthode d'addition de sel pour la mesure du pH_{pzc} , diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR) et BET.

III.1 Comportement des matériaux en milieux aqueux

La détermination quantitative des ions éventuellement relargués par les matériaux étudiés dans l'eau revêt une importance particulière. En effet, la présence de certains ions dissous peut induire des phénomènes de co-sorption lorsqu'ils interagissent simultanément avec l'adsorbat à proximité de la surface du matériau adsorbant. La figure ci-dessous illustre l'évolution du pH d'une suspension de PEP, $PEP_{H_2O-15'}$ et $PEP_{NaOH-60'}$ dans l'eau distillée en fonction du temps.



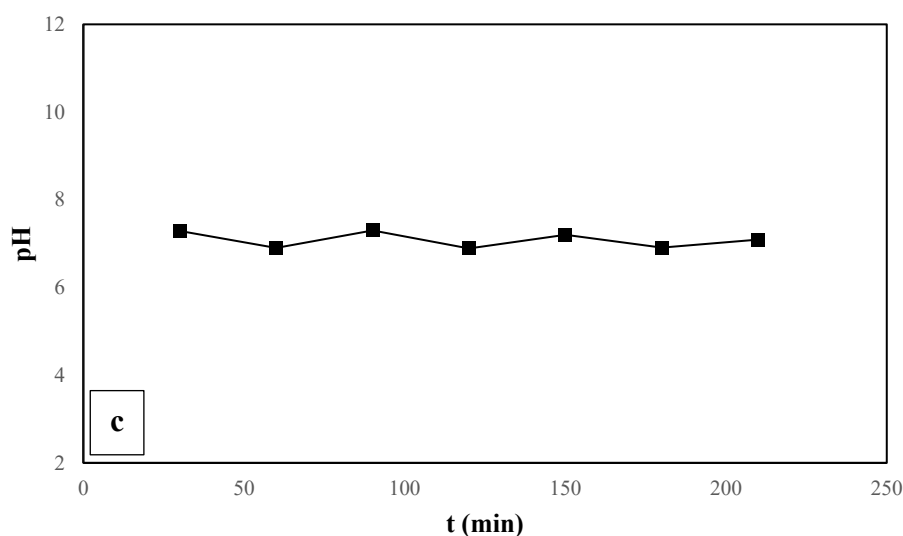
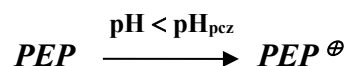


Figure III. 1. Évolution du pH d'adsorbants en fonction du temps. **a** : PEP, **b** : PEP_{H₂O-15'} et **c** : PEP_{NaOH-60'}.

Pour l'ensemble des matériaux, la Figure III.1 montre que le pH de la suspension contenant l'adsorbant reste pratiquement stable après 4 heures de contact. Cette stabilité peut s'expliquer par l'absence de migration significative des ions H⁺ depuis la surface de l'adsorbant vers la solution aqueuse, suggérant que le phénomène de co-sorption ne s'est pas produit. Ce résultat témoigne de la stabilité chimique de la PEP brute et traitée en milieu aqueux pendant toute la durée du test.

III.2 Détermination du pH du point de charge zéro

Ce paramètre joue un rôle crucial dans les phénomènes de sorption, en particulier lorsque les interactions électrostatiques interviennent dans les mécanismes d'adsorption. La différence entre les valeurs initiales et finales de pH (ΔpH) a été représentée en fonction du pH initial ; le point d'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses correspond au point de charge nulle (pH_{pzc}) (voir Figure III.2). La surface des matériaux peut acquérir une charge positive ou négative en fonction du pH du milieu. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant sont protonés par l'excès d'ions H⁺, conférant ainsi une charge positive au matériau. Dans ces conditions, le support favorise l'adsorption des espèces chargées négativement.



À l'inverse, lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface sont déprotonés sous l'effet des ions OH⁻ présents en solution. Le matériau acquiert

Caractérisation des matériaux

alors une charge négative, ce qui favorise l'adsorption des espèces chargées positivement, telles que le colorant cationique bleu de méthylène.

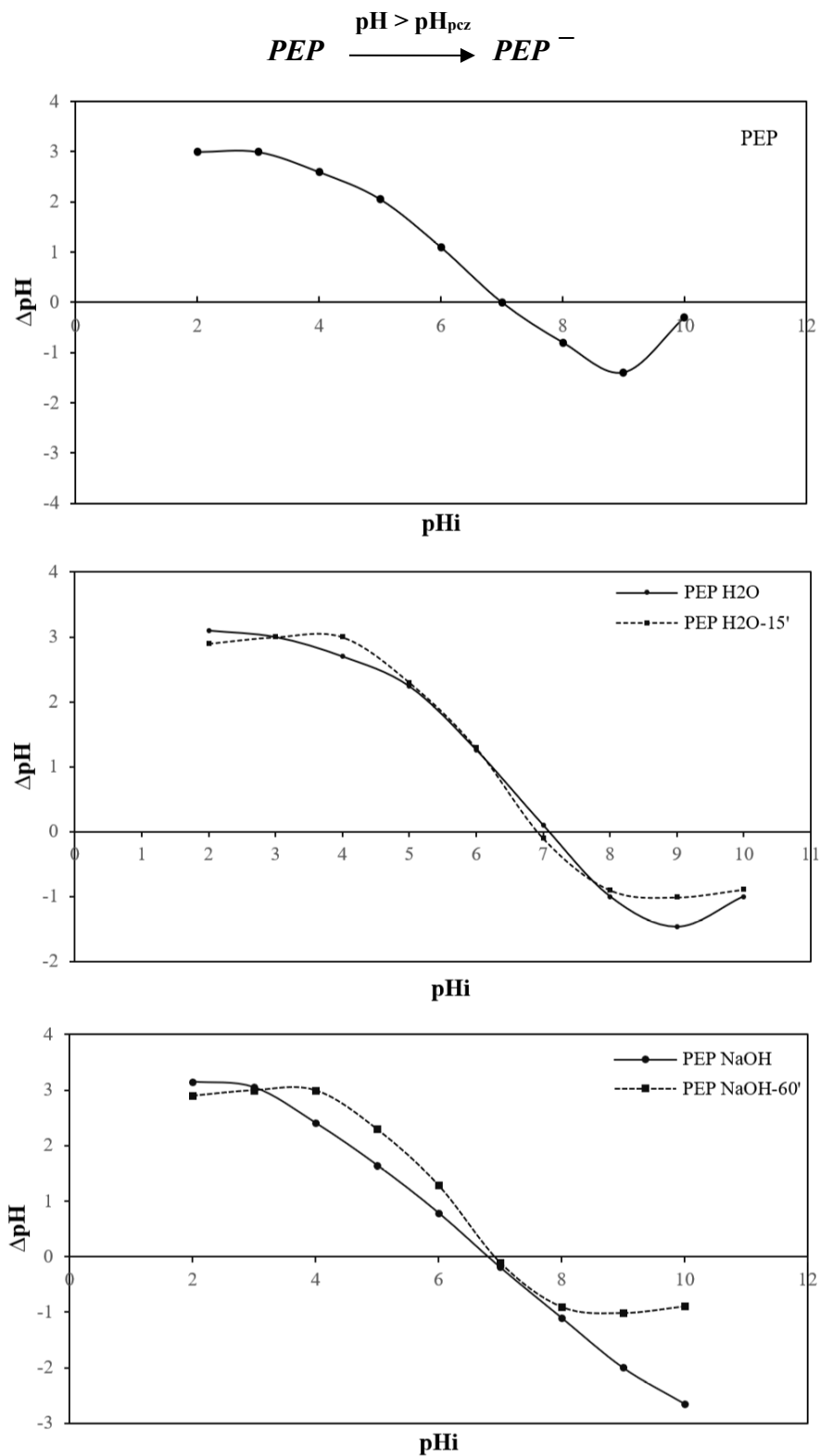


Figure III. 2. Point de chargé zéro des matériaux étudiés ($m = 0,05 \text{ g}$, $V = 20 \text{ ml}$, $\text{vit} = 350 \text{ tr.min}^{-1}$, $[\text{KNO}_3] = 0,01\text{M}$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $t = 24\text{h}$).

Caractérisation des matériaux

Les pH de point de charge zéro des différents matériaux sont présentés dans le Tableau III.1.

Tableau III. 1. Valeurs du pH_{pcz} des matériaux adsorbants.

Adsorbants	PEP	PEP _{H₂O}	PEP _{H₂O-15'}	PEP _{NaOH}	PEP _{NaOH-60'}
pH_{pcz}	7,11	7,1	6,9	6,8	6,9

Les résultats obtenus indiquent que les matériaux étudiés présentent des pH_{pzc} proches de la neutralité. Par ailleurs, il apparaît que ni le traitement par mercerisation (NaOH) ni l'irradiation ultrasonique n'ont entraîné de modification significative du pH_{pzc} pour les échantillons PEP_{H₂O-15'}, PEP_{NaOH} et PEP_{NaOH-60'}. Ces observations suggèrent que la structure fonctionnelle de surface de l'hydroxyapatite naturelle contenue dans les écailles reste globalement stable vis-à-vis de ces traitements. En effet, plusieurs auteurs ont montré que les écailles de poisson, qu'elles soient brutes ou chimiquement modifiées, présentent généralement un pH_{pzc} légèrement basique ou proche de la neutralité [78,79]. En outre, un pH_{pzc} situé autour de 7 suggère que l'adsorption sera plus efficace en milieu basique, où la surface de l'adsorbant devient chargée négativement, favorisant les interactions électrostatiques avec le colorant cationique bleu de méthylène (BM^+).

III.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été réalisée pour analyser la structure cristalline des écailles de poisson brutes et modifiées. Les diffractogrammes présentés à la Figure III.3 illustrent l'évolution de leur cristallinité en fonction des différents traitements appliqués.

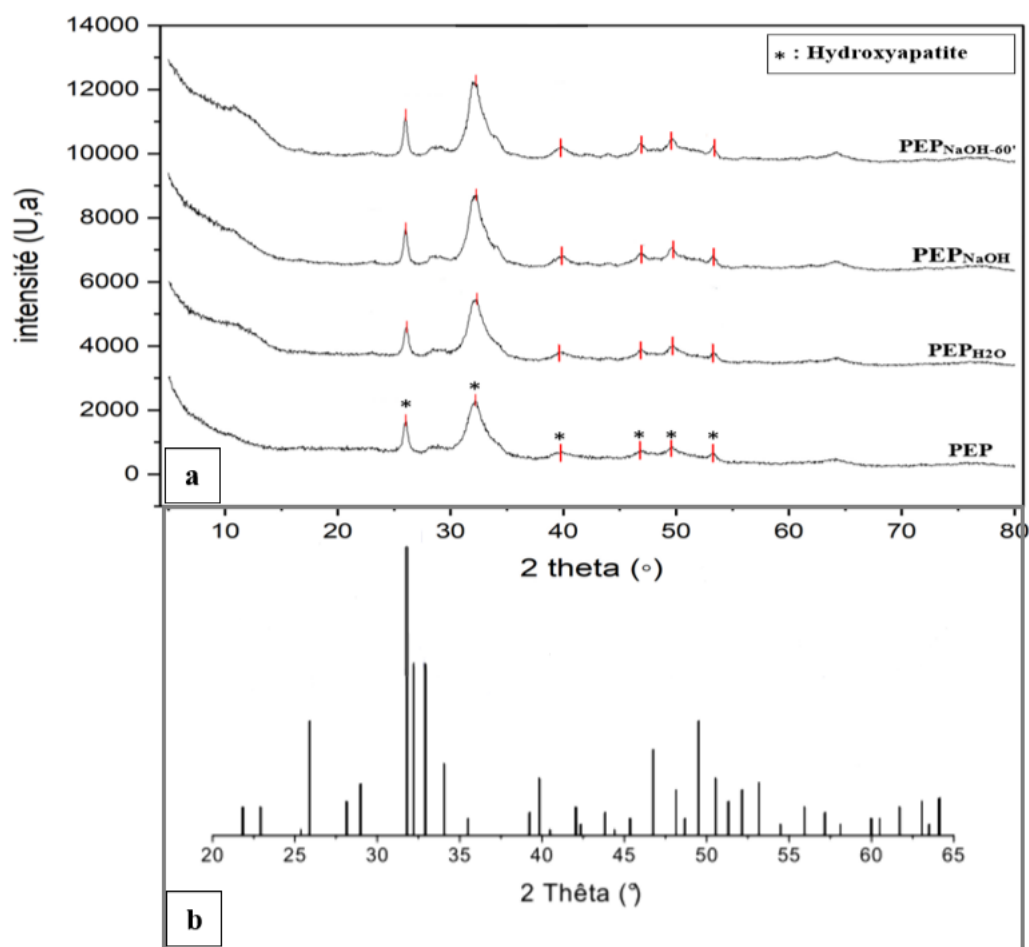


Figure III. 3. Diffractogrammes des rayons X. **a** : Matériaux adsorbants et **b** : Hydroxyapatite pure (JCPDS N°.09-0432).

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X des matériaux révèle des pics intenses à $26,03^\circ$ et $32,24^\circ$, ainsi que d'autres moins prononcés à $39,77^\circ$, $46,94^\circ$, $49,54^\circ$ et $53,39^\circ$, caractéristiques de la phase cristalline de l'hydroxyapatite. Cette distribution des pics est conforme à celle de la poudre d'hydroxyapatite référencée dans le fichier de diffraction JCPDS N°. 09-0432, et rapportée dans plusieurs travaux antérieurs [80,81]. Les espacements inter-réticulaires correspondants, calculés selon la loi de Bragg, sont respectivement de 0,3420 nm, 0,2775 nm, 0,2265 nm, 0,1934 nm, 0,1838 nm et 0,1715 nm.

Ces résultats confirment que l'hydroxyapatite constitue le principal constituant minéral des adsorbants analysés. En outre, l'augmentation de l'intensité des pics après traitement par eau chaude, mercerisation et ultrason suggère une amélioration de l'organisation cristalline du biomatériau [66].

III.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres infrarouges de la poudre d'écaille de poisson brute et après modification sont illustrés sur la figure ci-dessous :

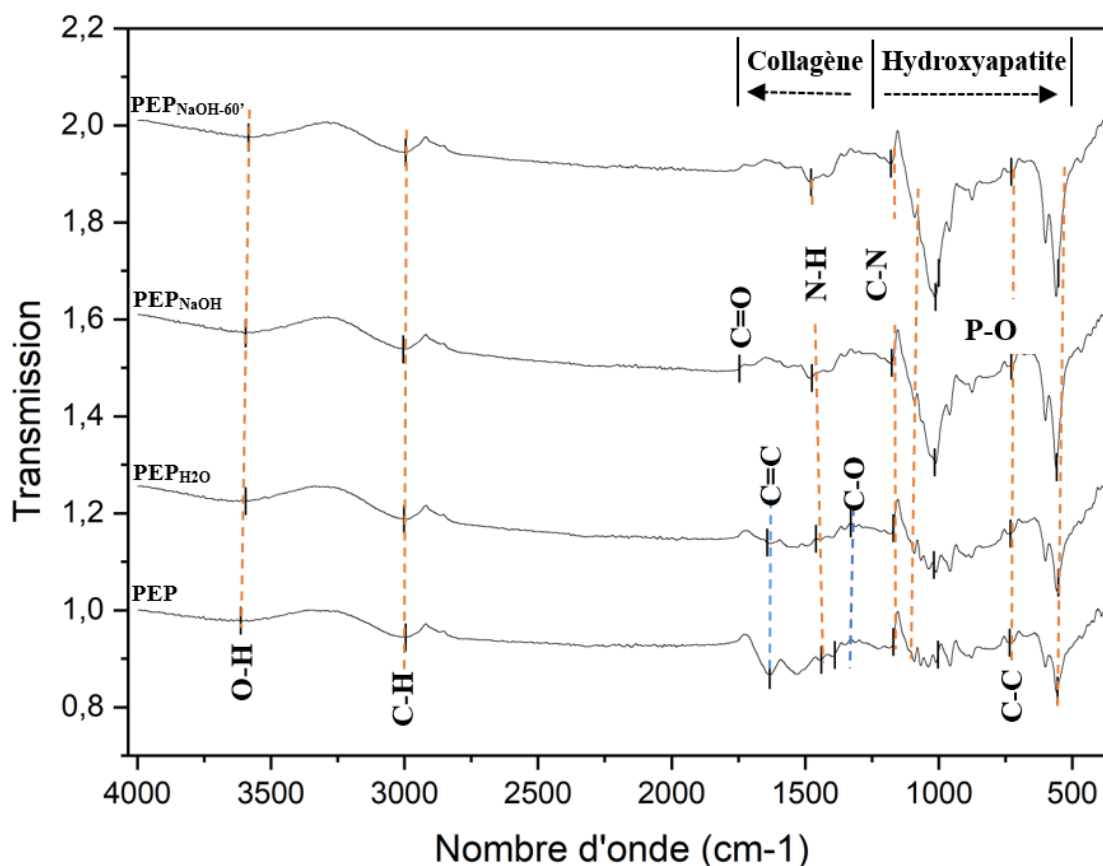


Figure III. 4. Spectres IRTF de la PEP brute et modifiée.

L'analyse spectrale révèle une bande située entre 3615 et 3580 cm^{-1} , caractéristique des vibrations d'élongation O–H des groupes hydroxyles, indiquant la présence possible d'humidité liée ou de groupes phénoliques. Les bandes observées autour de 2999–2992 cm^{-1} correspondent aux vibrations C–H des groupes méthyle ou méthylène [82].

Les bandes situées entre 1632 et 1478 cm^{-1} sont attribuées aux bandes amide I et amide II, typiques des liaisons peptidiques du collagène, témoignant ainsi de la nature protéique du biomatériau. Une bande supplémentaire, à 1830 cm^{-1} , observée dans l'échantillon traité chimiquement par NaOH, pourrait correspondre à des vibrations C=O libres, suggérant une dégradation partielle des protéines [83].

Les bandes comprises entre 1399 et 1178 cm^{-1} sont assignées aux vibrations des groupements carboxylates COO^- et C–O [84]. Par ailleurs, les bandes intenses entre 1091 et 957 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de l'ion phosphate PO_4^{3-} , confirmant la présence

d'hydroxyapatite. Les pics supplémentaires à 876, 742, 600 et 558 cm^{-1} sont également liés aux vibrations P–O, témoignant de la phase minérale des écailles [78].

Enfin, l'évolution des spectres après les traitements (eau chaude, NaOH et ultrasons) met en évidence un réarrangement des groupes fonctionnels, traduisant une meilleure exposition des sites actifs en surface.

III.5 Propriétés texturales

Les propriétés texturales des matériaux ont été évaluées à partir de la surface spécifique BET (S_{BET}) et du volume total des pores (V_{T}) déterminé par la méthode "single point" à $P/P^0 = 0,99$ avant et après traitement (voir tableau ci-dessous) :

Tableau III. 2. Caractéristiques texturales de la PEP avant et après modification.

Adsorbant	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{T} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
PEP	4,7955	0,0053
PEP_{NaOH-60'}	144,2289	0,3047

On observe une augmentation considérable de la surface spécifique et du volume poreux suite au traitement par mercerisation et ultrason. Cette modification chimique a favorisé le développement de la structure poreuse du matériau brut (PEP), révélant une amélioration significative de ses propriétés texturales et, par conséquent, de son potentiel d'adsorption en tant que biosorbant. Ces résultats témoignent de l'efficacité du traitement, suggérant une désorganisation partielle de la matrice minérale et organique ainsi qu'une ouverture significative de la structure poreuse de l'adsorbant.

Pour mettre en perspective ces résultats, on peut comparer les performances texturales de la PEP_{NaOH-60'} à celles rapportées pour d'autres adsorbants à base d'écailles de poisson issus de la littérature.

Tableau III. 3. Comparaison des caractéristiques texturales des écailles de poisson brutes et modifiées avec la littérature.

<i>Désignation</i>	<i>Type</i>	<i>Modification</i>	<i>S_{BET} (m²/g)</i>	<i>V_T (cm³/g)</i>	<i>Reference</i>
<i>PEP</i>	<i>Diplodus sargus</i>	Aucune (brute)	~5	0,0053	Cette étude
<i>PEP_{NaOH-60'}</i>	<i>Diplodus sargus</i>	Eau chaude, Activation alcaline et ultrason	144,23	0,3047	Cette étude
<i>RFS</i>	<i>Tilapia</i>	Aucune (brute)	2,82	0,002	[85]
<i>FSB@600°C</i>	<i>Tilapia</i>	Pyrolyse thermique à 600°C	94.05	0,23	[85]
<i>MFS_s</i>	<i>Tilapia</i>	Activation acide (CH ₃ COOH)	1,91	0,0026	[86]
<i>SSB</i>	<i>Sardine</i>	Activation acide (HCl)	69,00	-	[78]
<i>ADS</i>	<i>Oreochromis niloticus</i>	Aucune (brute)	2,6	0,003	[66]

La PEP modifiée dans cette étude présente les meilleures performances texturales parmi les adsorbants comparés, et démontre une amélioration remarquable des propriétés d'adsorption grâce à une stratégie de traitement combinée. Ces résultats confèrent à ce biosorbant un fort potentiel pour les applications environnementales, notamment dans le domaine de la dépollution des eaux usées.

Chapitre IV

Résultats et discussion

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs aux propriétés adsorbantes des matériaux étudiés vis-à-vis du bleu de méthylène (BM). L'ensemble des données obtenues est structuré en trois parties principales :

- Partie A : Étude des paramètres d'adsorption et des aspects énergétiques ;
- Partie B : Analyse des isothermes d'adsorption ;
- Partie C : Étude de la cinétique d'adsorption et élucidation du mécanisme.

❖ Partie A

IV.1 Paramètres d'adsorption et aspects énergétiques

Dans cette partie de notre étude, nous examinons l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux sur l'adsorption du bleu de méthylène (BM) par les adsorbants. Les facteurs étudiés sont les suivants :

- Les traitement physico-chimiques appliqué au biomatériau (PEP) ;
- Le temps de contact entre l'adsorbant et la solution contaminée ;
- La masse d'adsorbant ;
- La concentration initiale en colorant BM ;
- La température du milieu réactionnel.

Cette section sera complétée par une analyse des paramètres thermodynamiques, dans le but de mieux comprendre les aspects énergétiques associés au mécanisme d'adsorption. Cette approche permettra d'évaluer la spontanéité, la nature (endothermique ou exothermique) ainsi que la faisabilité du processus.

IV.1.1 Effet des traitement physico-chimiques appliqué au biomatériau (PEP)

L'étude débutera par des tests préliminaires visant à sélectionner l'adsorbant le plus adéquat en matière de capacité de rétention et pour avoir une meilleure compréhension de l'impact des traitements subi par notre biomatériau. Ces tests seront réalisés sur les adsorbants : PEP, $\text{PEP}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{PEP}_{\text{H}_2\text{O}-15'}$, $\text{PEP}_{\text{H}_2\text{O}-30'}$, $\text{PEP}_{\text{H}_2\text{O}-60'}$, PEP_{NaOH} , $\text{PEP}_{\text{NaOH}-15'}$, $\text{PEP}_{\text{NaOH}-30}$ et $\text{PEP}_{\text{NaOH}-60'}$.

Les histogrammes présentés dans la Figure IV.1 illustrent l'effet des différents traitements appliqués à la poudre d'écaillés de poisson (PEP) sur sa capacité d'adsorption, exprimée par la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e).

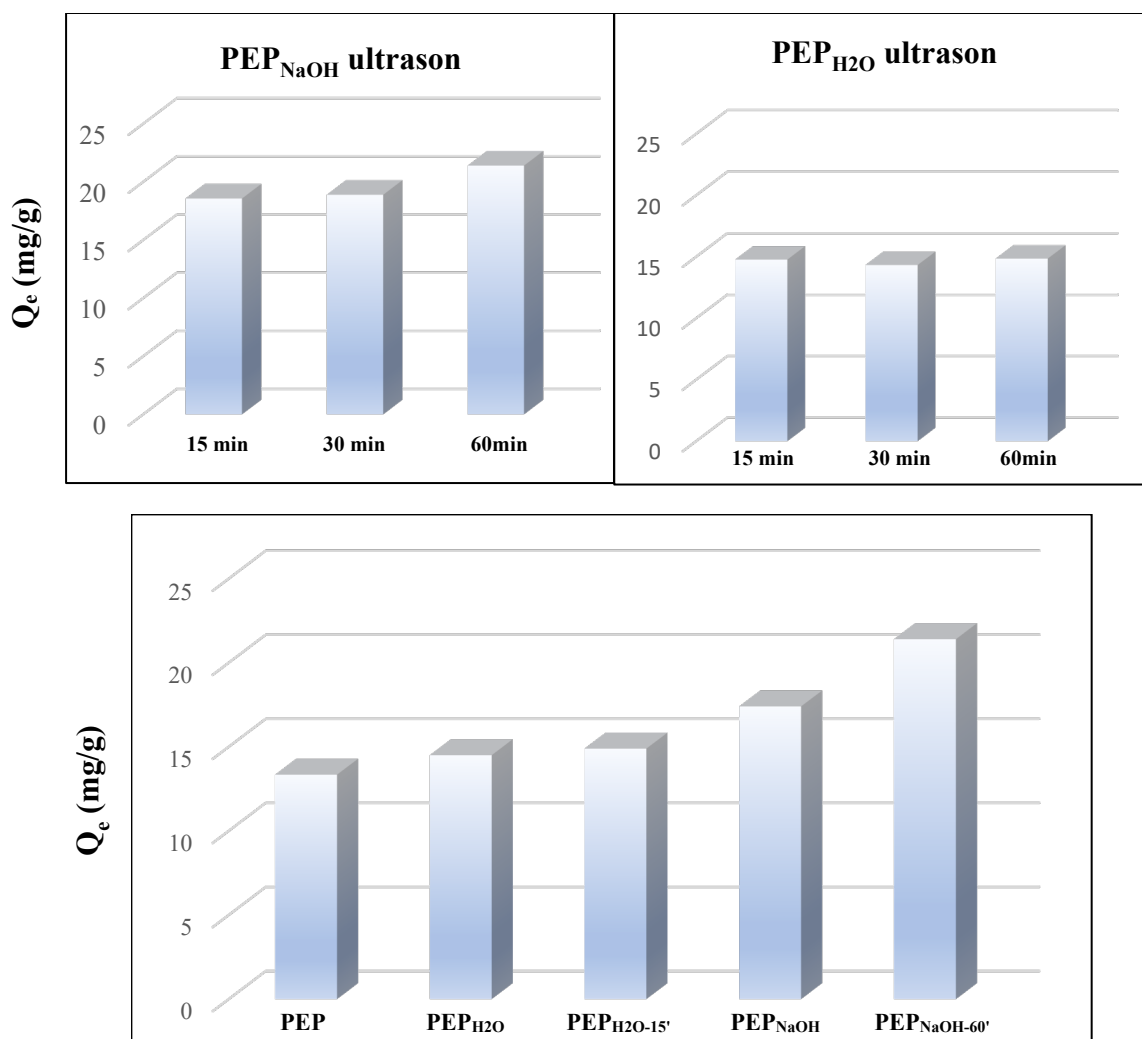


Figure IV. 1. Effet des traitements physico-chimiques sur les propriétés adsorbantes de la PEP.

La poudre d'écaillés de poisson (PEP) brute présente la plus faible capacité d'adsorption, avec une valeur de 13 mg/g. Ainsi, on obtient des capacités d'adsorption importante pour un biosorbant [87-89], cela reflète la bonne affinité entre la poudre d'écaillés de poisson et le bleu de méthylène. Toutefois, ces résultats soulignent l'intérêt d'un traitement préalable afin d'optimiser ses performances. Le traitement écologique à l'eau chaude entraîne une légère amélioration, portant la capacité à 14,7 mg/g. Par ailleurs, l'application d'ultrasons seuls montre un effet relativement limité, les valeurs de Q_e variant faiblement entre 14,77 et environ 15 mg/g, ce qui suggère un impact peu significatif de ce traitement physique. En revanche, le traitement chimique par la soude (NaOH) induit une amélioration notable de la capacité d'adsorption, atteignant 17,4 mg/g. L'association de ce traitement alcalin à une ultrasonication progressive (de 15 à 60 minutes) permet d'amplifier cette efficacité, avec une capacité maximale atteignant 20,18 mg/g après 60 minutes. Ces résultats soulignent l'effet

bénéfique du traitement alcalin, en particulier lorsqu'il est couplé à une activation par ultrasons, dans l'activation des sites adsorbants de la PEP et l'optimisation de son pouvoir d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène. Pour la suite de l'étude, l'adsorbant PEP traité à la soude et soumis à 60 minutes d'ultrasonication (PEP_{NaOH-60'}) a été retenu en raison de sa capacité d'adsorption élevée, le rendant particulièrement adapté aux investigations approfondies.

IV.1.2 Effet du temps de contact

La figure ci-dessous illustre l'évolution de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène par l'adsorbant PEP_{NaOH-60'} en fonction du temps de contact.

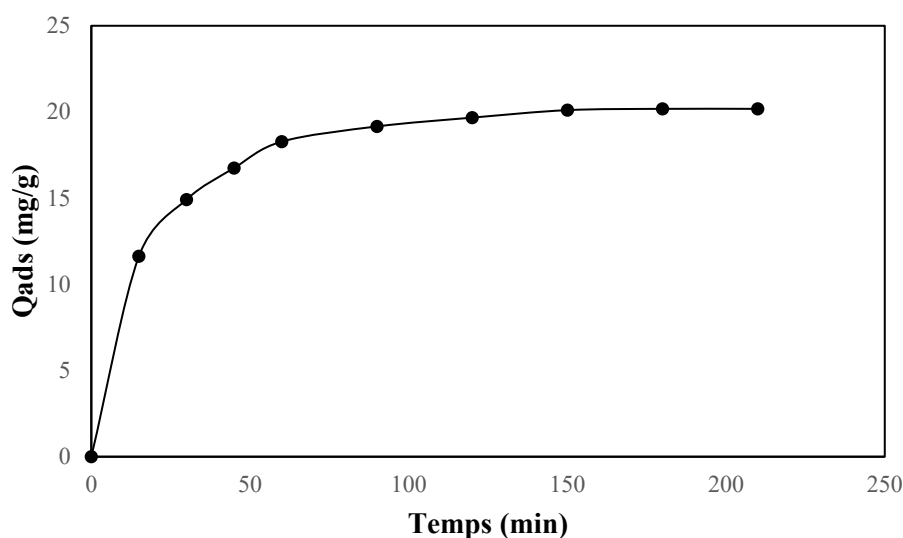


Figure IV. 2. Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM ($m = 0,2$ g, $V_{BM} = 100$ mL, $vit = 300$ tr.min⁻¹, $C_{BM} = 50$ mg. L⁻¹, $pH_i = 6.49$, $T = 25$ °C et $t = 240$ min).

On observe que la capacité d'adsorption augmente rapidement au cours des 60 premières minutes, ensuite elle augmente lentement jusqu'à 180 min, puis elle reste quasiment constante. De manière générale, cette cinétique peut être divisée en deux étapes : une phase initiale rapide attribuée au transfert de masse externe, suivie d'une phase plus lente dominée par la diffusion interne. La quantité maximale adsorbée à l'équilibre est de 20,18 mg/g, ce qui correspond à un taux d'élimination de 80,42 % à pH naturel (6,5). Cette performance est jugée intéressante au regard des valeurs rapportées dans la littérature. En effet, les capacités d'adsorption des écailles de poisson varient considérablement selon le polluant ciblé, l'état de l'adsorbant (brut ou modifié) et les conditions expérimentales. Par exemple, Shaikhiev et al. [62] ont obtenu une capacité d'adsorption d'environ 15 mg/g pour les ions Fe³⁺, tandis que Ooi et al. [83] ont rapporté une valeur proche de 10 mg/g pour l'adsorption du colorant acide AB113. En revanche,

Chakraborty et al. [90] ont observé une capacité d'adsorption nettement plus élevée, atteignant 56 mg/g pour le bleu de méthylène à pH = 8.

IV.1.3 Effet de la masse d'adsorbant

La figure ci-dessous montre l'influence de la masse de la PEP_{NaOH-60'} sur la capacité d'adsorption du colorant.

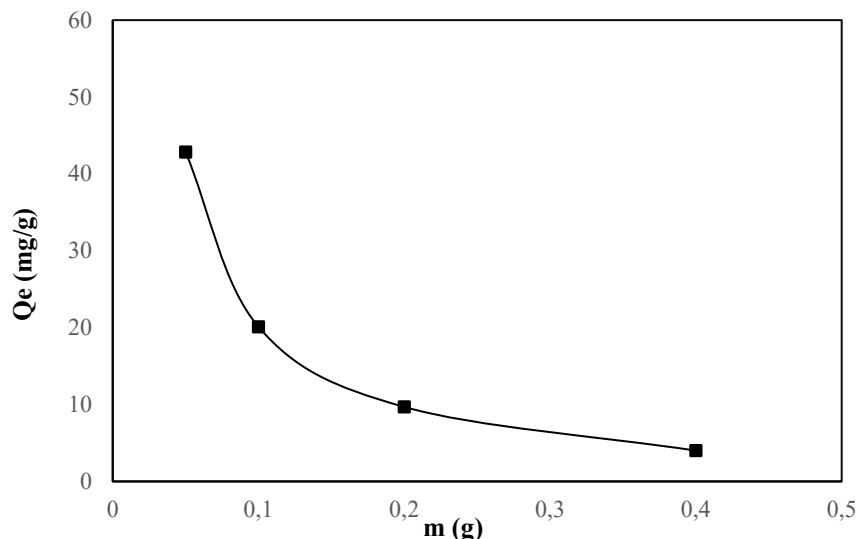


Figure IV. 3. Effet de la masse sur l'adsorption du BM ($V_{BM} = 50\text{mL}$, vit = 300 tr.min⁻¹, $C_{BM} = 50\text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 6.49$, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $t = 240\text{ min}$).

La Figure IV.3 met en évidence une diminution de la capacité d'adsorption (Q_e) lorsque la masse d'adsorbant introduite augmente (42,84 $\rightarrow$ 4,01 mg/g). Cette baisse peut être attribuée à la réduction de la surface spécifique effectivement disponible. En effet, lorsque la quantité d'adsorbant ajoutée est faible, les molécules du colorant accèdent plus facilement aux sites actifs. Cependant, l'augmentation de la masse d'adsorbant peut entraîner un phénomène d'encombrement ou d'agglomération des particules, réduisant ainsi l'accessibilité des sites d'adsorption.

De plus, selon la littérature l'augmentation de la masse d'adsorbant peut freiner la diffusion moléculaire du soluté vers les sites actifs, ce qui diminue l'efficacité d'adsorption par unité de masse. Un comportement similaire a été rapporté dans la littérature concernant l'effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène (BM) avec d'autres types d'adsorbants [24-26].

IV.1.4 Effet de la concentration initiale

L'étude de l'influence de la concentration initiale du BM sur le processus d'adsorption par PEP_{NaOH-60'} est illustrée par la Figure IV.4 :

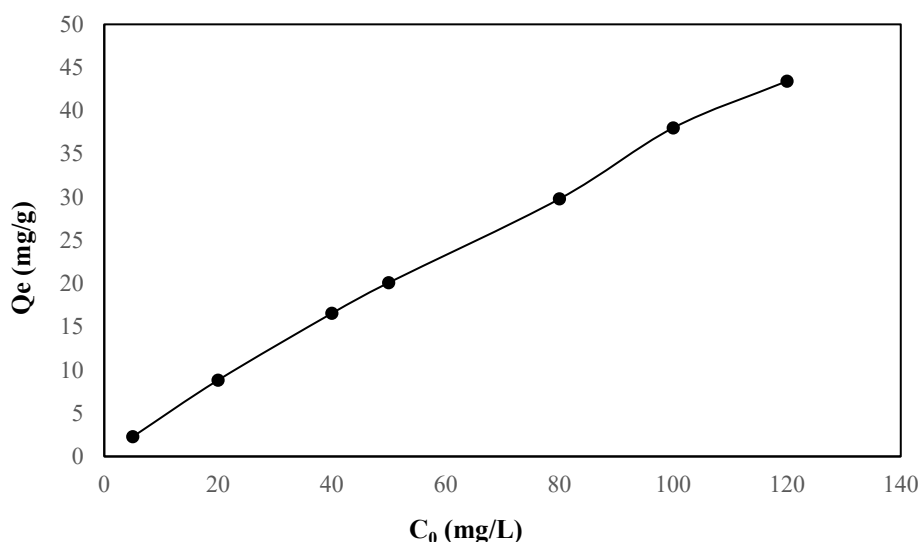


Figure IV. 4. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du BM ($m = 0,1$ g, $V_{BM} = 50$ mL, $vit = 300$ tr.min⁻¹, $pHi = 6.49$, $T = 25$ °C et $t = 240$ min).

Les résultats présentés dans la figure ci-dessus, mettent en évidence une relation directe entre la quantité de bleu de méthylène adsorbée et sa concentration initiale en solution. En effet, l'augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne une élévation notable de la capacité d'adsorption. Ce comportement, fréquemment observé dans les systèmes d'adsorption, s'explique par une intensification de la force motrice liée au gradient de concentration, ce qui facilite le transfert des molécules de BM depuis le cœur de la solution vers la surface active de l'adsorbant [91].

Les quantités adsorbées augmentent progressivement, passant d'environ 2,3 à 43,4 mg·g⁻¹ pour des concentrations initiales comprises entre 5 et 120 mg·L⁻¹. L'absence d'un plateau d'adsorption dans cet intervalle de concentration suggère que l'adsorbant PEP_{NaOH-60'} n'a pas encore atteint sa capacité maximale, et qu'il pourrait donc fixer des quantités plus importantes de colorant au-delà de cette gamme.

IV.1.5 Effet de la température

La Figure IV.5 illustre l'influence de la température sur la quantité de Bleu de Méthylène adsorbée par le matériau PEP_{NaOH-60'}. L'adsorption est un processus physico-chimique dont le caractère peut être soit endothermique, soit exothermique, en fonction des propriétés du matériau adsorbant et de la nature des molécules adsorbées. L'analyse de cette variation permet ainsi de mieux comprendre les interactions thermodynamiques impliquées dans le mécanisme d'adsorption [92].

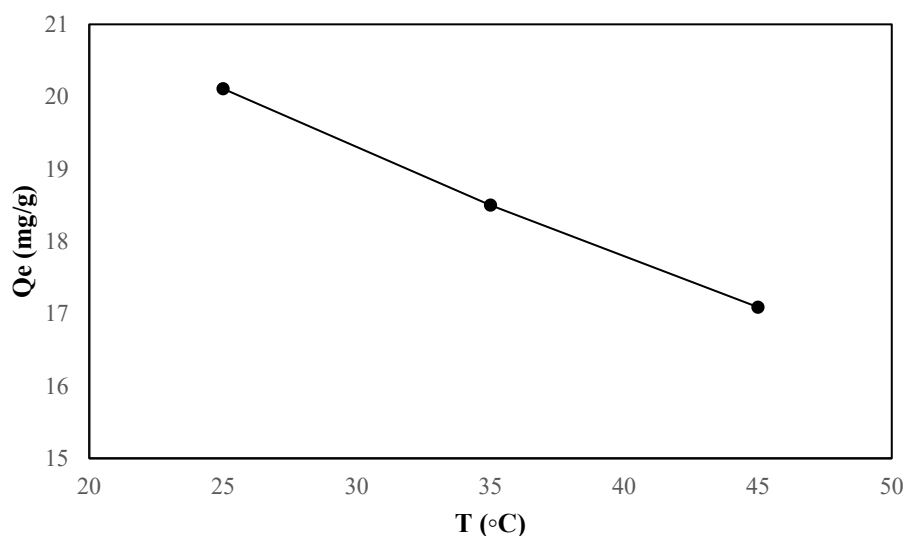


Figure IV. 5. Effet de la température sur l'adsorption du BM ($m = 0,1$ g, $V_{BM} = 50$ mL, $C_{BM} = 50$ mg.L⁻¹, vit = 300 tr.min⁻¹, pH_i = 6,49 et $t = 240$ min).

La figure ci-dessus indique que la température a un effet négatif sur l'adsorption du BM par PEP_{NaOH-60'}. Étant donné la notable diminution de la rétention du BM avec la température, on peut conclure que l'adsorption est exothermique pour le couple BM/ PEP_{NaOH-60'}.

IV.2 Aspects énergétiques

L'exploitation des résultats d'adsorption obtenus à différentes températures, permet le calcul des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) via les équations présentées dans la partie I.3.8. La Figure ci-dessus illustre l'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

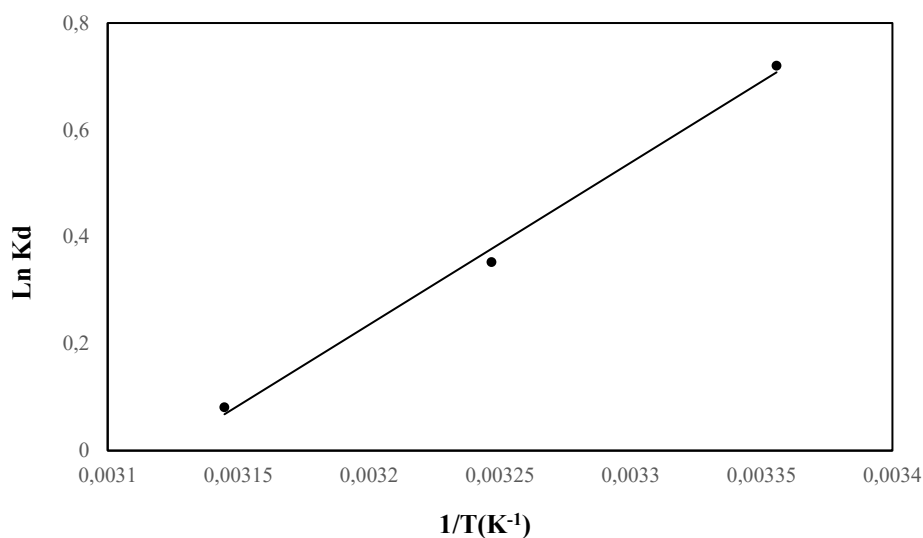


Figure IV. 6. Représentation de l'équation de Van't Hoff pour la PEP_{NaOH-60'}.

Le Tableau IV.1 regroupe les valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔS^0 et ΔH^0) extrapolées à partir de la droite et ΔG^0 :

Tableau IV. 1. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur la PEP_{NaOH-60'}.

Paramètres thermodynamiques				
T(°C)	$\Delta G^0(\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta H^0(\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta S^0(\text{J.mol}^{-1})$	R ²
25	-1,7541	-25,201	-78,681	0,9954
35	-0,9673			
45	-0,1804			

La valeur négative de l'enthalpie standard (ΔH^0) indique que le processus d'adsorption est exothermique, c'est-à-dire accompagné d'un dégagement de chaleur. Étant inférieure à 40 kJ·mol⁻¹, cette valeur suggère une interaction de type physisorption entre le bleu de méthylène et la PEP_{NaOH-60'}.

Par ailleurs, les valeurs négatives de l'énergie libre standard (ΔG^0) traduisent le caractère spontané du processus, ce qui signifie que l'adsorption se produit naturellement, sans intervention énergétique externe. En outre, l'entropie standard négative (ΔS^0) reflète une diminution du désordre au sein du système adsorbat/adsorbant, traduisant une organisation structurée des molécules de BM à la surface du biosorbant.

Dans l'ensemble, ces résultats thermodynamiques indiquent que l'adsorption du BM sur le PEP_{NaOH-60'} est un processus physique, spontané et exothermique, caractérisé par une organisation accrue des molécules adsorbées.

❖ Partie B

IV.3 Isothermes d'adsorption

Cette section présente la modélisation des équilibres d'adsorption du bleu de méthylène sur le PEP_{NaOH-60'}, l'estimation de la surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène, ainsi qu'une comparaison des performances d'adsorption avec celles rapportées dans la littérature.

IV.3.1 Isothermes simples d'adsorption

L'isotherme d'adsorption fournit des informations essentielles sur les principaux mécanismes impliqués dans l'élimination de l'adsorbat par l'adsorbant. Elle constitue également un outil précieux pour identifier le meilleur adsorbant en vue d'une application à

grande échelle. Afin de déterminer le type d'isotherme, une série d'expériences en système batch a été réalisée, en faisant varier la concentration du colorant de 5 à 120 mg·L⁻¹. L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la PEP_{NaOH-60'} est présentée par la Figure IV.7:

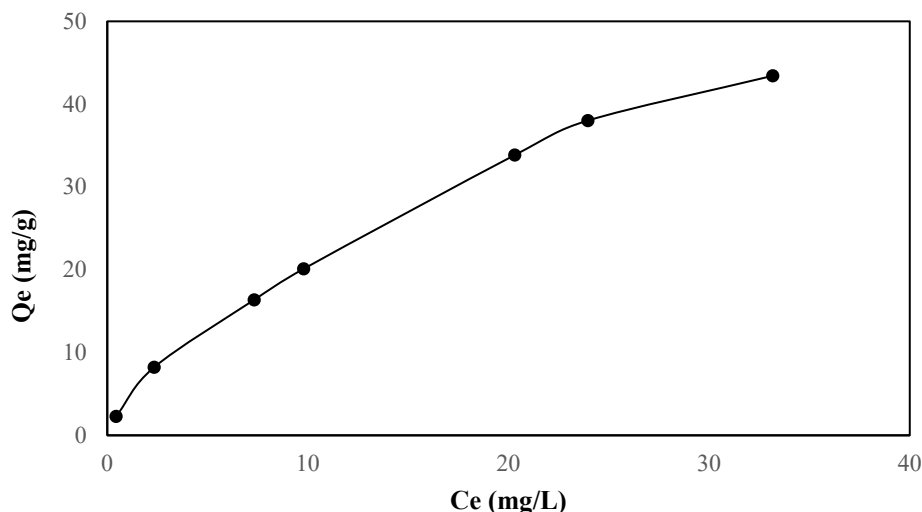


Figure IV. 7. Isotherme simple d'adsorption du BM sur la PEP_{NaOH-60'}.

L'analyse de la figure montre que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration résiduelle du colorant à l'équilibre, sans indication de saturation dans la gamme de concentrations étudiée, suggérant qu'un plateau pourrait être atteint à des concentrations plus élevées.

Selon la classification de Giles et al. [44], l'isotherme obtenue est de type L, ce qui traduit une bonne affinité entre le BM et l'adsorbant, ainsi qu'une faible compétition entre le solvant et l'adsorbat pour les sites actifs [93].

IV.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour optimiser un système adsorbant–adsorbat destiné à l'élimination de polluants organiques, il est essentiel d'identifier les modèles les plus appropriés permettant de représenter fidèlement les données expérimentales d'équilibre. Dans cette étude nous avons utilisé la régression non linéaire (RNL), le test statistique khi-carré (χ^2) et le test graphique via les diagrammes de parité (résidus) qui permettent une confrontation directe des résultats théoriques avec l'expérimentation. A contrario du R², plus le χ^2 est petit plus le modèle décrit bien les résultats empiriques, le khi-carré est calculé selon l'équation suivante :

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (IV.1)$$

Dans ce travail, les isothermes d'adsorption ont été modélisées à l'aide de plusieurs modèles sélectionnés pour leur aptitude à représenter les isothermes de type L et pour les informations complémentaires qu'ils peuvent fournir sur le mécanisme d'adsorption. Trois modèles à deux paramètres ont été appliqués en RNL : Langmuir, Freundlich et Temkin. En complément, trois modèles à trois paramètres : Toth, Sips et Redlich-Peterson ont également été évalués par la même approche.

L'ajustement des données expérimentales aux différents modèles a été réalisé à l'aide du logiciel *OriginPro 2024*. Le modèle offrant la meilleure représentation sera déterminé sur la base du coefficient de corrélation (R^2), de la fonction d'erreur (χ^2), ainsi que de la comparaison entre les capacités d'adsorption maximales prédites par les modèles et celles obtenues expérimentalement.

Les figures ci-dessous représentent la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur la PEP_{NaOH-60'} en RNL.

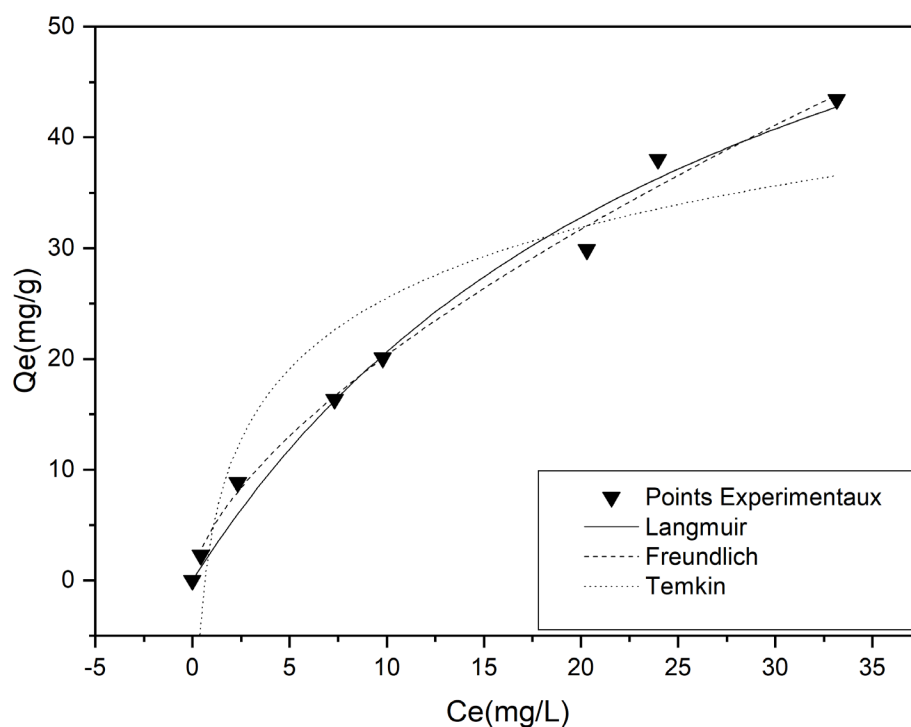


Figure IV. 8. RNL des différentes isothermes d'adsorption à deux paramètres du colorant BM sur la PEP_{NaOH-60'}.

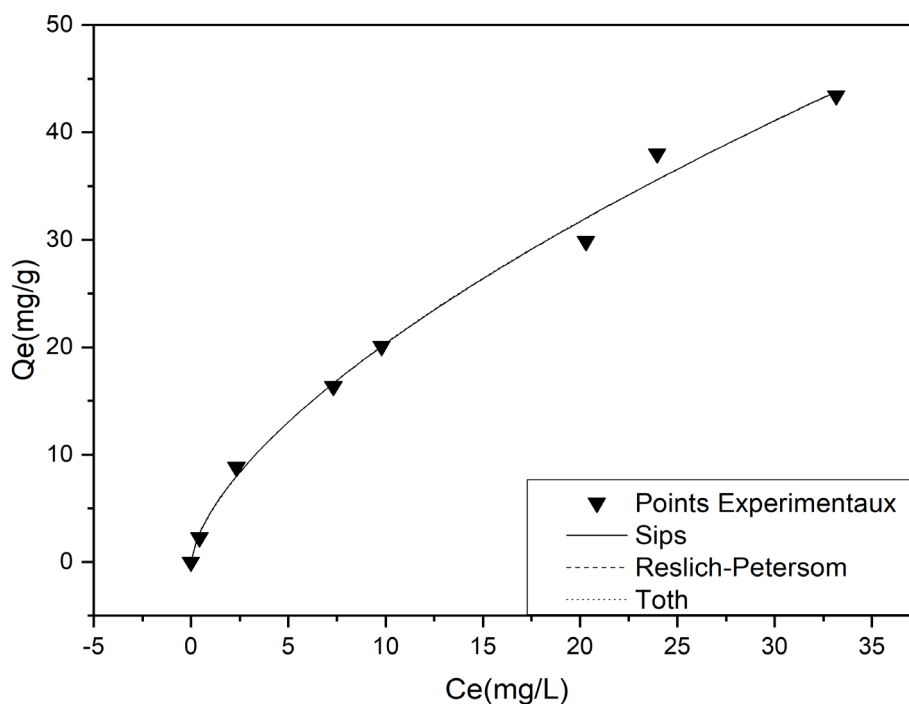


Figure IV. 9. RNL des différentes isothermes d'adsorption à trois paramètres du colorant BM sur la PEP_{NaOH-60'}.

Les valeurs des constantes d'adsorption des différentes isothermes, les coefficients de corrélation (R^2) et les valeurs du khi-carré sont présentées dans le Tableau IV.2 :

Tableau IV. 2. Paramètres des modèles d'isothermes appliqués en RNL, aux équilibres d'adsorption du BM sur la PEP_{NaOH-60'}.

Modèles à deux paramètres (RNL)					
Langmuir		Freundlich		Temkin	
$Q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	79,5217	1/n	0,6409	B (g.mg.mol ⁻¹)	9,2186
K_L (L.mg ⁻¹)	0,0351	K_F (L.mg ⁻¹)	4,6475	K_T (L.mg ⁻¹)	1,5894
R^2	0,9854	R^2	0,9897	R^2	0,8848
χ^2	3,8049	χ^2	2,3453	χ^2	29,9836
Modèle à trois paramètres (RNL)					
Sips		Redlich-Peterson		Toth	
$Q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	3509,6735	A_{RP} (L.g ⁻¹)	2642,5669	$Q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	0,1002
K_s (L.g ⁻¹)	0,0013	K_{RP} (mg.L ⁻¹)	567,7776	K_{Toth} (mg.g ⁻¹)	126,7986
n_s	0,6456	n_{RP}	0,3593	n_T	0,3819
R^2	0,9909	R^2	0,9909	R^2	0,9909
χ^2	2,3492	χ^2	2,3453	χ^2	2,3578

Les modèles de Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Sips et Toth, ajustés par régression non linéaire, décrivent de manière satisfaisante l'adsorption du bleu de méthylène sur la $\text{PEP}_{\text{NaOH-60'}}$, avec des coefficients de corrélation élevés ($R^2 > 0,98$) et des valeurs χ^2 faibles (3,2-3,8). En revanche, le modèle de Temkin s'est révélé peu adapté aux données expérimentales, avec un coefficient de corrélation plus faible ($R^2 = 0,88$) et une erreur χ^2 nettement plus élevée, de l'ordre de 30.

À partir du modèle de Langmuir, le caractère favorable du processus d'adsorption peut être évalué à l'aide du facteur de séparation R_L (voir Figure IV.10). Les valeurs de R_L , comprises entre 0,19 et 0,85, s'inscrivent dans l'intervalle $]0 ; 1[$, indiquant ainsi que l'adsorption du bleu de méthylène sur la $\text{PEP}_{\text{NaOH-60'}}$ est favorable. Comme l'illustre la Figure IV.10, une augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne une diminution progressive de la valeur de R_L , traduisant un renforcement de l'affinité entre le BM et la surface de l'adsorbant. Ce comportement suggère que des concentrations initiales plus élevées favorisent le processus d'adsorption, en cohérence avec les observations rapportées lors de l'étude des paramètres opératoires d'adsorption présentée dans la partie A.

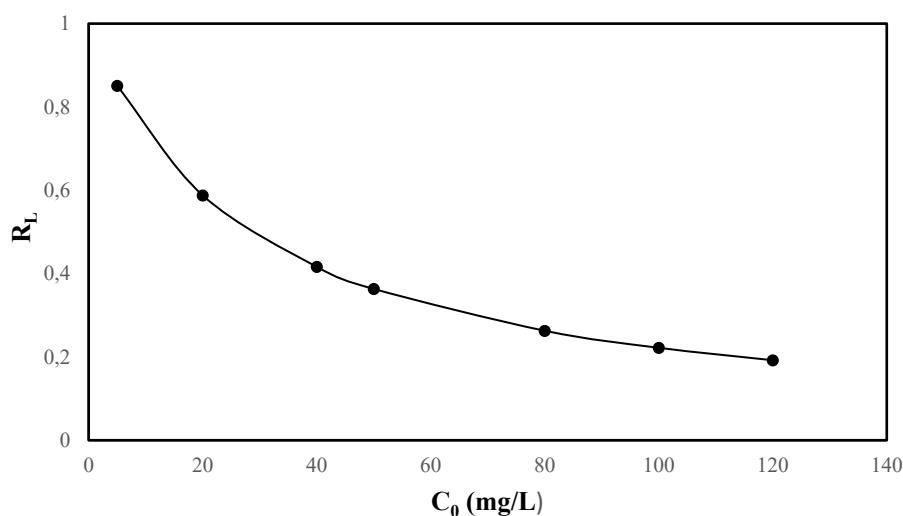


Figure IV. 10. Évolution du facteur de séparation R_L en fonction de C_0 .

Par ailleurs, le modèle de Freundlich se distingue par la meilleure corrélation parmi les six modèles étudiés, avec un coefficient de détermination R^2 avoisinant 0,99. La valeur du paramètre $1/n$, estimée à 0,64, s'aligne parfaitement avec les valeurs préconisées par Hassler (comprises entre 0,2 et 0,8) [94], ce qui traduit, là encore, un processus d'adsorption favorable du bleu de méthylène sur le matériau $\text{PEP}_{\text{NaOH-60'}}$.

Pour les modèles Sips et Toth, les capacités d'adsorption maximales estimées atteignent respectivement environ 3500 et 0,1mg/g, des valeurs manifestement aberrantes au regard des

données expérimentales obtenues. Cette inadéquation suggère une mauvaise représentation du système par ces deux modèles. Ainsi, l'ensemble des résultats issus de l'ajustement aux modèles mathématiques, qu'il s'agisse des paramètres statistiques, de l'évolution du facteur de séparation R_L , de la constante $1/n$, ou encore des valeurs de $Q_{\max}$ convergent pour indiquer que les modèles de Freundlich et de Langmuir ($Q_{\max} = 79,52 \text{ mg/g}$), sont les plus pertinents pour décrire l'adsorption du bleu de méthylène sur la $\text{PEP}_{\text{NaOH-60'}}$.

IV.3.3 Analyse graphique

Une autre façon de valider les modèles retenus dans cette étude, s'appuie sur la confrontation directe des résultats théoriques avec l'expérimentation. Cette confrontation a donné le diagramme de parité de la Figure IV.11.

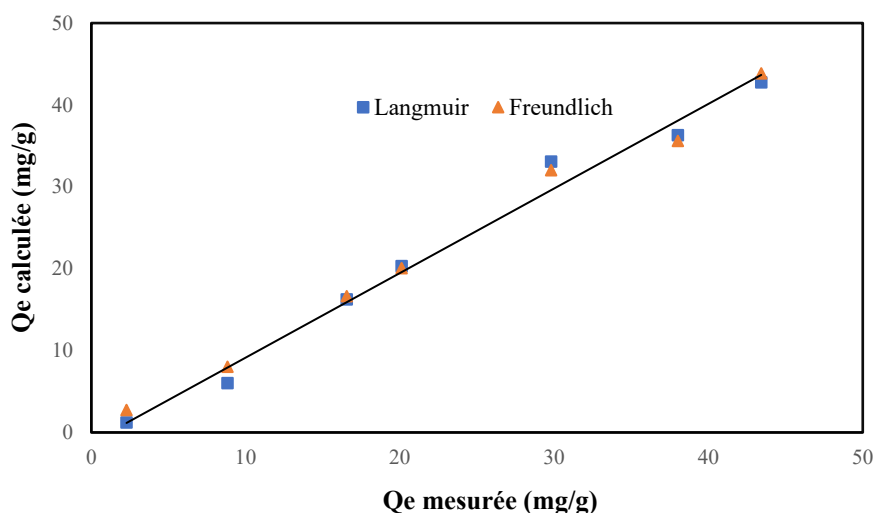


Figure IV. 11. Représentation des valeurs prédites selon Langmuir et Freundlich et expérimentales.

Nous remarquons que l'ensemble des points obtenus s'aligne autour de la première bissectrice, ce qui indique que les modèles représentent bien l'expérimentation effectuée, ceci corrobore les résultats obtenus précédemment.

IV.3.4 Surface accessible au bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant de référence largement utilisé depuis plusieurs décennies pour l'estimation de la surface spécifique des matériaux, notamment des argiles. La méthode repose sur la connaissance de la surface occupée par une molécule de bleu de méthylène, ce qui permet d'évaluer la surface spécifique d'un adsorbant à partir de la quantité de colorant nécessaire à la formation d'une monocouche. Cette surface, notée S_{BM} , est

Résultats et Discussions

déterminée à partir des paliers des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène, conformément à l'équation de Gregg et Sing [95] :

$$S_{BM} = \frac{Q_{max} S N_{Av}}{M_m} \quad (IV.2)$$

Avec, S_{BM} : surface spécifique totale ($m^2.g^{-1}$) ;

S : surface d'une molécule de bleu de méthylène ($130 \text{ \AA}^2$) ;

N_{Av} : nombre d'Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;

M_m : masse molaire du bleu de méthylène (g/mol).

L'ensemble des résultats obtenus pour le calcul de la surface spécifique via les deux méthodes (BM et BET) est récapitulé dans le Tableau IV.3.

Tableau IV. 3. Comparaison des surfaces spécifiques S_{BM} et S_{BET} .

Adsorbant	$S_{BM} (m^2.g^{-1})$	$S_{BET} (m^2.g^{-1})$
PEP _{NaOH-60'}	194,66	144,23

On note que la superficie de la PEP_{NaOH-60'} occupée par le BM excède celle mesurée par adsorption d'azote. Ce résultat suggère que le mécanisme d'adsorption du BM sur ce matériau est complexe, en effet plusieurs auteurs constatent que le colorant BM a tendance à former des agrégats sur la surface de certains adsorbants [91]. La présence de ces agrégats peut être responsable d'un mécanisme plus complexe indiquant que l'adsorption du BM n'est pas seulement contrôlée par des interactions électrostatiques.

IV.3.5 Comparaison de notre étude avec d'autres travaux

Dans le but de situer l'adsorbant étudié par rapport à d'autres matériaux rapportés dans la littérature, le Tableau IV.4 présente une comparaison entre la valeur de Q_{max} obtenue dans ce travail et celles rapportées pour divers bio-adsorbants, modifiés ou non modifiés.

Tableau IV. 4. Capacité d'adsorption maximale de Langmuir pour l'adsorption du BM sur quelques adsorbants d'origine naturelle à température ambiante.

Adsorbants	$Q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	Références
<i>Poudre d'écaillés de poisson modifiée</i>	79,52	Cette étude
<i>Coquilles de noix de coco</i>	66,67	[96]
<i>Tiges de chardons</i>	65	[97]
<i>Apatite biogénique (arêtes de poisson)</i>	13,56	[98]
<i>Poudre d'écaillés de poisson</i>	2.30	[99]
<i>Coquille d'œuf</i>	16,43	[100]
<i>Peau de banane</i>	20,8	[101]
<i>Noyaux de fruits</i>	0.0457	[102]
<i>Balle de riz torréfiée</i>	38	[103]
<i>Cendres de bois</i>	50	[104]
<i>La bagasse de canne à sucre</i>	9,41	[105]

D'après ce tableau, on peut conclure que l'adsorbant PEP_{NaOH-60'} tient une très bonne place parmi les biosorbants, brutes et modifiés relatés dans la littérature.

❖ Partie C

IV.4 Modèles cinétique et mécanisme d'adsorption

L'étude des modèles cinétiques d'adsorption constitue un outil fondamental pour mieux comprendre les mécanismes qui régissent le transfert des molécules adsorbées vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus, souvent complexe, peut être limité par plusieurs étapes successives : le transfert de masse externe, la diffusion intra-particulaire, ainsi que l'adsorption proprement dite, qu'elle soit physique ou chimique.

Pour modéliser rigoureusement ces phénomènes, deux grandes catégories de modèles sont généralement utilisées :

- ✓ Les modèles réactionnels, tels que les modèles du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich, qui décrivent la cinétique d'adsorption en fonction de l'évolution temporelle de la quantité adsorbée ;
- ✓ Les modèles de diffusion, incluant la diffusion externe et la diffusion intra-particulaire, qui prennent en compte les résistances au transfert de masse dans le film limite et à l'intérieur des pores de l'adsorbant.

L'ajustement des données expérimentales à ces modèles est effectué à l'aide d'une régression non linéaire. L'évaluation de la qualité de l'ajustement repose à la fois sur des critères qualitatifs, tels que le coefficient de détermination (R^2), et quantitatifs, à travers le test du khi-deux (χ^2), qui permet d'apprécier la pertinence statistique de chaque modèle par rapport aux données expérimentales.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{t,\text{exp}} - q_{t,\text{cal}})^2}{q_{t,\text{cal}}} \quad (\text{IV.4})$$

IV.4.1 Modèles cinétiques

Les différents modèles cinétiques appliqués au couple BM/ PEP_{NaOH-60'}, sont présentées dans les Figures IV.12 et IV.13 respectivement. Les paramètres cinétiques obtenus pour chacun de ces modèles sont regroupés dans le Tableau IV.5.

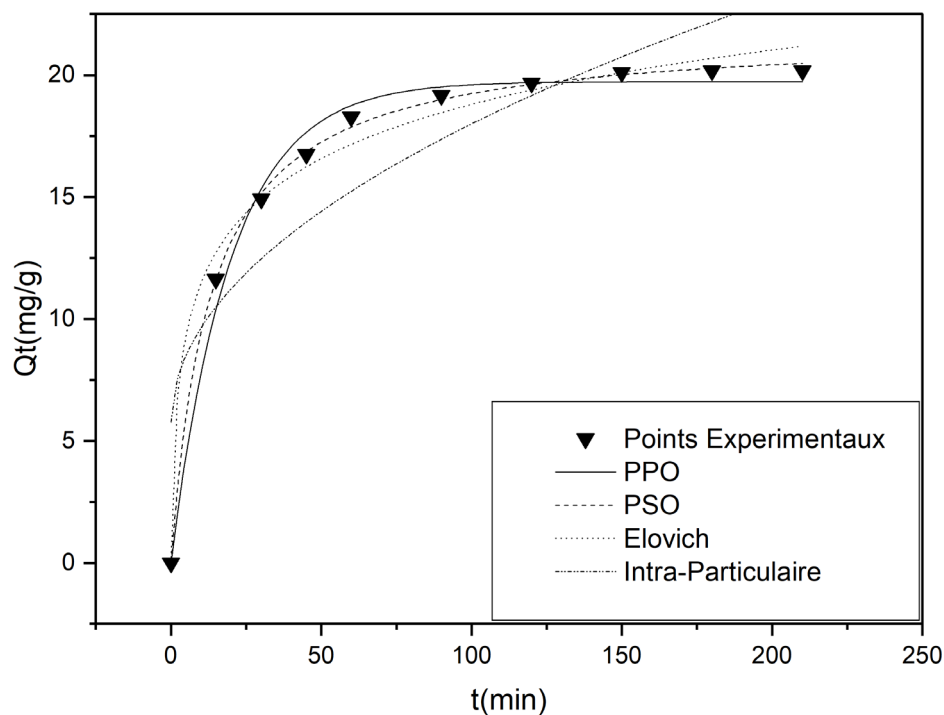


Figure IV. 12. RNL des modèles cinétiques d'adsorption de BM sur PEP_{NaOH-60'}.

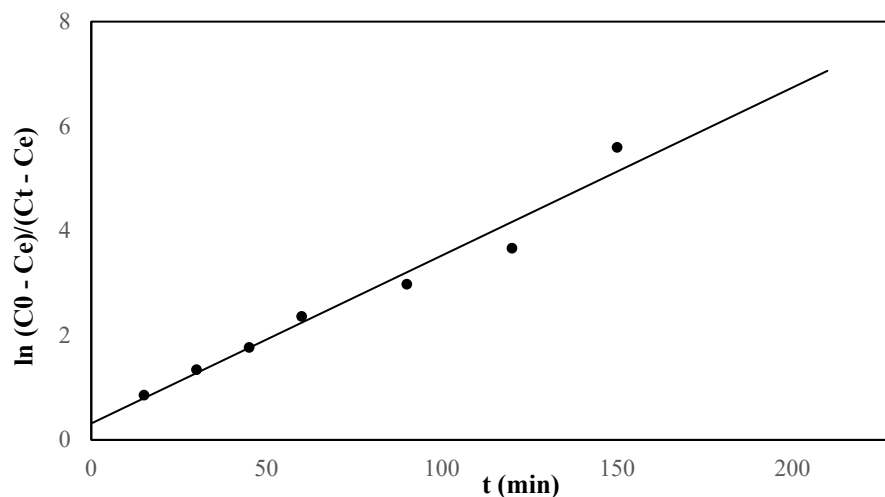


Figure IV. 13. RL du modèle de la diffusion externe du couple BM/PEP_{NaOH-60'}.

Tableau IV. 5. Paramètres des modèles cinétiques appliqués à l'adsorption de BM sur la PEP_{NaOH-60'}.

Modèle cinétique	Paramètres	
	RNL	
PPO	Q _{exp} (mg.g ⁻¹)	20,18
	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	19,7328
	k ₁ (min ⁻¹)	0,0499
	R ²	0,9894
	χ ²	0,4204
PSO	Q _{exp} (mg.g ⁻¹)	20,18
	Q _{cal} (mg.g ⁻¹)	21,7514
	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0035
	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0765
	R ²	0,9988
Elovich	β (g.mg ⁻¹)	0,3104
	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	10,9813
	R ²	0,9855
	χ ²	0,5735
Diffusion intra-particulaire	k _i (min ⁻¹ .g ⁻¹ .min ^{-1/2})	1,2234
	C (mg.g ⁻¹)	5,7615
	R ²	0,7596
	χ ²	9,5402
Diffusion externe	RL	
	k' (min ⁻¹)	0,0321
	B	0,3147
	R ²	0,9655

➤ *Modèle du pseudo-premier ordre*

Selon les données du Tableau IV.5, le modèle du pseudo-premier ordre affiche un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,989$) ainsi qu'une valeur khi-carré relativement faible ($\chi^2 = 0,42$), traduisant une bonne qualité d'ajustement. On observe également un faible écart entre la capacité d'adsorption expérimentale ($20,18 \text{ mg.g}^{-1}$) et celle calculée ($19,73 \text{ mg.g}^{-1}$).

➤ *Modèle du pseudo-second ordre*

La comparaison des résultats obtenus à partir des différents modèles cinétiques met en évidence que le modèle du pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire le processus d'adsorption à la surface de la $\text{PEP}_{\text{NaOH-60'}}$ sur l'ensemble de la période étudiée. Ce modèle présente un excellent coefficient de corrélation ($R^2 = 0,998$), la plus faible valeur de khi-carré ($\chi^2 = 0,047$) et une capacité d'adsorption calculée ($Q_e = 21,75 \text{ mg.g}^{-1}$) en bon accord avec la valeur expérimentale ($Q_e = 20,18 \text{ mg.g}^{-1}$). La constante cinétique du PSO est de l'ordre de $0,0035 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ et la valeur du taux initial d'adsorption est faible ($h = 0,076 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$). L'ordre de réaction caractéristique du modèle suggère que l'adsorption dépend des interactions spécifiques entre l'adsorbat et l'adsorbant, et que la diffusion intra-particulaire pourrait constituer une étape limitante du mécanisme global.

➤ *Modèle d'Elovich*

Les données compilées dans le Tableau IV.4, montrent que le modèle d'Elovich peut être applicable dans le cas de la $\text{PEP}_{\text{NaOH-60'}}$ avec $R^2 = 0,98555$ et $\chi^2 = 0,57$. Toutefois, d'après la littérature ce modèle décrit principalement l'adsorption chimique. Selon les résultats de l'aspect énergétique du couple BM/ $\text{PEP}_{\text{NaOH-60'}}$ l'adsorption est un processus physique, donc on s'abstient de retenir ce modèle [106].

➤ *Modèle de diffusion intra-particulaire*

Les résultats obtenus montrent clairement que la diffusion intra-particulaire ne constitue pas le mécanisme limitant principal dans le système BM/ $\text{PEP}_{\text{NaOH-60'}}$, comme en témoigne un coefficient de corrélation relativement faible ($R^2 = 0,76$). En réalité, la pénétration du colorant à l'intérieur des pores de l'adsorbant ne suffit pas à expliquer à elle seule la cinétique observée. Le processus d'adsorption semble impliquer plusieurs étapes successives, comme le suggère la Figure IV.14, dont les courbes présentent plusieurs segments linéaires distincts, caractéristiques d'une cinétique multi-étape.

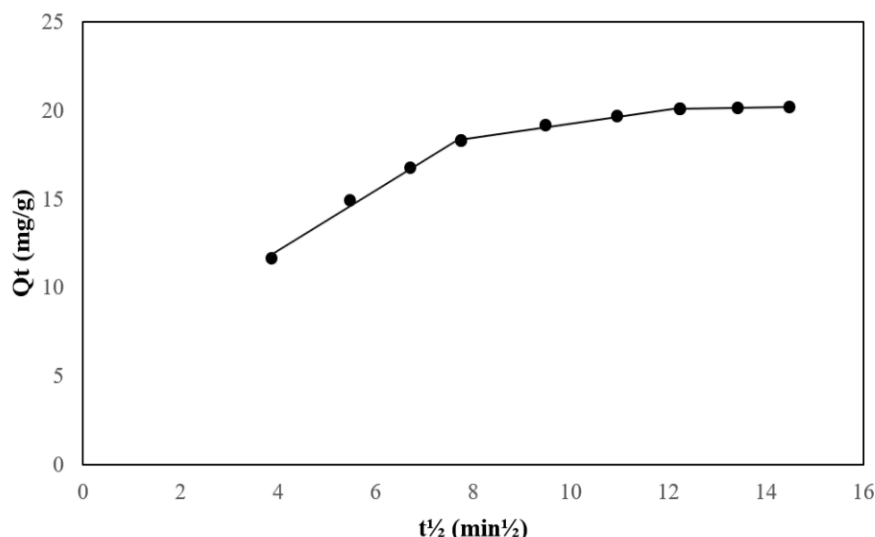


Figure IV. 14. Modèle de diffusion intra-particulaire avec des multi-linéarités pour l'adsorption du colorant BM sur la PEP_{NaOH-60'}.

La courbe représentant Q_t en fonction $t^{1/2}$ présente trois segments linéaires distincts, traduisant les différentes étapes du processus d'adsorption. Généralement, la première portion linéaire correspond à une adsorption rapide à la surface de l'adsorbant (adsorption externe ou instantanée). La deuxième phase, quant à elle, est associée à la diffusion intra-particulaire du colorant au sein des pores. Enfin, la troisième portion est souvent interprétée comme étant liée à la diffusion lente à travers des zones moins accessibles de l'adsorbant [57]. Certains auteurs considèrent également cette dernière phase comme la période d'équilibre, marquée par une stabilisation des quantités adsorbées.

Les paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire associés à ces trois étapes sont présentés dans le Tableau IV.6. La deuxième phase, caractéristique de la diffusion intra-particulaire, est décrite par une constante de vitesse $k_i = 0,402 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ et une constante d'interception $C = 15,23$, représentant l'épaisseur de la couche limite externe.

Tableau IV. 6. Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire avec des segments.

Diffusion intra-particulaire	<i>Première étape</i>		
	$k_i \text{ (mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$	C	R^2
	1,7095	5,2218	0,9921
	<i>Deuxième étape</i>		
	$k_i \text{ (mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$	C	R^2
	0,4025	15,235	0,9887
	<i>Troisième étape</i>		
	$k_i \text{ (mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$	C	R^2
	0,0336	19,698	0,944

D'après les données du Tableau IV.6, on observe une diminution progressive de la constante de vitesse de diffusion k_i au fur et à mesure de l'avancement des étapes d'adsorption. Cette baisse peut être attribuée à la réduction du nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, ce qui accroît la résistance à la diffusion et ralentit le processus jusqu'à atteindre la saturation. Parallèlement, une augmentation des valeurs de la constante C , représentative de l'épaisseur de la couche limite, est constatée d'une étape à l'autre. Selon Ahmad et al [107], cette augmentation reflète une limitation accrue du transfert de matière par la surface externe, ce qui favorise le recours au transfert diffusif vers les pores internes de l'adsorbant.

➤ *Modèle de diffusion externe*

Le coefficient de corrélation obtenu pour le modèle de diffusion externe ($R^2 = 0,9655$) indique un bon ajustement aux données expérimentales pour la $PEP_{NaOH-60'}$. Toutefois, le fait que la droite ne passe pas par l'origine suggère que la diffusion externe ne constitue pas l'unique étape limitante du processus d'adsorption.

IV.5 Impact de l'adsorption sur la structure du matériau adsorbant

L'analyse de la $PEP_{NaOH-60'}$ après adsorption du bleu de méthylène, à l'aide des techniques DRX, IRTF et BET a été réalisée afin de mieux appréhender l'évolution du système adsorbat/adsorbant, de détecter d'éventuelles modifications structurales et texturales.

IV.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La figure ci-après illustre les diffractogrammes obtenus pour la poudre d'écaillés de poisson modifiées avant et après le processus d'adsorption.

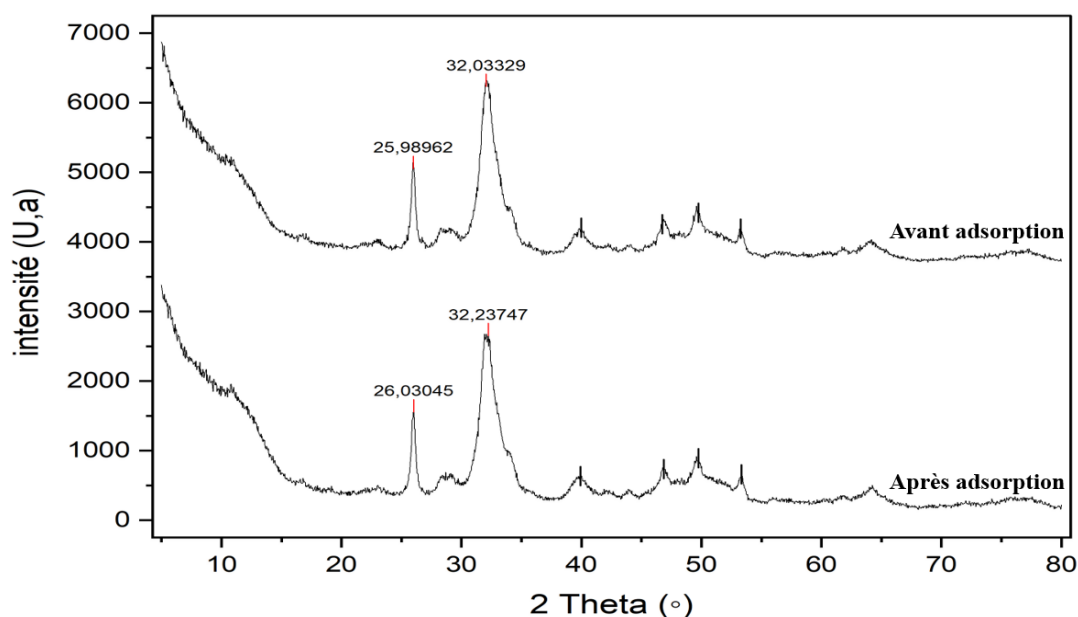


Figure IV. 15. Diffractogrammes des rayons X de la $PEP_{NaOH-60'}$ avant et après adsorption.

Le diffractogramme de la $\text{PEP}_{\text{NaOH-60'}}$ après adsorption du bleu de méthylène met en évidence un léger déplacement de certains pics caractéristiques de l'hydroxyapatite. Toutefois, dans l'ensemble, les positions des pics restent pratiquement inchangées par rapport à l'échantillon initial, ce qui confirme la stabilité de la structure cristalline de l'adsorbant après le processus d'adsorption. Par ailleurs, l'absence de nouveaux pics significatifs indique que l'adsorption s'opère principalement en surface, par des interactions de nature physique, sans formation de nouvelles phases cristallisées. Ces résultats mettent en évidence la stabilité chimique du matériau et soulignent son potentiel de réutilisation dans les procédés d'adsorption.

IV.5.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouges de la $\text{PEP}_{\text{NaOH-60'}}$ avant et après adsorption sont illustrés par la Figure IV.16.

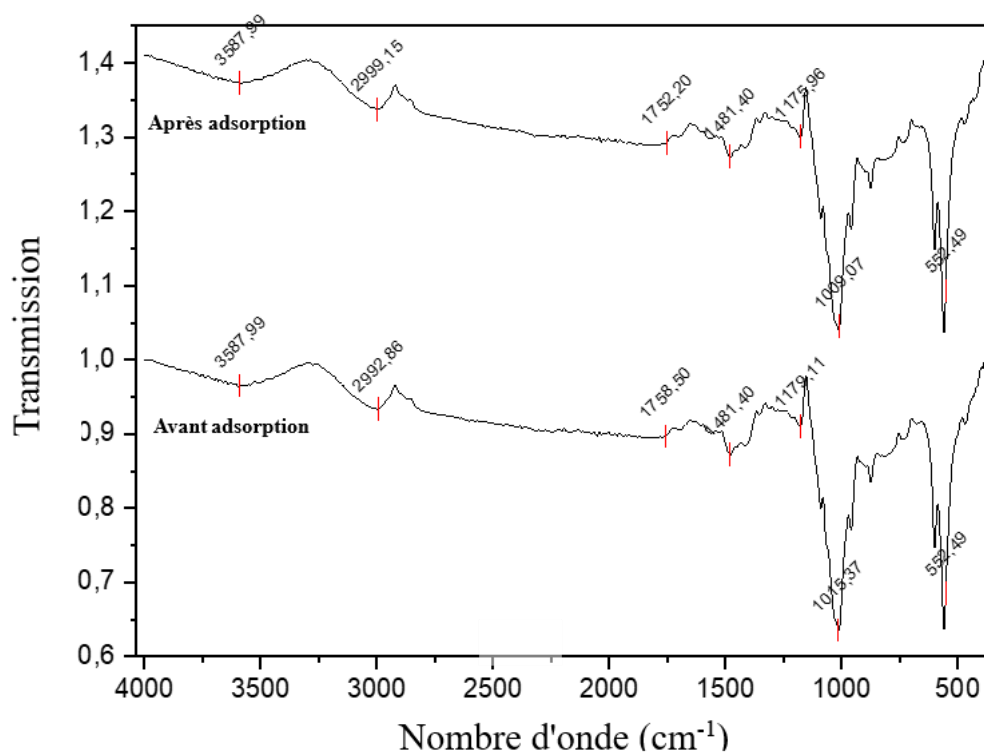


Figure IV. 16. Spectres IRTF de la $\text{PEP}_{\text{NaOH-60'}}$ avant et après adsorption.

L'analyse comparative des spectres infrarouges de la $\text{PEP}_{\text{NaOH-60'}}$ avant et après adsorption du bleu de méthylène ne révèle pas de modifications spectrales majeures. Toutefois, de légers décalages des bandes, compris entre 4 et 6 cm^{-1} , sont observés. Ces déplacements suggèrent une implication potentielle des groupements fonctionnels C=O, C-N et P-O dans le mécanisme de rétention du colorant. Ces faibles déplacements de bandes dans le spectre IR après adsorption du BM témoignent d'interactions physiques ou chimiques modérées entre le colorant et les groupes fonctionnels de la surface de la $\text{PEP}_{\text{NaOH-60'}}$, sans altération majeure de

la structure. Cela confirme un mécanisme d'adsorption multi-sites et multi-nature (liaison hydrogène, Interactions électrostatiques...), reposant sur des interactions de surface.

IV.5.3 Propriétés texturales de la PEP_{NaOH-60'}

La surface spécifique BET (S_{BET}) et le volume total des pores (V_T) avant et après adsorption sont consignés dans le Tableau IV.7.

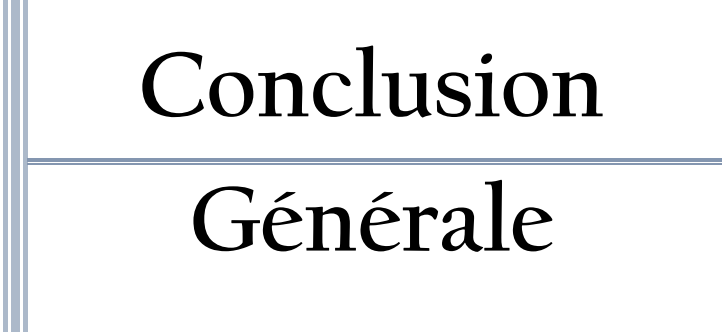
Tableau IV. 7. Caractéristiques texturales de la PEP_{NaOH-60'} avant et après adsorption.

Adsorbant	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_T (cm ³ .g ⁻¹)
<i>Avant adsorption</i>	144,2289	0,3047
PEP _{NaOH-60'}		
<i>Après adsorption</i>	23,9731	0,0387
PEP _{NaOH-60'}		

Les résultats montrent une diminution significative de la surface spécifique et du volume poreux du matériau après adsorption, traduisant l'occupation partielle des sites actifs et des pores par les molécules adsorbées. Cette réduction confirme une adsorption efficace, impliquant à la fois la surface externe et la porosité interne du matériau, et démontre que la structure poreuse du biosorbant est pleinement exploitée durant le processus. Ces résultats corroborent ceux obtenus précédemment, renforçant l'hypothèse d'un mécanisme d'adsorption performant et validant le fort potentiel du PEP_{NaOH-60'} pour la dépollution des milieux aqueux.

IV.6 Mécanistique d'adsorption du couple BM/ PEP_{NaOH-60'}

Les conclusions issues de l'étude cinétique ont mis en évidence que l'adsorption du bleu de méthylène sur les écailles de poisson modifiées (PEP_{NaOH-60'}) suit un processus complexe impliquant à la fois la diffusion externe et la diffusion intra-particulaire. Les résultats obtenus tout au long de ce chapitre suggèrent que le mécanisme d'adsorption est majoritairement de nature physique, reposant sur des interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogène. Par ailleurs, la présence de fortes interactions électrostatiques entre les molécules de colorant BM⁺ et les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant, tels que les hydroxyles, carbonyles, phosphates et carbonates est également fortement suspectée.



Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail s'inscrit dans la problématique du traitement des effluents industriels chargés en colorants organiques à l'aide de biosorbants. Dans ce cadre, notre étude s'est centrée sur l'utilisation d'écaillés de poisson, à l'état brut ou modifiées par des traitements physico-chimiques. Une attention particulière a également été portée à la compréhension approfondie des phénomènes interfaciaux régissant les interactions solide/liquide au cours du processus d'adsorption.

Dans un premier temps, l'étude s'est centrée sur la caractérisation physico-chimique de la poudre d'écaillés de poisson brute et modifiée, il en ressort principalement :

- ✓ La bonne stabilité chimique des écaillés de poisson en milieu aqueux, sans libération significative d'ions H^+ au cours du temps.
- ✓ Les valeurs de pH_{pzc} comprises entre 7,1 et 6,8 indiquent que les traitements appliqués n'ont pas altéré la nature chimique de surface des écaillés de poisson, confirmant la stabilité de leur structure, notamment celle de l'hydroxyapatite ;
- ✓ Les analyses DRX et IRTF confirment que l'hydroxyapatite constitue le principal composant minéral des échantillons, tandis que le collagène représente leur fraction organique dominante. Les modifications structurales observées après traitement, tant au niveau cristallin que fonctionnel, suggèrent une amélioration de l'organisation du réseau et une meilleure exposition des groupes actifs, renforçant ainsi le potentiel adsorbant des matériaux étudiés.
- ✓ Les traitements ont significativement amélioré la surface spécifique et la porosité des écaillés de poisson, renforçant ainsi leur capacité d'adsorption. La $PEP_{NaOH-60'}$ présente des performances texturales supérieures à celles rapportées dans la littérature, confirmant son fort potentiel pour le traitement des eaux usées.

Les traitements appliqués améliorent nettement le pouvoir adsorbant des écaillés de poisson, la $PEP_{NaOH-60'}$ se révélant la plus performante. La capacité d'adsorption, augmente avec la surface spécifique, soulignant l'importance de la structure du matériau. D'autre part, des corrélations entre les paramètres expérimentaux (t , C_0 , m et T) et le pouvoir adsorbant de la $PEP_{NaOH-60'}$ ont été mises en évidence. Les paramètres thermodynamiques révèlent un processus spontané, exothermique et en faveur d'une adsorption physique pour le couple BM/ $PEP_{NaOH-60'}$.

L'étude des isothermes d'adsorption à deux et trois paramètres révèle que les modèles de Langmuir et de Freundlich décrivent le mieux l'équilibre d'adsorption. La capacité maximale d'adsorption obtenue ($Q_{max} = 79,52 \text{ mg/g}$ à 25°C) dépasse celles rapportées dans la littérature pour des matériaux similaires ou des adsorbants comparables.

Conclusion Générale

L'analyse cinétique, menée selon une approche comparable à celle utilisée pour les isothermes, a montré que le modèle PSO décrit le mieux la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la PEP_{NaOH-60'}. Par ailleurs, les modèles de diffusion externe et intra-particulaire indiquent que le processus met en jeu des mécanismes diffusifs multiples, soulignant la complexité du phénomène d'adsorption.

La PEP_{NaOH-60'} s'est montrée particulièrement efficace grâce à sa porosité accrue, sa surface spécifique élevée et ses sites fonctionnels actifs. Son adsorption du bleu de méthylène, reposant sur des mécanismes diffusifs et physico-chimiques complexes, rivalise avec celle d'adsorbants relatés dans la littérature. Ces performances en font un biosorbant économique et prometteur pour la dépollution des effluents textiles.

Dans la continuité de ce travail, plusieurs axes de recherche peuvent être envisagés :

- Optimiser les conditions opératoires (pH, masse, température, etc.) à l'aide de plans d'expériences, afin d'identifier les interactions significatives entre les paramètres et d'atteindre des performances maximales en conditions réelles.
- Étudier la régénération et la réutilisation du biosorbant, afin d'évaluer sa durabilité et sa viabilité économique.
- Élargir le champ d'application à d'autres types de polluants (métaux lourds, pesticides, etc.) pour tester la polyvalence du matériau.
- Explorer la piste du traitement écologique par eau chaude, en ajustant les paramètres opératoires tels que la température et le temps de contact, dans une optique de valorisation plus respectueuse de l'environnement.
- Développer des composites ou hybrides à base d'écailles et d'autres matériaux biosourcés pour renforcer les performances globales.

Références Bibliographiques

- [1] Yagub, Mustafa T., et al., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review., *Advances in colloid and interface science*, 209 (2014) 172-184.
- [2] Rafatullah, Mohd, et al., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review., *Journal of hazardous materials*, 177.1-3 (2010) 70-80.
- [3] Forgacs, Esther, Tibor Cserhádi, and Gyula Oros., Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review., *Environment international*, 30.7 (2004) 953-971.
- [4] Babel, Sandhya, and Tonni Agustiono Kurniawan., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review., *Journal of hazardous materials*, 97.1-3 (2003) 219-243.
- [5] Yildiz, Hakan, and Arslan Yusuf Yüksel., A novel biosorbent material from waste fish scales (Cyprinus carpio) for biosorption of toxic dyes in aquatic environments., *Biomass Conversion and Biorefinery*. 15.1 (2025) 1535-1548.
- [6] Ramade, François, Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement, Ediscience internationale, Paris (1993).
- [7] Mansour, Hedi Ben, et al., Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau*, 24.3 (2011) 209-238.
- [8] Chiffolleau, Emmanuelle, Tristan Ménard, and A. Bencsik., Transition écologique dans les laboratoires d'histologie : pourquoi et comment aller vers un usage raisonné des plastiques., *Revue Française d'HistoTechnologie* 36.1 (2024).
- [9] Meriem, A. S. N. O. U. N. E. Optimisation de la gestion des déchets ménagers dans quelques villes de l'Ouest algérien. Diss. Thèse unique, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie, (2017) 122 pages.
- [10] Ngo, Ch, and A. Regent., Wastes and pollution : environmental and health impacts ; Dechets et pollution : impact sur l'environnement et la sante., (2004).
- [11] Moletta, René, ed. Le traitement des déchets. Éd. Tec & doc, 2013.
- [12] Rezaiguia, Wafa, and Abdelkrim Hazourli., Elimination du bleu de méthylène des eaux par adsorption sur du kaolin naturel et traité., (2017).
- [13] MEGOUMANE, E.F., Elimination du bleu de methylene par le noyau d'abricot active. Mémoire de master, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2016) 58 pages.
- [14] Errais, Emna. Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Diss. Strasbourg, 2011.

Références Bibliographiques

- [15] COULIBALY, Brahim., Modéling of the adsorbent properties of activated carbons resulting from two varieties of acacia (Auriculiformis and Mangium)., *International journal of innovation and scientific research* (2015).
- [16] Pelekani, Costas, and Vernon L. Snoeyink., Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution., *Carbon* 38.10 (2000) 1423-1436.
- [17] Lefrère, Jean-Jacques, and Philippe Rouger. La transfusion sanguine : une approche sécuritaire. *John Libbey Eurotext*, (2000).
- [18] Ghizlène, F., Toxicité des colorants et différentes techniques de traitement des effluents., Mémoire de Master., École polytechnique à El-Harrach (2017) 53 pages.
- [19] Dominique M., Les productions légumières, *Librairie Eyrolles*, Paris (2010)
- [20] Willmott, Nicola, Jim Guthrie, and Gordon Nelson., The biotechnology approach to colour removal from textile effluent., *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 114.2 (1998) 38-41.
- [21] Manahan S.E. Environmental chemistry. *Lewis publishing*, 6e édition, Atlanta, GA, USA (1994).
- [22] Comité, F. P. T., and F. P. T. Comité., Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique-Le chlorite et le chlorate-Santé Canada., (2009).
- [23] Aït Ichou, Y., Barka, N., Nounah, A., & Assabbane, A., Évaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : comparaison avec le charbon actif, (2006) 9954-8734-1-4
- [24] Oliveira, Leandro S., et al., Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters., *Journal of Hazardous Materials* 155.3 (2008) 507-512.
- [25] Ncibi, Mohamed Chaker, Borhane Mahjoub, and Mongi Seffen., Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres., *Journal of hazardous materials* 139.2 (2007) 280-285.
- [26] Franca, Adriana S., Leandro S. Oliveira, and Mauro E. Ferreira., Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds., *Desalination* 249.1 (2009) 267-272.
- [27] Belala, Zohra, et al., Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies., *Desalination* 271.1-3 (2011) 80-87.

Références Bibliographiques

- [28] Oliveira B, Suzana M, et al., Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions., *Journal of Hazardous Materials* 174.1-3 (2010) 84-92.
- [29] Chen, Hao, Yaogang Zhao, and Aiqin Wang., Removal of Cu (II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite., *Journal of Hazardous Materials* 149.2 (2007) 346-354.
- [30] Gan, Huihui, et al., Bio-adsorption properties of Rhodamine B from aqueous solution onto natural camphor tree leaf powder., *Desalination and Water Treatment* 57.32 (2016) 15241-15249.
- [31] Potgieter, J. H., S. S. Potgieter-Vermaak, and P. D. Kalibantonga., Heavy metals removal from solution by palygorskite clay., *Minerals engineering* 19.5 (2006) 463-470.
- [32] Liu, Yi, et al., Attapulgate/bentonite interactions for methylene blue adsorption characteristics from aqueous solution., *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 403-410.
- [33] Balarak, Davoud, et al., The use of low-cost adsorbent (Canola Residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: isotherm, kinetic and thermodynamic studies., *Colloids and Interface Science Communications*, 7 (2015) 16-19.
- [34] Momčilović, Milan, et al., Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon., *Desalination*, 276.1-3 (2011) 53-59.
- [35] Crini, Gregorio., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review., *Bioresource technology*, 97.9 (2006) 1061-1085.
- [36] Kania, Nicolas., Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. Diss. Artois, (2010).
- [37] Ouslimani née Terfaia, Nassira. Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites. Diss. Université de Boumerdès-M'hamed Bougara, (2012).
- [38] Crini, Grégorio, et al., Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment., *Environmental Chemistry Letters*, 17 (2019) 195-213.
- [39] Zulfadhly, Z., M. D. Mashitah, and S. Bhatia., Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*., *Environmental Pollution*, 112.3 (2001) 463-470.
- [40] Idrissa, Nafissatou. Adsorption et désorption du phosphore des eaux usées par des adsorbants à base d'alumine. Diss. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2023.
- [41] Cases, Jean-Maurice, Frédéric Villieras, and Laurent Michot., Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse. 1. Connaissance

Références Bibliographiques

des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 331.12 (2000) 763-773.

[42] Berkane, Nabila. Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Diss. Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, 2019.

[43] Desjardins, Raymond. Le traitement des eaux. Presses inter Polytechnique, 1997.

[44] Giles, C. H., et al. ,786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids., *Journal of the Chemical Society*, (Resumed) (1960) 3973-3993.

[45] Sedira, Nora. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Diss. University of Souk Ahras, 2013.

[46] Zhu, Shenmin, Na Yang, and Di Zhang., Poly (N, N-dimethylaminoethyl methacrylate) modification of activated carbon for copper ions removal., *Materials Chemistry and Physics*, 113.2-3 (2009) 784-789.

[47] Doğan, Mehmet, and Mahir Alkan., Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite., *Journal of colloid and interface science*, 267.1 (2003) 32-41.

[48] Lima, Éder Cláudio, et al., Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment., *Green technologies for the defluoridation of water. Elsevier*, 2021. 41-88.

[49] Zhou, Xueyong, Rehanguli Maimaitiniyazi, and Yongji Wang., Some consideration triggered by misquotation of Temkin model and the derivation of its correct form., *Arabian Journal of Chemistry*, 15.11 (2022) 104267.

[50] Sips, Robert., On the structure of a catalyst surface., *The journal of chemical physics* ,16.5 (1948) 490-495.

[51] Nethaji, Sivasami, A. Sivasamy, and A. B. Mandal., Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from Juglans regia shell biomass., *International journal of environmental science and technology* ,10 (2013) 231-242.

[52] Ncibi, Mohamed Chaker, Borhane Mahjoub, and Mongi Seffen., Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : Posidonia oceanica (L.) delile., *Revue des sciences de l'eau*, 21.4 (2008) 441-449.

[53] Azizian, Saeid., Kinetic models of sorption: a theoretical analysis., *Journal of colloid and Interface Science*, 276.1 (2004) 47-52.

Références Bibliographiques

- [54] Aloui, A., and A. Zertal., Etude de l'élimination du paracétamol par le charbon actif en milieu aqueux., (2016).
- [55] Belaid, Kumar Djamel, and Smaïl Kacha., Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois., *Revue des Sciences de l'eau*, 24.2 (2011) 131-144.
- [56] Bailey, Susan E., et al., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals., *Water research*, 33.11 (1999) 2469-2479.
- [57] Kumar, K. Vasanth, V. Ramamurthi, and S. Sivanesan., Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash., *Journal of colloid and interface science*, 284.1 (2005) 14-21.
- [58] Sekhar, K. Chandra, et al., Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control., *International Journal of Mineral Processing*, 53.1-2 (1998) 107-120.
- [59] Qin, Di, et al., Development and application of fish scale wastes as versatile natural biomaterials., *Chemical Engineering Journal*, 428 (2022) 131102.
- [60] Rawat, Prashant, et al., Structural and mechanical properties of fish scales for the bio-inspired design of flexible body armors: A review., *Acta biomaterialia*, 121 (2021): 41-67.
- [61] Pandara, Dolfie P., et al., The potential of fish scale application as photothermal raw material in seawater desalination., (2022).
- [62] Shaikhiev, Ildar G., et al., Fish scales as a biosorbent of pollutants from wastewaters and natural waters (a literature review)., *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 10.6 (2020) 6893-6905.
- [63] Ighalo, Joshua O., and Omodele AA Eletta., Recent advances in the biosorption of pollutants by fish scales: a mini-review., *Chemical Engineering Communications*, 208.9 (2021) 1301-1312.
- [64] Ahmadifar, Zahra, and Ahmad Dadvand Koochi., Characterization, preparation, and uses of nanomagnetic Fe₃O₄ impregnated onto fish scale as more efficient adsorbent for Cu²⁺ ion adsorption., *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (2018) 19687-19700.
- [65] Nadeem, Raziya, Tariq Mahmood Ansari, and Ahmad Mukhtar Khalid., Fourier transform infrared spectroscopic characterization and optimization of Pb (II) biosorption by fish (Labeo rohita) scales., *Journal of Hazardous Materials* 156.1-3 (2008) 64-73.
- [66] Ribeiro, Caroline, et al., Characterization of Oreochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482 (2015) 693-701.

Références Bibliographiques

- [67] Budiawan, Mariska Winda Asrini, and Daniel Jeffry Pasaribu., The study of leaching characteristic of arsenic (As) from sediments in Jakarta Bay and bioaccumulation of arsenic in forms of single substance and mixtures by *Cyprinus carpio* L., AIP Conference Proceedings. Vol. 2049. No. 1. AIP Publishing LLC, 2018.
- [68] Huang, Zhe, et al. "High-performance fish-scale-based porous carbon for the removal of methylene blue from aqueous solution." *Rsc Advances* 4.36 (2014): 18737-18743.
- [69] Liu, Wen-Kuang, et al., From waste to health: synthesis of hydroxyapatite scaffolds from fish scales for lead ion removal., *Jom*, 69 (2017) 713-718.
- [70] Marrakchi, F., et al., High-surface-area and nitrogen-rich mesoporous carbon material from fishery waste for effective adsorption of methylene blue., *Powder Technology*, 321 (2017) 428-434.
- [71] Ribeiro, C., et al., Evaluation of hybrid neutralization/biosorption process for zinc ions removal from automotive battery effluent by dolomite and fish scales., *Environmental technology*, (2019).
- [72] Kongsri, Supalak, et al., Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: Preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution., *Chemical engineering journal*, 215 (2013) 522-532.
- [73] Huang, Fangmin, et al, Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, *Chemical Engineering Journal*, 162.1 (2010): 250-256.
- [74] Enache, Andra-Cristina, et al, An eco-friendly modification of a walnut shell biosorbent for increased efficiency in wastewater treatment. *Sustainability*, 15.3 (2023) 2704.
- [75] Aswani, M. T., and MV Pavan Kumar. A novel water hyacinth based biosorbent for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) removal from aqueous solution, *Desalination and water treatment*, 165 (2019) 163-176.
- [76] Čerović, Lj S., et al, Point of zero charge of different carbides, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 297.1-3 (2007) 1-6.
- [77] Bedoud, Khouloud, et al, L'effet Thermique sur les Couches Minces du TiO₂ Déposé par la Méthode de Pulvérisation Cathodique, *Proceeding of Engineering and Technology*, PET 30 (2017) 43-46.
- [78] Uzunoğlu, Deniz, and Ayla Özer, Adsorption of Acid Blue 121 dye on fish (*Dicentrarchus labrax*) scales, the extracted from fish scales and commercial hydroxyapatite: equilibrium, kinetic, thermodynamic, and characterization studies, *Desalination and Water Treatment*, 57.30 (2016) 4109-4113.

Références Bibliographiques

- [79] Niero, G., et al., Using modified fish scale waste from *Sardinella brasiliensis* as a low-cost adsorbent to remove dyes from textile effluents, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 54.11 (2019) 1083-1090.
- [80] T. Ikoma, H. Kobayashi, J. Tanaka, D. Walsh, S. Mann, Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*, *J. Struct. Biol.* 142 (2003) 327–333.
- [81] Y. Wang, T. Liu, Y. YAN, S. LI, Comparative study on lattice parameters of HAP nanoparticles with those of HAP whiskers, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 23 (2008) 395–398.
- [82] Ooi, Jecksin, et al., Assessment of fish scales waste as a low cost and eco-friendly adsorbent for removal of an azo dye: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Bioresource technology*, 245 (2017) 656-664.
- [83] Srividya, Kondapalli, and Kaustubha Mohanty, Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: equilibrium and kinetics studies, *Chemical Engineering Journal*, 155.3 (2009) 666-673.
- [84] Gupta, Preeti, Shiva Saran Das, and N. B. Singh. Spectroscopy. *Jenny Stanford Publishing*, USA (2023).
- [85] Mukkanti, Veera Brahmam, and A. R. Tembhurkar, Defluoridation of water using adsorbent derived from the *Labeo rohita* (rohu) fish scales waste: Optimization, isotherms, kinetics, and thermodynamic study, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 23 (2021) 100520.
- [86] Achieng, George O., et al., Preparation, characterization of fish scales biochar and their applications in the removal of anionic indigo carmine dye from aqueous solutions., *Water Science and Technology*, 80.11 (2019) 2218-2231.
- [87] Pérez, Yamilet Hernández, et al., Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions using modified fish scale bioadsorbent, *ChemEngineering*, 9.2 (2025) 23.
- [88] Alhogbi, Basma G., and Ghadeer S. Al Balawi., An Investigation of a natural biosorbent for removing methylene blue dye from aqueous solution., *Molecules*, 28.6 (2023) 2785.
- [89] Darko, Samuel, et al., Evaluation of Sustainable Green Materials: Pinecone in Permeable Adsorptive Barriers for Remediation of Groundwater Contaminated by Pb^{2+} and Methylene Blue., *arXiv preprint arXiv, 2101.03137* (2020).
- [90] Chakraborty, S., Chowdhury, S., & Das Saha, P. (2012). Fish (*Labeo rohita*) scales as a new biosorbent for removal of textile dyes from aqueous solutions. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2(3), 175–184.

Références Bibliographiques

- [91] Oukil, Samia. Matériaux mésoporeux à base de Ni/Co application à la réaction d'élimination du bleu de méthylène, Thèse de Doctorat, Université Des Sciences Et De La Technologie Houari-boumédièn, Alger (2020) 222 pages.
- [92] Aarfane, A., et al., Adsorption of methylene blue and Red195 dyes in aqueous medium by palm bark and sugarcane bagasse: kinetic and thermodynamic study, *J. Mater. Environ. Sci.*, 6.10 (2015) 2944-2957.
- [93] Mon, Ei Ei, et al., Temperature effects on solute diffusion and adsorption in differently compacted kaolin clay, *Environmental Earth Sciences*, 75 (2016) 1-9.
- [94] Hassler J. W., Active Carbon, Chemical Publishing Co Inc, New York (1951).
- [95] Gregg S.J., Sing K.S.W., Adsorption, surface area and porosity, *Academic Press*, London (1982).
- [96] Zemouri K, Zougagh D., Etude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les coquilles de noix de coco, mémoire de master, Université Abderrahmane Mira, bejaia (2019) 80 pages.
- [97] Smahi, Z., Essais de Valorisation D'un Déchet Cellulosique : Tiges de Chardons Dans L'élimination D'un Colorant Basique à Partir de Solutions Aqueuses Synthétiques, University Abu-Bakr Belkaïd, (2017).
- [98] Kizilkaya, Bayram, and A. Adem Tekinay., Utilization of biogenic apatite (fish bones) to remove cationic dye (methylene blue) from aqueous environment, (2015).
- [99] Retamar, Bruna Winckler, et al., Adsorption of methylene blue using fish scales as biosorbent, *Disciplinarum Scientia Naturais e Tecnológicas*, 23.3 (2022) 29-39.
- [100] Tsai, W. T., et al., Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane., *Bioresource technology*, 97.3 (2006) 488-493.
- [101] Annadurai, Gurusamy, Ruey-Shin Juang, and Duu-Jong Lee., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions., *Journal of hazardous materials* 92.3 (2002) 263-274.
- [102] Fatma, Lansari, et al., Elimination of Methylene Blue by low-cost Biomaterial prepared from Local Natural Residue., *Algerian Journal of Renewable Energy and Sustainable Development* 2.1 (2020) 60-66.
- [103] Hummadi, Khalid Khazzal, Sha Luo, and Songbo He., Adsorption of methylene blue dye from the aqueous solution via bio-adsorption in the inverse fluidized-bed adsorption column using the torrefied rice husk., *Chemosphere*, 287 (2022) 131907.

Références Bibliographiques

- [104] Fayoud, N., et al., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes)., *J. Mater. Environ. Sci*, 6.11 (2015): 3295-3306.
- [105] Andrade Siqueira, Thaisa Caroline, et al. "Sugarcane bagasse as an efficient biosorbent for methylene blue removal: kinetics, isotherms and thermodynamics." *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17.2 (2020): 526.
- [106] Cheung, Chun Wai, John F. Porter, and Gordon McKay., Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char., *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 75.11 (2000) 963-970.
- [107] M.A. Ahmad, N.A.A. Puad, O.S. Bello, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation, *Water Resources and industry* 6 (2014) 18-35.