

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'environnement

**Option : Procèdes de Traitement des Effluents et Protection de
l'Environnement (PTEPE)**

Intitulé du mémoire

**Etude de modalité d'utilisation d'un biosorbant
naturel à base de coquillage de moule comme support
fixateur des polluants organiques**

Présenté par

Elaichi Riad et Raki Billel

Encadré par :

Prof. Badis Abdelmalek U-Blida 1

Mr. Boudjema Kamel (Attaché de recherché CNRDPA, Bou-Ismaïl).

Année universitaire 2016/2017

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À mon père et à ma mère qui ont sacrifié pour mon bonheur, qui m'ont constamment soutenu dans ma vie, pour leur amour et leurs prières.

À mes très chères sœurs : Amina et Khadidja .

À mes très chers frères : Ishak et Lyes.

À mes très chers cousins : Brahim, Hichem, Nesrin.

À ma très chère cousine : Chahera Z .

À mes très chères amies : Rosa , Ferial .

À mes très chers amis : Walid ,Anouar, Anis, Mohamed,Samir ,Moumen, Sidali,Brahim,Abdelatif, Housseem, Oussama, Hakim, Sidahmed.

À tous mes amis de l'université.

Riad

Dédicace

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour réaliser un de mes rêves. C'est avec un très grand honneur que je dédie le fruit de ce travail comme un geste de reconnaissance à :

Mes très chers parents: source de tendresse, qui ont sacrifié pour mon bonheur, qui m'ont constamment soutenu dans ma vie, pour leur amour et leurs prières.

« Que dieu me les gardes »

Mes adorables sœurs: Imane et Ibtissam et Inass

Mon très cher frère: yasser

Mes amis :Billel , Abdelalim , Mohamed Ziani et Sofiane larbi

A tous mes amis de l'université.

Billel

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au laboratoire 256 au niveau de Département de génie des procédés de l'Université de Saad DAHLAB à BILDA

Nous remercions d'abord notre Dieu le tout puissant de nous avoir donné assez du courage et de persévérance pour réaliser ce travail

Nos reconnaissances s'adressent au Professeur BADIS Abdelmalek, notre promoteur, de nous avoir suggéré ce travail et d'avoir suivi son élaboration avec un grand soin ; nous tenons à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements

On voudrait à présent, exprimer nos remerciements les plus respectueux à notre co-promoteur Mr Boudjema, pour l'aide et les précieux conseils dont nous avons bénéficiés tout au long de la préparation de ce mémoire.

On remercie tous les membres de jury, Mr Touil, M^{eme} Bourayou et M^{eme} Abacci d'accepter de juger notre travail. Sans oublier tous les enseignants du département de génie des procédés.

On remercie tous nos collègues qui nous ont aidés de près au de loin à la réalisation de ce mémoire.

Merci 

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1. Introduction.....	3
1.2. Généralités sur les colorants.....	4
1.3. Classification des colorants.....	4
1.3.1. Classification chimique.....	4
1.3.2. Classification tinctoriale.....	4
1.4. Aspect toxicologique.....	5
1.5. Procédés d'élimination des colorants.....	7
1.5.1. Procédés chimiques.....	7
1.5.2. Procédés physicochimiques.....	9
1.6. Définition de l'adsorption.....	10
1.6.1 Types d'adsorption.....	10
1.6.2. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant.....	11
1.6.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	12
1.6.4. Les facteurs influençant l'adsorption.....	13
1.7. Isothermes d'adsorption.....	14
1.7.1. Classification des isothermes.....	14
1.7.2. Modèles d'adsorption.....	14
1.8. Généralité sur les adsorbants.....	15
1.9. Généralités sur les coquillages.....	16
1.9.1. La constitution d'une coquille de mollusque.....	17
CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES.....	21
2.1. Matériels.....	21
2.1.1. Petit matériel.....	21
2.1.2. Appareillage.....	21
2.1.3. Produits utilisés.....	22
2.2. Méthode.....	22
2.2.1. Préparation de l'adsorbant.....	23
2.2.2. Méthodes et techniques de caractérisation.....	23
2.2.2.1. Le pH de point de charge nulle (pHpzc).....	23
2.2.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	23
2.2.2.3. Analyse par diffraction des rayons (DRX).....	23
2.3. Adsorption en réacteur discontinu.....	24
2.3.1. Préparation de la solution mère de bleu de méthylène.....	24
2.3.2. Caractéristiques physicochimique de blue de méthylène.....	24
2.3.3. Méthodes de dosage.....	24
2.3.3.1. Préparation de solution polluant.....	25
2.4. Protocoles expérimentaux d'adsorption.....	25

2.4.1. Cinétiques d'adsorption	25
2.4.2. Effet de la taille de particules.....	26
2.4.3. Effet de la dose.....	27
2.4.4. L'effet de pH.....	27
2.4.5. Effet de concentration initiale de polluant	28
2.4.6. Effet de la vitesse d'agitation.....	28
2.4.7. Effet de la température.....	29
2.4.8. Effet de la concentration de sel (NaCl).....	29
2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	30
2.5.1. Le modèle de pseudo premier ordre (PPO).....	30
2.5.2. Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) :	30
2.5.3. Isotherme d'adsorption :	31
2.5.4. Modèle de Langmuir	31
2.5.5. Modèle de Freundlich	32
2.6. Etude thermodynamique.....	32
2.7. Application de l'adsorption de BM dans l'eau de mer naturelle.....	33

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Introduction	37
3.2. Caractérisation des matériaux.....	37
3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	37
3.2.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	38
3.2.3. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pZC}).....	39
3.3. Résultats d'analyse de colorant étudié et leur stabilité.....	40
3.4. Etude de l'Adsorption du bleu de méthylène sur le moule à base de coquillage.....	42
3.4.1. Cinétique d'adsorption.....	42
3.4.2. Effet du pH.....	43
3.4.3. Effet de masse	44
3.4.4. Effet de concentration	45
3.4.5. Effet de température.....	46
3.4.6. Effet de diamètre	47
3.4.7. Effet de vitesse d'agitation.....	48
3.4.8. Effet des ions de chlorure de sodium	49
3.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	50
3.5.1. Modèle pseudo-premier et deuxième ordre	50
3.5.2. Modélisation des isothermes :	52
3.6. Etude thermodynamique.....	53
3.7. Application de l'adsorption de BM dans l'eau de mer naturelle.....	55

CONCLUSION

APPENDICE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Résumé:

Ce travail est une contribution à l'étude de l'élimination d'un colorant organique (Bleu de Méthylène : BM) par adsorption sur une poudre préparée à base de coquillage de moule de l'espèce *Perna perna*. L'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption (masse de l'adsorbant, pH, temps de contact, concentration initiale du colorant, température, vitesse d'agitation et diamètre de la particule) a été étudiée. Le temps de contact de 60 min est suffisant pour atteindre le temps de pseudo-équilibre.

Les différents résultats obtenus ont été modélisés en utilisant le modèle de Langmuir et Freundlich qui montre que le modèle de Langmuir est le plus représentatif.

Mots clés: Biosorption, poudre à base de coquillage, *Perna perna*, Bleu de Méthylène.

Abstract:

In this work, we study the elimination of an organic dye (Methylene blue: MB) by adsorption by using calcined mussel shells adsorbent. Under the influence of reaction parameters such as adsorbent mass, pH, contact time, initial concentration of the dye, and temperature, the agitation speed, the diameter of the particle, on the adsorption capacity. Contact time of one hour is sufficient to reach the pseudo-equilibrium time.

The different results obtained were modeled using the Langmuir model and Freundlich shows that the Langmuir model is the most representative.

Keywords: Biosorption, calcined mussel shells, *Perna perna*, Methylene Blue.

ملخص:

قمنا في هذا العمل بدراسة نزع ملون عضوي (ازرق المثيلين) عن طريق الامتزاز بواسطة قشور بلح البحر، وتأثير بعض الخصائص الفيزيوكيميائية على سعة الامتزاز مثل كتلة المادة المازة، درجة الحموضة، زمن الاتصال، تركيز الملون، درجة الحرارة، سرعة الدوران و قطر الجسيمات.

ساعة واحدة من زمن الاتصال كافية للوصول إلى وقت التوازن.

وقد تم نمذجة النتائج المختلفة التي تم الحصول عليها باستخدام نموذج Langmuir و Freundlich و تبين أن الامتزاز عند درجة حرارة ثابتة يتفق مع نموذج لانغمير.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، قشور بلح البحر، *Perna perna*، ازرق المثيلين.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: représente le mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	12
Figure 1.2 : représente le Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	12
Figure 1.3 : Classification des isothermes.....	14
Figure 1.4 : Représente une coté postérieur et antérieur d'une bivalve.....	17
Figure 1.5 : Représente une coupe schématique d'un bivalve montrant le manteau qui entoure le corps de l'animal.....	19
Figure 1.6 : Schéma du bord ventral d'un bivalve de type moule montrant l'anatomie (simplifiée) du manteau et la localisation du fluide extrapalléal.....	19
Figure 2.1: Photo montrant le cycle d'adsorption en mode statique.....	26
Figure 3.1 : Spectre FTIR de la poudre de coquillage à base de moule.....	38
Figure 3.2 : Diffractogramme de la poudre de coquillage à base de moule.....	39
Figure 3.3 : Détermination du point de charge nulle de la poudre de coquillage à base de moule.....	40
Figure 3.4 : Spectre visible du colorant bleu de méthylène étudié (concentration en colorant 20 mg.L ⁻¹).....	41
Figure 3.5 : Représente la courbe d'étalonnage de BM.....	41
Figure 3.6 : Effet de temps sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g ⁻¹)...	43
Figure 3.7 : Effet du pH sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g ⁻¹)	44
Figure 3.8 : Effet de masse sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g ⁻¹)...	45
Figure 3.9 : Effet de la concentration sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g ⁻¹).....	46
Figure 3.10 : Effet de température sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g ⁻¹).....	47
Figure 3.11 : Effet du diamètre sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g ⁻¹).....	48
Figure 3.12 : Effet d'agitation sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g ⁻¹).....	49
Figure 3.13 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du BM.....	51
Figure 3.14 : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du BM.....	51
Figure 3.15 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir.....	52
Figure 3.16 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich.....	53
Figure 3.17 : Représente Ln (q _e /C _e) en fonction de (1/T).....	54
Figure 3.18: Spectre U.V du BM dans l'eau distillé.....	56
Figure 3.19: Spectre U.V du BM dans la solution saline de chlorure de sodium.....	56
Figure 3.20 : Spectre U.V du BM dans l'eau de mer artificielle.....	57
Figure 3.21: Spectre U.V du BM dans l'eau de mer naturel.....	57
Figure 3.22 : rendement d'élimination de BM dans chaque milieu.....	59

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	4
Tableau 1.2 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.....	5
Tableau 1.3 : caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	16
Tableau 2.1 : Les propriétés physicochimiques de bleu de méthylène.....	24
Tableau 2.2 : les valeurs de (C_0 , V, pH, temps d'agitation, diamètre).....	27
Tableau 2.3 : les valeurs de (C_0 , V, la masse, temps d'agitation, diamètre).....	27
Tableau 2.4 : les valeurs de (C_0 , V, pH, temps d'agitation, diamètre).....	28
Tableau 2.5 : les valeurs de (C_0 , V, la Température, la masse, le diamètre, Temps d'agitation, pH).....	28
Tableau 2.6 : les valeurs de (C_0 , V, Vitesse d'agitation, temps d'agitation, pH, diamètre).....	29
Tableau 2.7 : les valeurs de (C_0 , V, la Température, Temps d'agitation, pH, la masse, diamètre).....	29
Tableau 2.8 : les valeurs de (C_0 , V, la Température, Temps d'agitation, la masse, concentration de NaCl).....	30
Tableau 2.9 : les valeurs de (C_0 , V, la Température, Temps d'agitation, la masse, concentration de NaCl), de chaque solution préparée.....	33
Tableau 3.1 : Représente la valeur de λ max (nm) de BM.....	40
Tableau 3.2 : Expriment la quantité sorbée et le rendement d'élimination de BM en fonction de la salinité.....	50
Tableau 3.3 : Représente les valeurs de K, R, $Q_{théo}$, Q_{exp} de chaque ordre.....	52
Tableau 3.4 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich.....	53
Tableau 3.5 : Représente les Paramètres thermodynamiques de processus d'adsorption de BM.....	55

LISTE DES ABREVIATIONS

UV-Vis : Ultra Violet-Visible.
DRX: Diffractomètre de rayons X.
IRTF: Infra Rouge à Transformé de Fourier.
DCO: Demande Chimique en Oxygène.
DBO₅ : Demande Biologique en Oxygène.
CL₅₀: Concentration Létale.
CE : Commission Européenne.
CV: Crystal Violet.
VM: Vert de Malachite.
VB: Vert Brillant.
BM: Bleu de Méthylène.
POA: Procédés d'Oxydation Avancés.
K_d: Constante de Langmuir.
K_f: Constante de Freundlich.
C_e : concentration à l'équilibre.
C₀ : concentration initial.
q_e: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre.
R²: Coefficient de corrélation.
pH : potentiel d'hydrogène.
pzc : Point de charge nulle.
λ_{max} : Longueur d'onde maximale.
Cps: coups.
HAP: Hydrocarbure Aromatique Polycyclique.
PCB: Polychlorobiphényle.
Q: Quantité sorbée.
R : Rendement d'élimination.
RASFF: Rapid Alert System for Food and Feed.
K: Kilo / Kelvin.
Cal: calorie.
V: volume.
h: heure.
μm : Micro-mètre.
M : Masse molaire.
nm : nano-mètre.
Max : Maximum.
T: temperature.
J: joule.

INTRODUCTION

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup les cycles biologiques [1]. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [2,3]. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés classiques tels donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables [4]. L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre. L'élimination de colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de plusieurs travaux [5,6]. L'adsorption de molécules organiques telles que celles les colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif.

Par ailleurs, la régénération du charbon actif est une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [7,8]. Pour cette raison, de nouveaux matériaux font l'objet de plusieurs recherches ces dernières années. Dans ce contexte, nous nous sommes proposés de tester un bioadsorbant à base de coquillage de moules.

Ainsi, le risque environnemental résultant des produits chimiques est de loin le plus préoccupant compte tenu de la présence de nombreux produits potentiellement toxiques dans la nature [11]. Aussi, pour le milieu marin, la liste des polluants susceptibles d'être présents est longue : hydrocarbures, pesticides, composés divers de synthèse, phosphates, métaux lourds, colorants de textile...etc. La recherche d'une amélioration continue de la protection de l'environnement marin nécessite une bonne connaissance de la qualité de ce milieu, du devenir des produits qui y sont dispersés et de l'évaluation de leurs impacts sur les écosystèmes [9-12].

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général de traitement des eaux par l'adsorption. Il a pour objectif principal d'étudier de l'adsorption de BM sur un adsorbant à base de coquillage de la moule *Perna perna*.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques [13]. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [14], ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les débarrasser.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [15]. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à générer de grandes quantités de boues ou à former des dérivés plus toxiques que les produits de départ [16].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [17]. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante.

1.2. Généralités sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective

d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [18]. Le tableau 1.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [19].

Le tableau 1.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes [18].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitrozo (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=O)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou NO ₃)	Alkoxy (-OR)

1.3. Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [20].

1.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

1.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Dans le tableau 1.2 nous présentons les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Tableau 1.2: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [21].

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peuvent être appliqués directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	non hydrosolubles
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de Colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

1.4. Aspect toxicologique

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

1.4.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [22]. En effet, des chercheurs [23], ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [22].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chéilite de rouge) [23]. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [23]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [24].

D'autres recherches [25] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purpura, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [26]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [23]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [23].

1.4.2. Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [27].

La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg.L^{-1} , exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [28].

Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO_5 et la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [29].

1.4.3. Toxicité sur les poissons

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bioindicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il est une source d'alimentation importante de l'homme. Ainsi, l'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'association des colorants indique qu'environ 98% ont des valeurs de concentration létale CL_{50} supérieures à 1mg.L^{-1} , concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable. Les 2% restants se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane [30]. Le colorant noir de luxanthol G utilisé pour la teinture de la viscose, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de 5mg/l , mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de 75mg.L^{-1} [28]. Par contre, l'éosine, la fluorescine et l'auramine, très

utilisées en hydrologie pour les essais de coloration, se sont montrées inoffensives pour la Truite et le Gardon en concentration jusqu'à 100 mg.L^{-1} [31].

1.4.4. Risque de toxicologie alimentaire des colorants *via* les produits d'aquaculteurs

Au cours des dernières années, plusieurs rapports ont été signalés par la Commission Européenne (CE) concernant la présence de vert de malachite (VM) dans les produits de la pêche et les denrées d'alimentations.

Le crystal violet (CV) a été mentionné par le RASFF comme un colorant non autorisé dans les différents produits de l'aquaculture. Mais, ce colorant est encore utilisé dans le monde entier pour le traitement des infections parasitaires et fongiques dans l'aquaculture. Mais le VM et le CV pourraient indiquer une même toxicité à l'homme et une même absorption par les poissons. Cela pourrait exprimer la préoccupation croissante au sujet de remplacement possible de VM par d'autres colorants basiques. Ainsi, dans le passé, le cristal et le violet d'éthyle a été utilisé pour apposer des marques indélébiles sur la viande. Cependant, des propriétés mutagènes de ces composés ont été décrites. Aussi, les dérivés de bleu de victoria et le bleu de méthylène étaient connus pour avoir des propriétés antiseptiques. Pour cela, on l'utilise pour le traitement des poissons d'ornement. Par ailleurs, le bleu de méthylène (BM) est un photosensibilisateur, mutagène et peut intercaler dans l'ADN [32].

1.5. Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physicochimiques.

1.5.1. Procédés chimiques

1.5.1.1. Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont des

procédés utilisés en complément ou en concurrençant avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nano filtration [33].

1.5.1.1.1. L'hypochlorite de sodium

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit [34], notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants.

1.5.1.1.2. L'ozone

L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables [35].

1.5.1.1.3. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration peroxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer [34]. Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

1.5.1.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [35].

1.5.1.2.1. Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un

sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [34].

1.5.1.2.2. Procédés d'oxydation avancée d'électrochimique

Le traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques [36].

1.5.1.2.3. Procédés d'oxydation avancée de photochimique

La photodégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles [34].

1.5.2. Procédés physicochimiques

1.5.2.1. La coagulation-précipitation

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe^{3+} ou Al^{3+} [37]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrinediméthylamine.

1.5.2.2. Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméabilité à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage etc. Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose

inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants [38,39].

1.5.2.3. L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [36].

1.5.2.4. L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [40].

1.6. Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaze pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [18]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

1.6.1 Types d'adsorption

1.6.1.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [41]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal.mol⁻¹ [42].

1.6.1.2. L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal.mol⁻¹ [41]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (la liaison physique est plus faible) [43]. La physisorption est rapide et réversible.

1.6.2. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption est un processus, largement répondu pour l'élimination d'un colorant a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires [44,45]. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés, c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide. Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Ce processus s'opère en plusieurs étapes (Figure 1.1) :

-Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.

-Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté.

-Diffusion de la surface au contact des sites actifs: elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores [46].

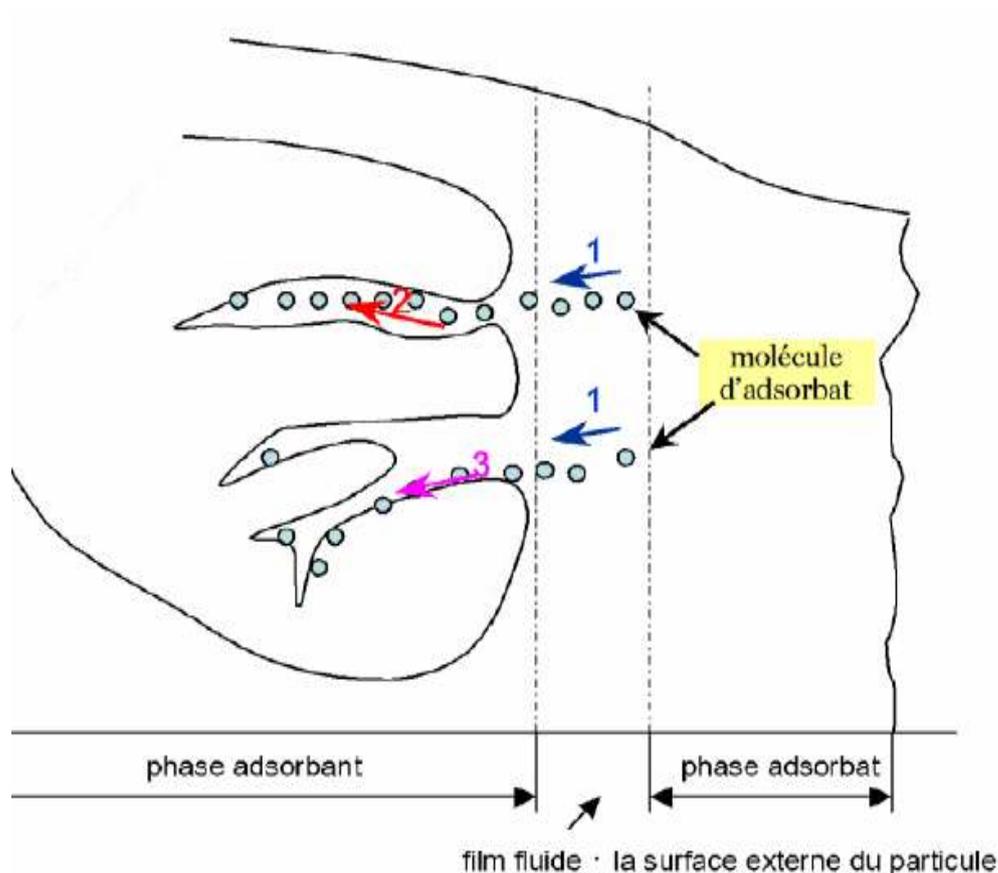


Figure 1.1: représente le mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :
1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface [46].

1.6.3. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes (Figure 1.2) :

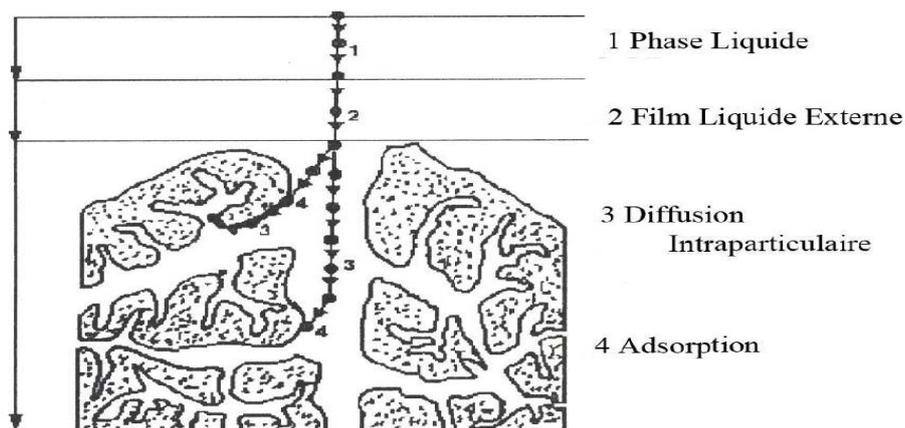


Figure 1.2: représente les domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [47].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

1.6.4. Les facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

1.6.4.1. La température

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

1.6.4.2. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les

capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

1.6.4.3. Nature de l'adsorbant

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

1.6.4.4. Surface spécifique

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

1.7. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbant.

1.7.1. Classification des isothermes

Giles et ses collaborateurs [48] ont classé les isothermes en système (liquide/solide) en quatre groupes principaux (figure 1.3).

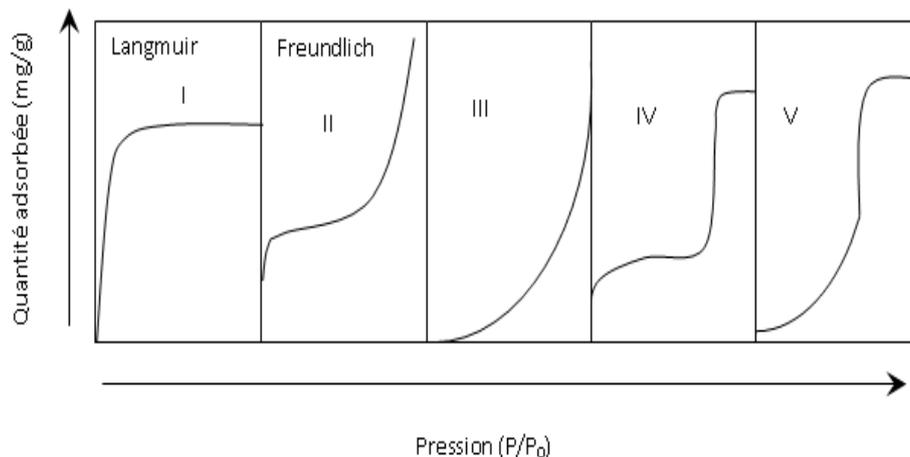


Figure 1.3: Classification des isothermes [48].

1.7.2. Modèles d'adsorption

Pour décrire les performances d'un système adsorbat/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse adsorbat fixé à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit d'isotherme d'adsorption. Parmi les différentes modèles on site les plus couramment rencontrer.

1.7.2.1. Modèle d'adsorption de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée),
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée,
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogènes et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

$$q = \frac{q_m \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \dots \dots \dots (1)$$

q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g)

K : la constante de l'équilibre d'adsorption

1.7.2.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle est souvent employé dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Cette isotherme est la plus utilisée pour l'adsorption des composés à partir de solutions diluées. Elle est représentée par l'équation suivante:

$$q = Kf * c^n \dots\dots\dots(2)$$

Kf, n: représentent les constantes de Freundlich.

1.8. Généralité sur les adsorbants

1.8.1. Historique

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A coté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [49]. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à 100 m².g⁻¹ et pouvant atteindre quelques milliers de m².g⁻¹[50]. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm.

1.8.2. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 1-3.

Tableau 1-3: Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [51].

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne

Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

1.9. Généralités sur les coquillages

Les bivalves sont des organismes filtreurs largement utilisés en écotoxicologie afin de mieux comprendre les impacts de l'activité humaine sur l'environnement et les risques que cela représente. En plus de la pollution anthropique, ces organismes sont confrontés à d'importantes variations de leur habitat, qui sont susceptibles d'être amplifiées avec les changements climatiques. Ainsi, il est important d'étudier l'influence de la durée d'immersion, de la salinité et d'une hausse de température sur les compétences immunitaires des bivalves. Pour ce faire, des expériences se sont déroulées à la fois sur le terrain et en laboratoire. Les résultats obtenus démontrent que ces différents facteurs environnementaux peuvent influencer l'aptitude des bivalves à se défendre contre divers pathogènes, principalement par phagocytose, mais également lorsqu'ils sont soumis à la pollution [52].

Les mollusques bivalves ont, comme leur nom l'indique, une coquille constituée de deux valves qui sont reliées entre elles au niveau de la charnière grâce à un ligament et qui peuvent s'ouvrir et se fermer grâce à la contraction de deux muscles attachés aux deux valves (muscles adducteurs). Les bivalves sont tous aquatiques et peuvent vivre en eau douce ou salée. Ils peuvent s'attacher au substrat par du byssus (moules), ou en cimentant une de leurs valves (huîtres), s'enfouir dans le sable (palourde) ou rester libre (coquille Saint-Jacques). Les bivalves sont particulièrement abondants et on en trouve dans toutes les mers et lacs du monde et à toutes les profondeurs [12].

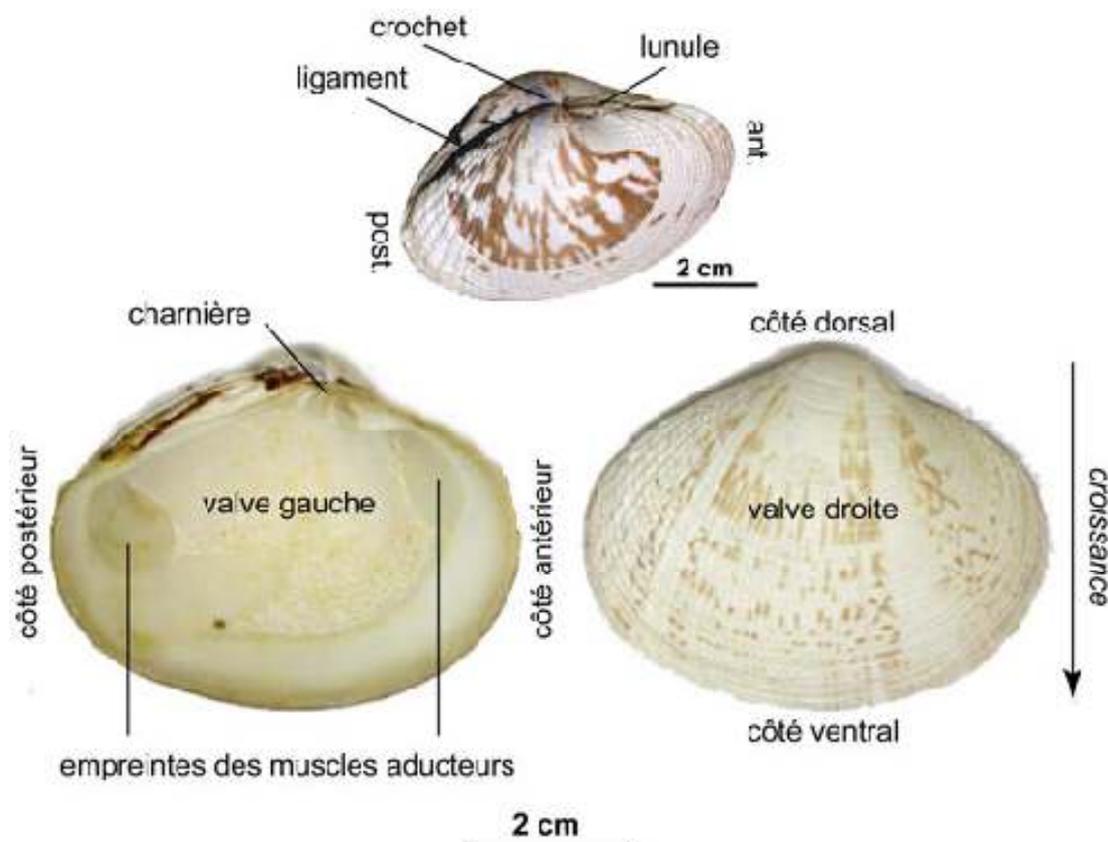


Figure 1.4: Représente un coté postérieur et antérieur d'une bivalve.

1.9.1. La constitution d'une coquille de mollusque

La coquille des mollusques est constituée d'un assemblage intime et complexe de carbonate de calcium (CaCO_3 , appelé calcaire lorsqu'il s'agit d'une roche) et de matière organique (protéines essentiellement ; association de carbone/C; hydrogène/H; oxygène/O et azote/N), le tout secrété par l'organisme. On parle de biominéral ou biocarbonate. Même s'il n'est pas possible d'ignorer la matrice organique des biominéraux, cette matrice étant essentielle lors de la formation de ces biominéraux, les deux constituants principaux des coquilles (CaCO_3 et matrice organique) seront traités dans deux paragraphes distincts [12].

1.9.1.1 Constituant "calcaire"

Le carbonate de calcium qui est fabriqué par l'animal pour faire sa coquille peut avoir deux formes minéralogiques, la calcite et/ou l'aragonite ; qui restent toujours associées à de la matière organique. La calcite et l'aragonite, toutes deux CaCO_3 , n'ont pas la même organisation au niveau de leur réseau.

Certains mollusques ont une coquille entièrement en calcite, d'autres entièrement en aragonite et enfin il est possible de trouver une association de deux types de minéraux qui forment alors des couches distinctes au sein de la coquille. On définit ainsi la structure de la coquille. Par exemple, la coquilles Saint-Jacques est calcique, la coquille des amandes de mer est-elle aragonitique et la coquille des moules est constituée d'une couche aragonitique et d'une couche calcique. Ainsi, chaque espèce de mollusque a une structure bien définie.

1.9.1.2. Constituants organiques

Il est possible d'identifier biochimiquement les phases organiques présentes au sein des biominéraux, et dont le rôle est essentiel dans le processus de bio minéralisation. Pour cela, il faut éliminer le composant calcaire en utilisant des acides, c'est ce qu'on appelle la décalcification. Les composés organiques ainsi recueillis ont des propriétés différentes et se divisent en deux grandes classes, les composés organiques solubles et insolubles. On peut séparer ces deux grands types de composés par centrifugation par exemple, ceux qui restent en suspension dans le liquide sont dits solubles tandis que ceux qui sédimentent sont insolubles. Ces composés ne joueraient pas le même rôle lors du processus de bio minéralisation. La complexité et la variété des composant organiques des biominéraux est à l'origine des difficultés rencontrées pour identifier exactement leur rôle dans le processus de formation des coquilles (ou autre squelette biocarbonaté). A l'intérieur de la coquille se trouve une couche de tissu qui entoure le corps de l'animal, c'est le manteau. C'est ce manteau qui va sécréter tous les constituants de la coquille. La croissance de la coquille en longueur se fait près des bords du manteau et l'épaississement se fait sur tout l'intérieur de la coquille [12].

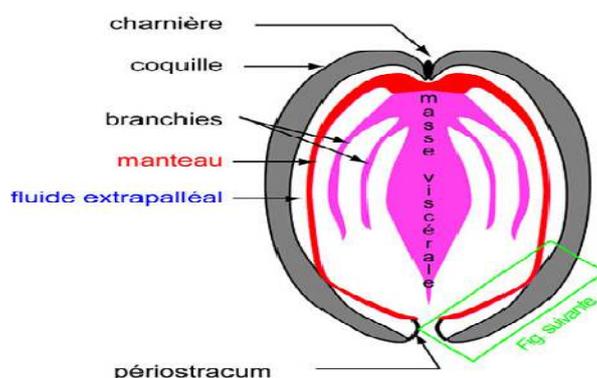


Figure 1.5: Représente une coupe schématique d'un bivalve montrant le manteau qui entoure le corps de l'animal [12].

A l'intérieur du tissu qu'est le manteau se trouve de l'hémolymphe et la surface est couverte d'un épithélium (tissu dont les cellules sont jointives et solidaires les unes des autres grâce à des jonctions intercellulaires). Cet épithélium est appelé externe du côté de la coquille et interne du côté de l'animal. Entre le manteau, la surface interne de la coquille et le périostracum (fine couche de protéines qui couvre la surface externe de la coquille), se trouve un fluide appelé fluide extrapalléal au sein duquel la fabrication de la coquille a lieu; c'est la bio minéralisation [12].

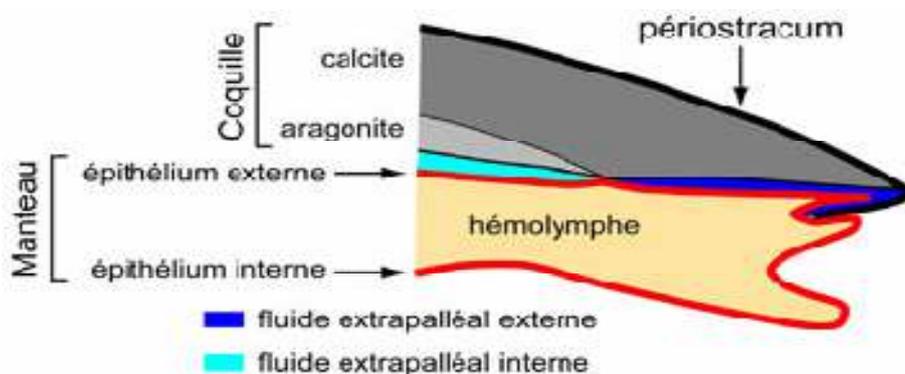


Figure 1.6 : Schéma du bord ventral d'un bivalve de type moule montrant l'anatomie (simplifiée) du manteau et la localisation du fluide extrapalléal [40].

CHAPITRE 2

MATERIEL ET METHODES

Ce chapitre expose la nature et les propriétés de l'adsorbant et les réactifs utilisés, les procédures et les protocoles expérimentaux concernant les capacités d'adsorption de biosorbant naturel à base de coquillage de moule en l'utilisant comme support adsorbant d'un polluant organique le bleu de méthylène (BM).

La procédure expérimentale consiste à caractériser l'adsorbant employé et à étudier l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption de ce matériau, tels que le pH (2-12), la température (25-55 °C), le temps de contact (0-60 min), la concentration initiale du colorant (100-600 mg.L⁻¹), la masse initiale de l'adsorbant (5-120 mg.L⁻¹), la concentration initiale de NaCl (5-23.9 mg.L⁻¹), la taille de particule (<50µm-> 800 µm], la dose [5-120 mg] et la vitesse d'agitation (200-600 Cps.m⁻¹).

2.1. Matériel

2.1.1. Petit matériel

- A. Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, flacons.
- B. Papier filtre (Ø = 45µm).
- C. Mortier.
- D. Boite filtre.
- E. Barreau magnétique.

2.1.2. Appareillage

1. Spectrophotomètre Infrarouge FT-IR (JASCO 4200)
2. Balance de précision (Sertorius CF 2245)
3. Spectrophotomètre UV-vis (ShimadzuUV Sepectrophothmeter, UV-1800, Appendice).
4. Centrifugeuse (SIGMA 2-6, Appendice).
5. pH mètre (HANNA HI 2211, Appendice) .
6. Plaque chauffante (IKA RH- KT/C).
7. Pompe sous vide (MILLIPORE, Appendice).
8. Diffraction rayon x (Perkin Elmer).

9. Secoueur (CAT S50) .
10. Bain marie de marque (Huber, Appendice).
11. Tamiseuse (Retsch AS 200, Appendice).

2.1.3. Produits utilisés

1. Acide nitrique (HNO₃, 65%, PRS Panreac).
2. Hydroxyde de sodium (NaOH, 98%, PRS Panreac).
3. Nitrate de potassium (KNO₃, 99%, Sigma- Aldrich).
4. Bleu de Méthylène.
5. Poudre de Coquillage de moule (*Perna perna*, Appendice).
6. Eau distillé, (pH (5.80), conductivité (0,5 µS/cm)).
7. Chlorure de sodium (NaCl, 98%, PRS Panreac).
8. Sulfate de magnésium (MgSO₄, 99,5%, Sigma- Aldrich).
9. Bicarbonate sodium (NaHCO₃, 99.7%, Sigma- Aldrich).

2.2. Méthodes

2.2.1. Préparation de l'adsorbant

Le matériau (support) utilisé dans cette étude est à base des coquilles du mollusque bivalve de genre *Perna perna* (Appendice). Ainsi, le support adsorbant sous forme de poudre est préparé selon la méthode décrit par El Haddad *et al.* [53].

En effet, les coquilles des moules dépourvus de tous joints du moules est lavé plusieurs fois avec de l'eau de robinet et rincer par de l'eau distillée puis on les sèche à l'étuve à 105°C pendant 12 h. Les coquilles de moules séchées sont broyées à petits grains, et calciné à 900 °C pendant 2 h. Le résidu a été lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois et après séchée à 80°C pendant 24 h. Le matériau obtenu a été finement broyé en différentes tailles de particules dans la gamme de [>53 - <800 µm] dans un mortier d'agate et relavé avec l'eau distillé puis on les sèche à l'étuve à 105°C pendant une nuit, après calciné dans un four à une vitesse de chauffage variable de 2°C.min⁻¹ à 400°C et maintenu à cette température pendant 4 h. Le matériau obtenu est stocké dans des bouteilles en verre pour une utilisation ultérieure sans aucun prétraitement.

2.2.2. Méthodes et techniques de caractérisation

Le matériau préparé a été caractérisé par plusieurs techniques à savoir : Point de zéro, charge (pH_{pzc}), Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et Diffractomètre Rayons X (DRX).

2.2.2.1. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle.

Le point de charge nulle (de pzc), en chimie physique, est un concept relatif au phénomène d'adsorption et il décrit la condition lorsque la densité de charge électrique sur une surface est égale à zéro. Le point de charge nulle (de pzc) des échantillons étudiés a été déterminé comme suit : le pH au point zéro charge a été déterminé par la méthode d'addition de solide [54]. En effet, on ajoute à chaque 50 ml de KNO₃ (0.1 M) dans des flacons fermés son variant le pH de 2.0-12.0 par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M), une masse de 0.1 g de poudre à base de coquillage de moule. Les solutions obtenues soumises à une agitation manuelle intermittente, à température ambiante, pendant 48 h après, le pH final sera mesuré. La différence entre le pH initial et le pH final a été tracée en fonction du pH initial et le point où $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i = 0$ était prise en tant que le pH_{pzc}.

2.2.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode qui complète bien celle de la diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus efficaces et répandues pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite les atomes [55], les quels subissent des vibrations selon divers modes qui soit : déformation, élongation symétriques ou non symétriques.

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu=1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm⁻¹, à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Le domaine infrarouge entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ (2.5-25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules, les échantillons étudiés ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type JASCO 4200 en utilisant des pastilles de KBr [56].

2.2.2.3. Analyse par diffraction des rayons (DRX)

La technique de diffraction aux rayons X a été réalisée en utilisant un diffractomètre. Cette caractérisation a été utilisée dans le but de déterminer l'état de cristallisation et d'identifier les différentes phases solides cristallisées de notre échantillon « la poudre à base de coquillage de moule ». Le diffractomètre utilisé est de marque (Perkin Elmer (rayonnement $K\alpha$, $2\theta = 0,154$ nm, 40 k, 100 mA).

2.3. Adsorption en réacteur discontinu

2.3.1. Préparation de la solution mère de bleu de méthylène

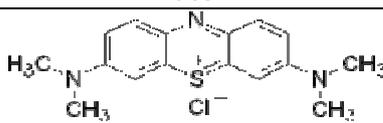
Une solution concentrée de 1g de bleu de méthylène dans un litre d'eau distillée est maintenu sous l'agitation pendant 24h. Les solutions filles à différentes concentrations (10, 25, 50, 100 mg.L⁻¹) sont préparées just avant l'emploi par dilution de la solution mère.

2.3.2. Caractéristiques physicochimique de bleu de méthylène

Nous avons choisi comme polluant le bleu de méthylène. Bien qu'il n'est pas très dangereux mais peut avoir divers effets néfastes lors de l'inhalation, il peut donner lieu à de courtes périodes de respiration rapide ou difficile tandis que l'ingestion par la bouche provoque des nausées, vomissement et diarrhée [57].

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est C₁₆H₁₈N₃SCl et sa masse molaire est de 319,85 g.mol⁻¹. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [58]. Le tableau ci dessous représente les principales propriétés physico-chimiques du colorant.

Tableau 2.1 : Les propriétés physicochimiques de bleu de méthylène [59].

Nom	Bleu méthylène
Formule brut	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Masse molaire (g/mol)	319,86
λ_{\max} (nm)	663
Structure	
Solubilité dans l'eau	Elevée
pKa	3.8
Indice Cationique	52015

2.3.3. Méthodes de dosage

Nous avons utilisé le spectrophotomètre pour mesurer l'absorbance de nos échantillons. Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur ($L=1$ cm). La longueur d'onde de polluant (bleu de méthylène) est obtenue par balayage entre 400 et 800 nm.

2.3.3.1. Préparation de solution du polluant

La solution de colorant organique utilisé (bleu de méthylène) est préparée à des concentrations différentes. La méthode consiste à préparer une solution mère de concentration égale à 100 mg.L^{-1} à partir de laquelle nous avons préparé, par dilutions successives, des séries de solutions filles de concentrations variées [2, 5, 10, 12, 15, 20, 25 mg.L^{-1}]. Et par la suite, nous avons analysé les échantillons par UV-vis à longueur d'onde appropriée pour établir la courbe d'étalonnage représentant la densité optique ou absorbance en fonction de concentration de la solution.

2.4. Protocoles expérimentaux d'adsorption

Dans cette partie nous avons étudié plusieurs paramètres ayant une influence sur le phénomène d'adsorption notamment : le temps de contact, le pH du milieu, la concentration du polluant et la masse d'adsorbant... etc.

2.4.1. Cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique consiste à déterminer le temps de contact (le temps de pseudo-équilibre) dans lequel s'adsorbe une quantité maximale de bleu de méthylène et de déterminer la concentration optimale et le pH optimal.

Le protocole expérimental de la cinétique d'adsorption consiste à introduire dans une série des tubes à essai des mêmes masses de la poudre de coquillage, 5 mg auxquelles sont ajoutés des mêmes volumes de la solution fille de bleu de méthylène $C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$. L'ensemble des tubes est placé sous l'agitation, à une température ambiante, dans un secoueur à des vitesses de 400 coups par minute (Figure 2.1).

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 24 h de contact. Après filtration à l'aide de papier filtre les solutions sont analysées directement par spectrophotomètre UV-visible.

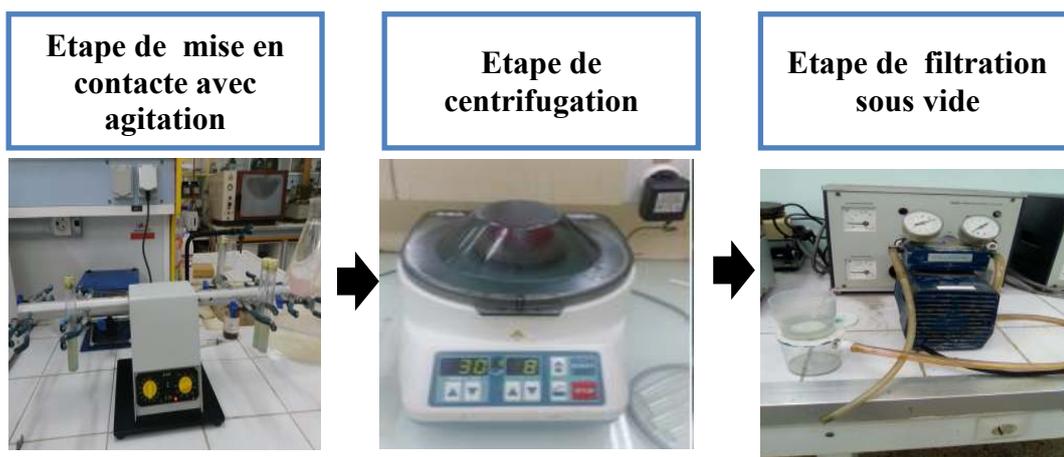


Figure 2.1 : Photo montrant le cycle d'adsorption en mode statique.

Les résultats de la cinétique obtenus sont exprimés sous forme de courbes donnant le rendement d'élimination en fonction de temps de contact et présentés dans la partie résultats et discussions.

Les rendements d'élimination de bleu de méthylène sur la poudre de coquillage sont calculés directement à travers la relation suivante:

Le calcul de pourcentage d'élimination de polluant est calculé par :

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100$$

La capacité d'adsorption est calculé par :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{M}$$

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_0 et C_e : Concentration initiale et à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) respectivement ;

V : Volume de la solution (L) et M c'est la masse de l'adsorbant en g.

2.4.2. Effet de la taille des particules

La taille de la particule est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour les différentes granulométries de la poudre. Nous

avons varié la taille de l'adsorbant (diamètre) comme suite : [<53 , $53-75$, $75-100$, $100-200$, $200-300$, $300-400$, $400-650$, $> 800 \mu\text{m}$] .

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbe donnant le rendement en fonction de diamètre. Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C_0 , V , diamètre, temps d'agitation qu'on a pris.

Tableau 2.2 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet des particules.

C_0 (mg.L ⁻¹)	100
V (mL)	10
Diamètre (μm)	[>53 jusqu'à $800\mu\text{m}$]
Temps d'agitation (h)	1

2.4.3. Effet de la dose

Pour examiner l'effet de la dose (dose d'adsorbant) sur la capacité d'adsorption du BM, on fait varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant constante la concentration du colorant dans la solution.

Nous avons varié la masse de l'adsorbant de [5 jusqu'à 120 mg]. La concentration initiale de bleu de méthylène égale à 100mg.L^{-1} .

Les résultats ont été donnés sous forme de courbe dans la partie résultats et discussions. Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C_0 , V , temps d'agitation, la masse.

Tableau 2.3 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la dose.

C_0 (mg.L ⁻¹)	100
V (mL)	10
m (mg)	[5 à 120]
Temps d'agitation (h)	1
Diamètre (μm)	>53

2.4.4. L'effet de pH

Le pH est un facteur important dans tout processus d'adsorption. C'est pour cela nous avons examiné l'évolution de l'adsorption en fonction de pH. Ce dernier est ajusté par NaOH

(0.1M) et l'acide nitrique HNO_3 (0.1 M). Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbe donnant le rendement en fonction de pH. Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C_0 , V, pH qu'on a pris (tableau 2.4).

Tableau 2.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de pH.

C_0 (mg.L ⁻¹)	100
V (mL)	10
pH	[2 jusqu'a12]
Temps d'agitation (h)	1
Masse optimale (mg)	5
Diamètre (µm)	>53

2.4.5. Effet de la concentration initiale de polluant

La concentration joue ainsi un rôle important dans le phénomène d'adsorption. Dans la présente étude nous avons testés les concentrations suivantes: (100, 200, 300, 400,500, 600 mg.L⁻¹) et qui sont préparées par dilution à partir de la solution mère de bleu de méthylène. Les résultats ont été données sous forme de courbe dans la partie résultats et discussions. Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C_0 , V, temps d'agitation et la température, qu'on a testés.

Tableau 2.5 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration initiale.

C_0 (mg.L ⁻¹)	[100 - 600] mg.L ⁻¹
V (mL)	10
Température (°C)	25
Temps d'agitation (h)	1
Masse optimale (mg)	5
Diamètre (µm)	>53
pH	10

2.4.6. Effet de la vitesse d'agitation

Dans ce paramètre nous avons varié la vitesse de l'agitation [200 coup. min⁻¹, 400 coup .min⁻¹, 600 coup. min⁻¹], en utilisant un secoueur de marque CAT – S50. Les résultats

ont été donnés sous forme de courbe dans la partie résultats et discussions. Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C_0 , V , temps d'agitation, vitesse d'agitation, diamètre, pH qu'on a pris.

Tableau 2.6 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la vitesse d'agitation.

Concentration optimal (mg.L^{-1})	200
V (mL)	10
Vitesse d'agitation (Cps.min^{-1})	[200 à 600]
Temps d'agitation (h)	1
pH optimale	10
Masse optimale (mg)	5
Diamètre optimale (μm)	>53

2.4.7. Effet de la température

Afin de déterminer la température optimale qui permettra d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en utilisant un bain marie, permettant le maintien de la température à la valeur désirée (entre 308 et 328 K). Le temps de contact est de 60 min.

Les résultats ont été donnés sous forme de courbe dans la partie résultats et discussion. Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C_0 , V , temps d'agitation, la température), qu'on a pris.

Tableau 2.7 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la temperature.

C_0 (mg.L^{-1})	200
V (mL)	10
Température (K)	[308 à 328]
Temps d'agitation (h)	1
pH	10
Diamètre (μm)	>53
Masse (mg)	5

2.4.8. Effet de la concentration de sel (NaCl)

La salinité est un paramètre qui influe sur le phénomène d'adsorption et pour connaître l'effet de la concentration de sel (NaCl) sur le rendement d'élimination de BM par la poudre à base de coquillage, nous avons utilisé les concentrations suivantes : (5, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 23.9 mg.L⁻¹). Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C₀, V, temps d'agitation, température, masse d'adsorbant, concentration de NaCl, qu'on a pris.

Tableau 2.8 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration de sel (NaCl).

C ₀ (mg.L ⁻¹)	200
V (ml)	10
Température (°C)	25
Temps d'agitation (h)	1
Masse d'adsorbant (mg)	5
Concentration de NaCl (mg.L ⁻¹)	(5 jusqu'à 23.9)

2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de la poudre à base de coquillage dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté deux modèles de cinétique qui sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO).

2.5.1. Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)

L'expression est donnée par Lagergren [60] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)$$

Où :

k₁: constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du BM en (min⁻¹).

q_e: quantité du BM adsorbée à l'équilibre en (mg/g). q_t: quantité du BM adsorbée à l'instant t en (mg.g⁻¹).

t: temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales q_t = 0 à t = 0, l'équation devient :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

On trace $\ln (q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e

2.5.2. Le modèle pseudo-second-ordre (PSO)

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [61]

$$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{K_2 Q_e^2} \right) + \left(\frac{t}{Q_e} \right)$$

On trace $t/Q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e

2.5.3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [61]. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption [62]. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbant. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, on peut utiliser les modèles à trois paramètres. Nous avons plusieurs modèles tels que le modèle de Langmuir-Freundlich. Il existe d'autres modèles qui seront applicables ou pas suivant que le coefficient de corrélation R^2 sera élevé ou pas. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir de ce coefficient R^2 ($0 < R^2 < 1$) et la valeur de la quantité maximum obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

2.5.4. Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies : L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site

n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. Il est décrit par l'expression suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{Q_m b}$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{q_{\max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{\max} \cdot K_l}$.

2.5.5. Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich [64] est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes

$$Q = K_F C_e * \exp\left(\frac{1}{n}\right)$$

K_F, n : des constantes de Freundlich,

K_F : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant,

n : représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

Si $n=1$ adsorption linéaire, si $n<1$ adsorption chimique et si $n>1$ adsorption physique est Favorable [65].

2.6. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique a pour objet de calculer les paramètres suivants :

L'énergie libre (ΔG°), enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°), on utilise les équations suivantes [66] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{-\Delta H^\circ}{RT}$$

Où :

ΔG° : Représente l'énergie libre de Gibbs. Une valeur négative de ΔG° signifie que la réaction est thermodynamiquement possible.

ΔH° : Représente l'enthalpie standard qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante. Une valeur négative de ΔH° implique que le processus d'adsorption est exothermique, si ΔH° est positive, le processus d'adsorption sera endothermique.

T : La température de la réaction.

ΔS° : Représente l'entropie. C'est une grandeur qui mesure le désordre dans l'interface solide liquide et exprime l'affinité du soluté envers l'adsorbant.

T: la température en kelvin

R : la constante des gaz parfaits ($R= 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

q_e : la quantité adsorbée (mg.g^{-1}) et

C_e : la concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}).

A partir du graphe $\text{Ln}(q_e/c_e) = f(1/T)$, on trouve une droite de pente ΔH° et d'ordonnée à l'origine ΔS° .

2.7. Application de l'adsorption de BM dans l'eau de mer naturelle

Afin d'étudier l'effet de chlorure de sodium et d'autres ions abondants dans l'eau de mer naturelle, trois solutions distinctes ont été préparés dans différents solvants. Les solutions aqueuses de 200 mg.L^{-1} de BM qui a été réalisé en dissolvant une quantité correspondante appropriée de BM dans l'Eau de Mer Artificielle (Solution1 : EMA), l'Eau Distillé comme un témoin ou blanc (Solution 2 : ED), Solution Saline de concentration similaire de l'Eau de Mer Artificielle (solution 3 : SS) et l'Eau de Mer Naturel (EMN) prélevé au site de référence ou zone d'activité aquacole (ZAA) a Ain Tagourait-Tipaza (Solution 4), respectivement.

L'adsorption en batch a été réalisé dans les mêmes conditions auparavant. En effet, l'ensemble des tubes ont été mis sous agitation pendant 1h et filtrées et analysées par UV vis. Le tableau suivant résume les conditions opératoires :

Tableau 2.9 : Conditions opératoires utilisées pour l'application de l'adsorption de BM dans l'eau de mer naturelle.

Conditions opératoires	Solution 1 (EMA)	Solution 2 (ED)	Solution 3 (SS)	Solution 4 (EMN)
$C_0 (\text{mg.L}^{-1})$	200	200	200	200
V (ml)	10	10	10	10
Température ($^\circ\text{C}$)	25	25	25	25
Temps d'agitation (h)	1	1	1	1
Masse d'adsorbant (mg)	5	5	5	5
Salinité (‰)	35	0	24.4	37

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité de l'adsorbant de la poudre à base de coquillage de moule pour épurer des solutions aqueuses contenant le colorant bleu de méthylène. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption : le temps de contact (1-24h), la concentration de l'adsorbant (5-120 mg), le pH (2-12), la concentration de polluant (100-600 mg.L⁻¹), l'agitation (200-600 Cps.min), la température (35-55°C) et la salinité (5-23.9 mg.L⁻¹). Après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les lois de Freundlich et Langmuir qui sont les plus utilisés.

3.2. Caractérisation des matériaux

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel que soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption, échange ou autres. Les analyses caractéristiques utilisées dans notre étude sont les suivants :

3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée afin de mettre en évidence les groupements fonctionnels potentiellement réactifs dans des mécanismes d'adsorption. La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. L'identification des différentes vibrations a été effectuée à partir des tables de références [68]. L'examen du spectre fait apparaître les bandes d'absorption suivantes.

- ❖ Une bande d'adsorption située vers 874.93 cm⁻¹ qui correspond aux vibrations de déformation des groupements C-H (groupement aromatique)
- ❖ Une large bande située entre 1607.79 cm⁻¹ et 1331.73 cm⁻¹ centré vers 1447.51 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence des groupements (C-O, C=C) ou des vibrations de déformation des groupements (C-H).
- ❖ Une petite bande observée entre 2573.91 cm⁻¹ et 2277.18 cm⁻¹ centrée vers 2515.08 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence des groupements (O-H) (acide carboxylique).

- ❖ Une bande intense située entre 3788 cm^{-1} et 3588 cm^{-1} centrée vers 3642.55 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des groupements (O-H) (alcool libre) et des groupements carbonatés.

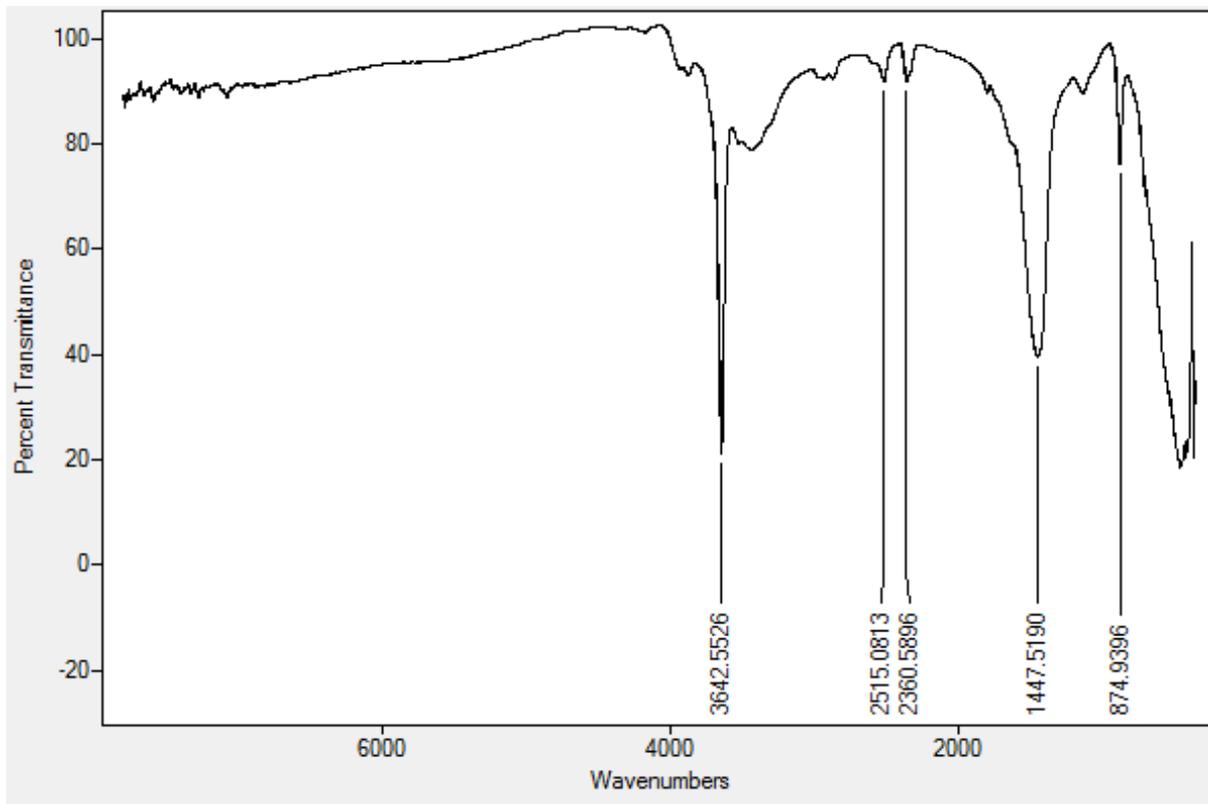


Figure 3.1 : Spectre FTIR de coquillage à base de moule.

3.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline. Elle est indispensable à l'identification des minéraux. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de diffractogramme exprimant l'intensité en fonction de l'angle θ .

- ❖ A la lumière des résultats présentés dans la figure ci-dessous nous constatons que les spectres obtenus présentent une série de pics de diffraction bien définis qui correspondent à des phases bien cristallisées, la poudre à base de coquillage de moule est majoritairement composé de calcaire et l'aragonite (CaCO_3) caractérisés par les pics situés aux angles suivants : $2\theta = 23.22^\circ, 29.56^\circ, 31.60^\circ, 36.14^\circ, 39.57^\circ, 43.33^\circ, 47.81^\circ$ [12].

- ❖ Et d'autres pics correspondent à l'hydroxyde de calcium portlandite (CaH_2O_2) caractérisés par les pics situés aux angles suivants : $2\theta = 18.20^\circ, 28.84^\circ, 34.26^\circ, 47.16^\circ, 50.96^\circ, 54.51^\circ$.

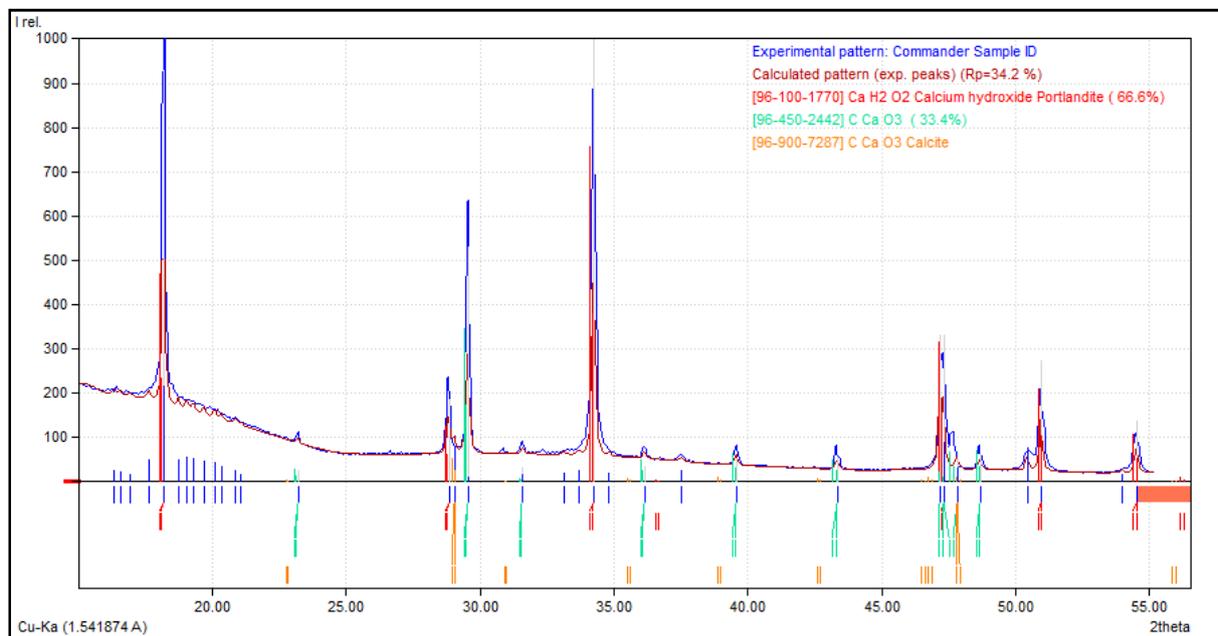


Figure 3.2 : Diffractogramme de la poudre de coquillage à base de moule.

3.2.3. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc})

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans lequel le solide existe avec un potentiel électrique neutre. La connaissance du pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique du support solide utilisé.

La figure suivante montre l'évolution de ΔpH en fonction du pH_i . Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où ΔpH est nulle ce qui représente le point de la charge nulle (pH_{pzc}).

L'examen de cette courbe indique clairement que le point d'intersection entre la courbe obtenue et l'axe des x correspond au pH_{pzc} de notre matériau. Il est de 8,5 ainsi pour des pH supérieurs au pH_{pzc} , la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs à 8,32 la surface est chargée positivement.

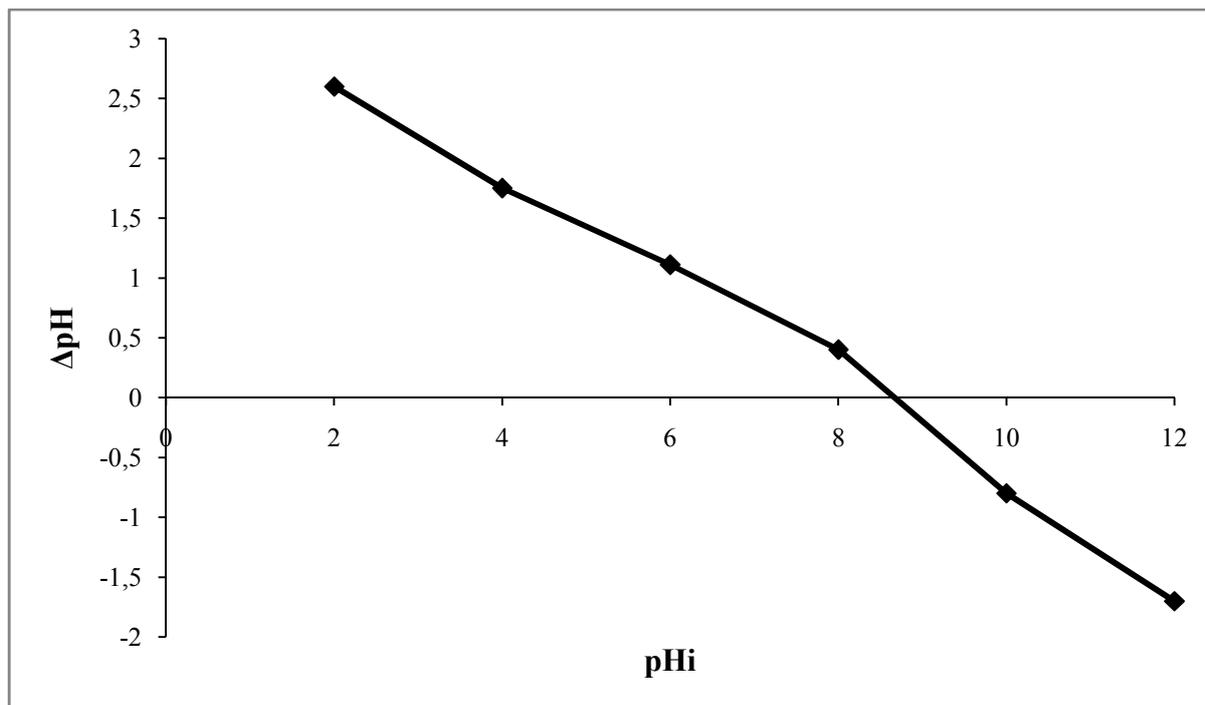


Figure 3.3 : Détermination du point de charge nulle de la poudre à base de coagillage de moule.

3.3. Résultats de l'analyse de colorant étudié et leur stabilité

Comme mentionné dans la partie précédente, l'analyse de colorant étudié BM a été réalisée par spectrophotométrie dans le visible.

La figure 3.4, nous permettent d'identifier de bande maximale de BM dans l'eau distillée. Le tableau 3.1 indique la longueur d'onde maximum (λ_{\max}) pour ce colorant.

Tableau 3.1 : Représente la valeur de λ_{\max} (nm) de BM.

Adsorbant	Bleu de Méthylène
λ_{\max} (nm)	633

Ainsi, les résultats de l'analyse de solution nous ont permis de tracer la courbe d'étalonnage représenté par la figure 3.5.

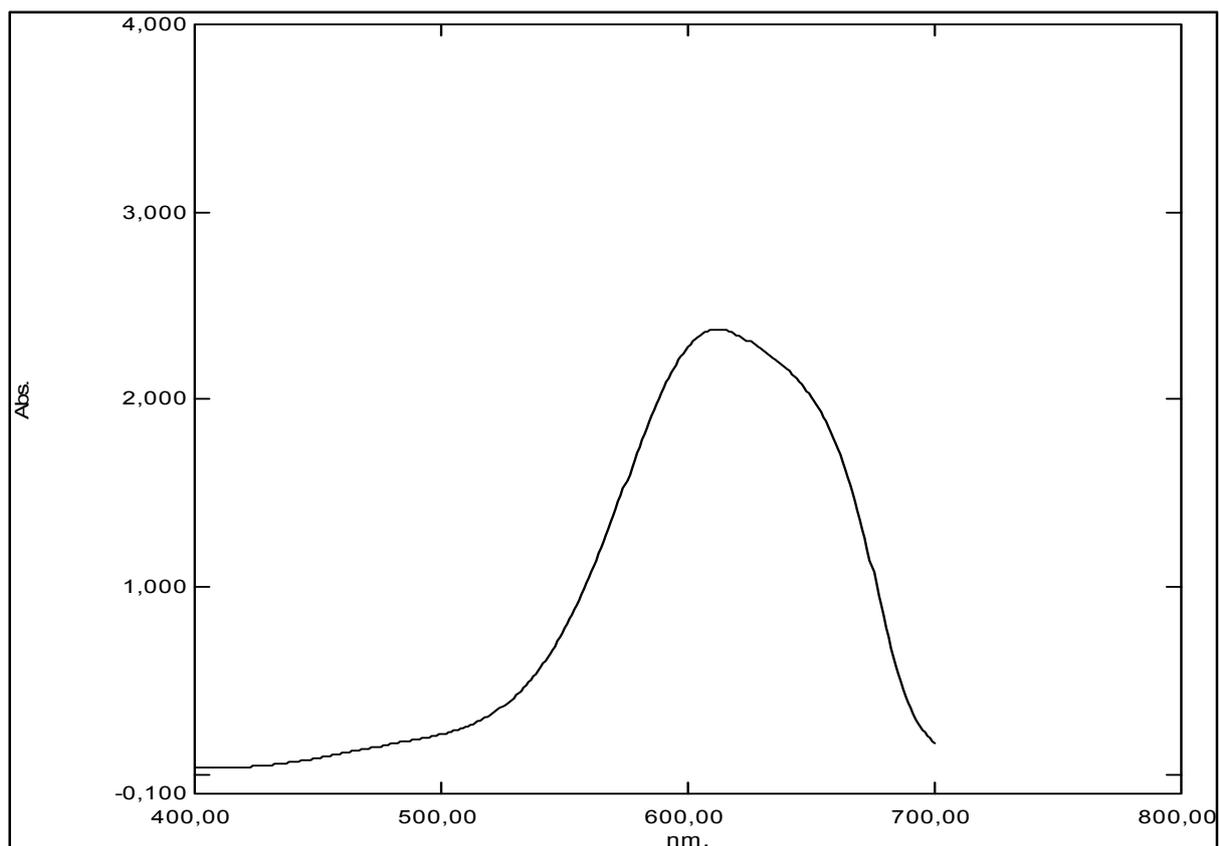


Figure 3.4 : Spectre visible du colorant bleu de méthylène étudié.

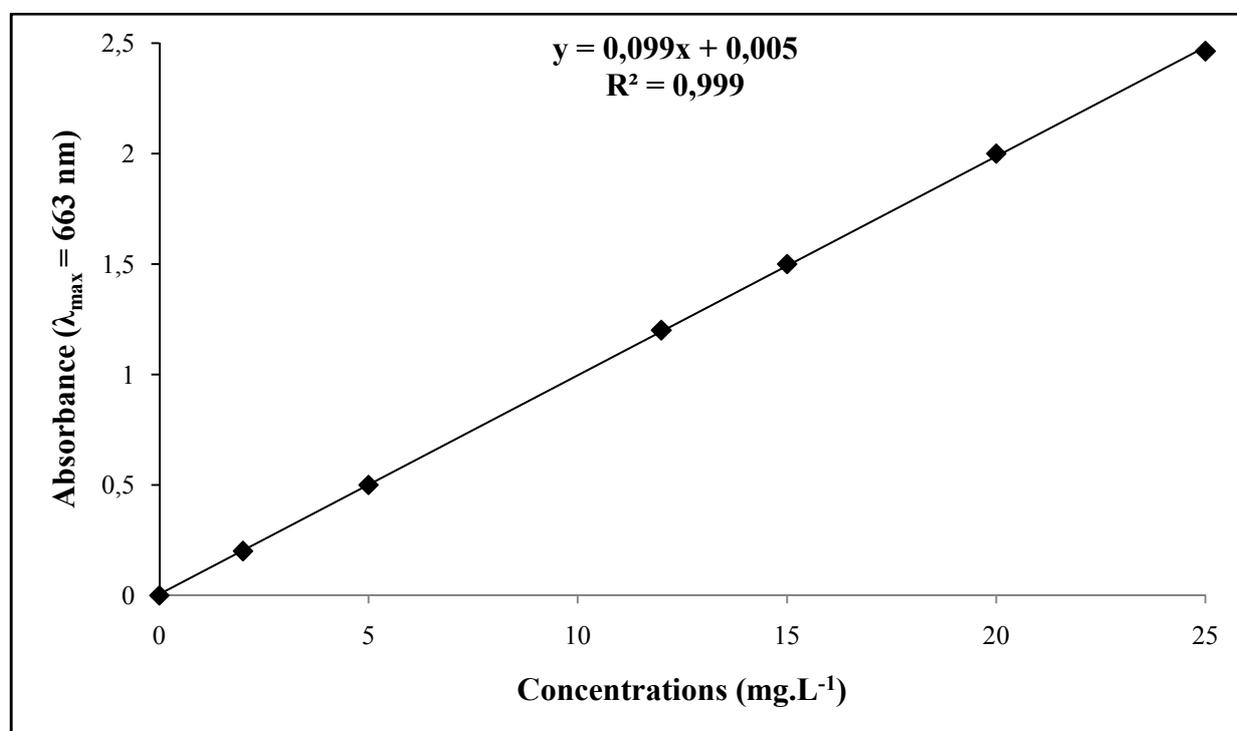


Figure 3.5 : Représente la courbe d'étalonnage de BM.

3.4. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre à base de coquillage

3.4.1. Cinétique d'adsorption

Des essais de cinétique d'adsorption ont été réalisés pour différents temps de contact (allant de 5 min à 24 h) afin de déterminer le temps nécessaire pour l'obtention de l'état de pseudo-équilibre de fixation de colorant sur un support, en utilisant la poudre à base de coquillage de moule.

Les résultats de la cinétique d'adsorption de micropolluant sont présentés dans la figure 3.6 donnant l'évolution de Q (mg.g^{-1}) en fonction du temps. Cette courbe montre globalement que la quantité adsorbée et le rendement augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un état de pseudo-équilibre (obtention de palie).

De façon générale, l'allure de cette courbe permet de mettre en évidence les deux zones suivantes :

- Une première zone rapide située entre 0 min et 60 min, la rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants au-delà d'un certain temps.
- Une deuxième zone lente située entre 1 et 24 h, se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce stade, nous pouvons considérer que le système est dans une phase de pseudo équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

L'étude de la cinétique indique que le temps de contact d'une heure est généralement suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre. Cette durée d'une heure de contact sera appliquée dans les différents tests d'adsorption ultérieurs.

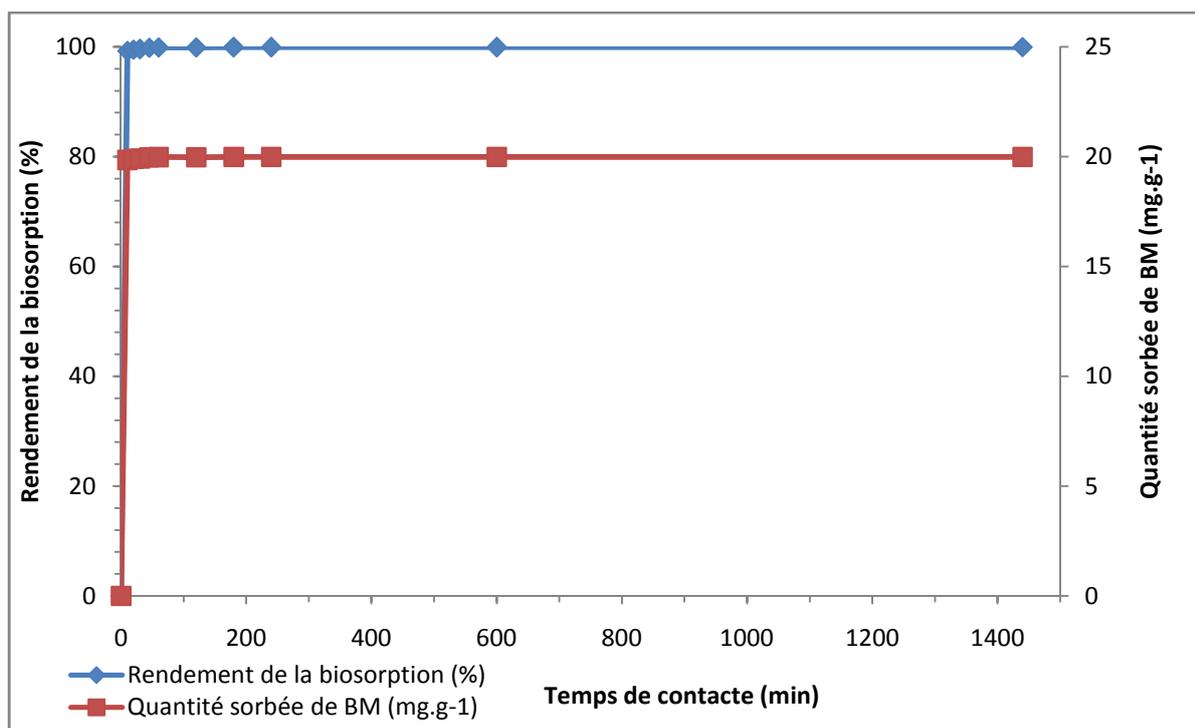


Figure 3.6 : Effet de temps sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g⁻¹) ($V_{\text{solution}} = 10 \text{ ml}$; $V_{\text{agitation}} = 400 \text{ tr.min}^{-1}$; temps [5min - 24h] ; $T = T_{\text{ambiante}}$, $\text{pH} = 5,80$; $m = 5 \text{ mg}$; $[\text{BM}] C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$).

3.4.2. Effet du pH

Pour étudier l'effet du pH de l'adsorbant sur l'adsorption de bleu de méthylène nous avons varié le pH du milieu dans la gamme de pH 2-12.

L'effet du pH de milieu sur la quantité adsorbée et le rendement d'adsorption de colorant sur le support de la poudre à base de coquillage de moule est représenté dans la figure 3.7.

La courbe obtenue montre de façon générale que le rendement d'adsorption et la quantité adsorbée de BM augmentent légèrement avec l'augmentation de pH. Nous expliquons ceci de la manière suivante : Aux $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ de fortes interactions électrostatiques pourraient avoir lieu entre les charges positives de colorant BM (colorant cationique) et les charges de surface négatives d'adsorbant. En raison de l'ionisation de groupes fonctionnels de la poudre de coquillage à base de moule. Au fur et à mesure que le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente en raison de la présence de groupes carbonate, ce qui peut nuire à la biosorption du colorant cationique. Dans ce cas, le mécanisme de biosorption se produit en partie par échange d'ions *via* la libération de protons

échangeables dans la couche intermédiaire et les surfaces planes basales et en partie par des interactions non coulombiennes entre un cation biosorbé et un site neutralisé [69].

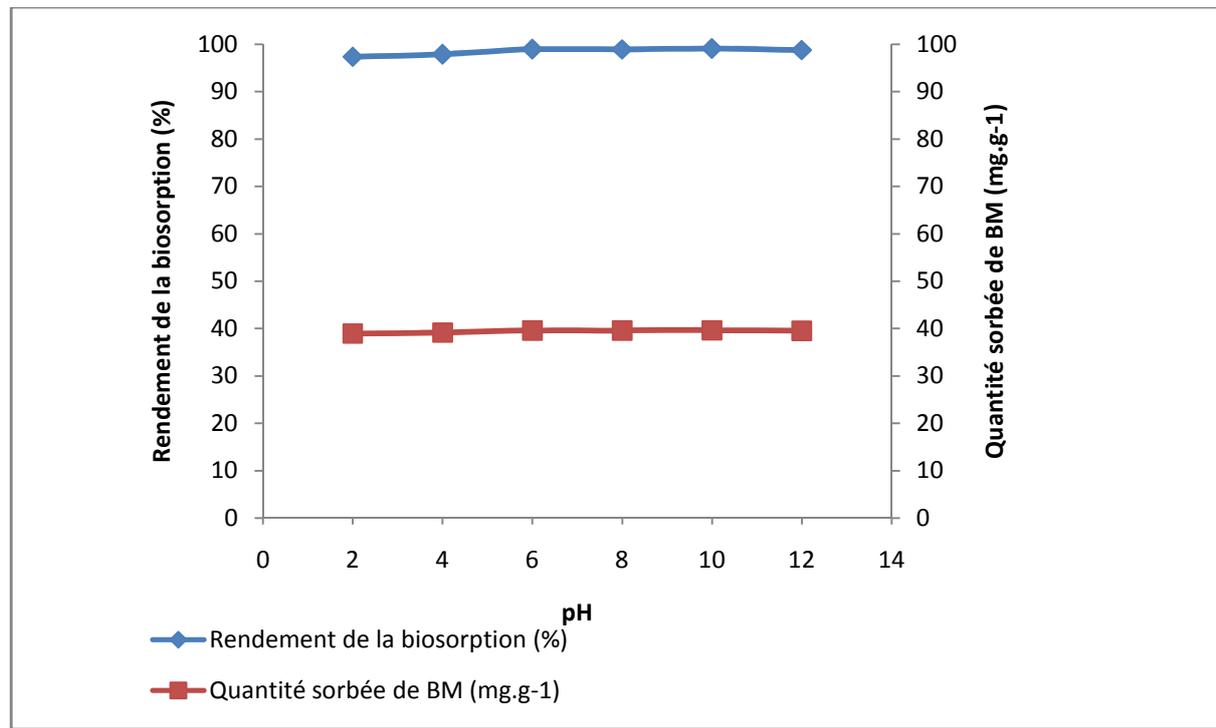


Figure 3.7 : Effet du pH sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($V_{\text{solution}} = 10 \text{ ml}$; $V_{\text{agitation}} = 400 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$; $T = T_{\text{ambiante}}$; $m = 5 \text{ mg}$; $\text{pH} = [2-12]$; $[\text{BM}] C_0 = 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

3.4.3. Effet de la masse

Pour examiner l'effet de la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du BM, on fait varier la quantité initiale de l'adsorbant de [5 jusqu'à 120 mg]. La courbe ci-dessous représente les résultats obtenus.

Les résultats de la figure 3.8 montrent que la quantité sorbée diminue jusqu'à atteindre une valeur de $2.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, cette diminution est accompagnée par une augmentation de rendement d'élimination, ce dernier est en augmentation progressive avec la dose de l'adsorbant.

Ainsi, le rendement d'élimination atteint sa valeur maximale de 98% avec une quantité sorbée de $43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour une quantité de la poudre à base de coquillage de moule de 5 mg,

puis qu'il se stabilise. La diminution de la quantité sorbée peut être expliquée par l'encombrement et la non-saturation des sites d'adsorption.

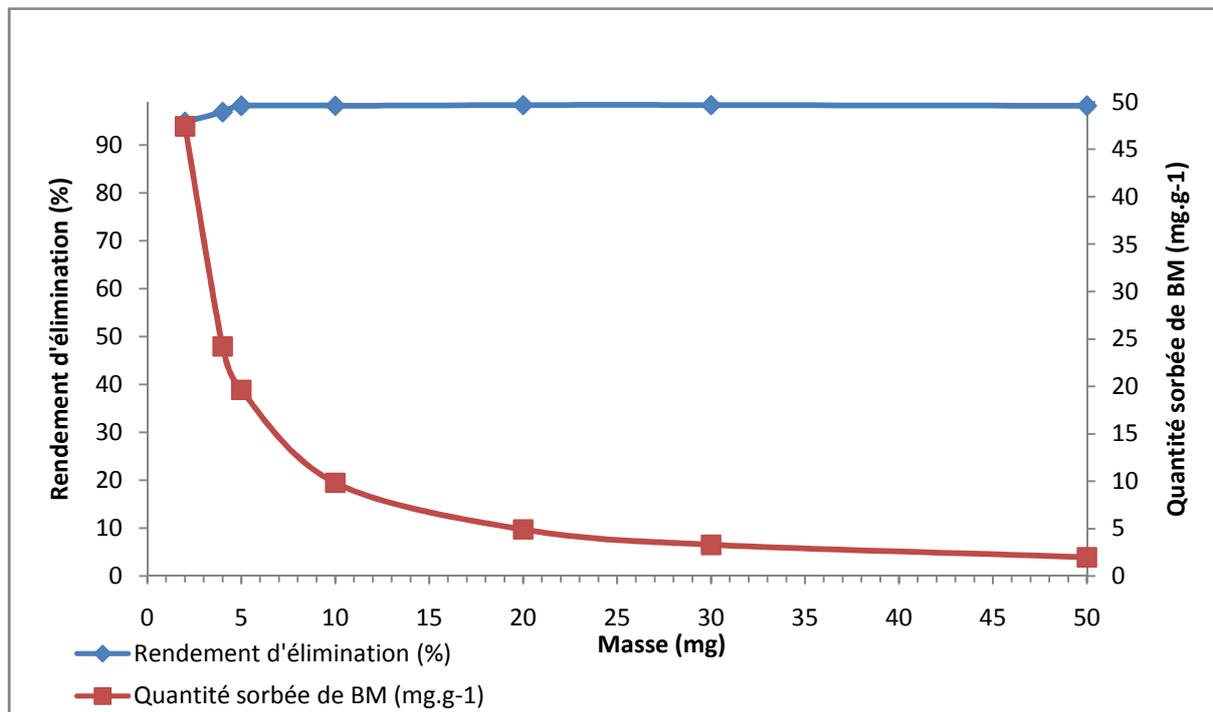


Figure 3.8 : Effet de masse sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($V_{\text{solution}} = 10 \text{ ml}$; $V_{\text{agitation}} = 400 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$; $T = T_{\text{ambiante}}$, $\text{pH} = 5,80$; $m = [5-50 \text{ mg}]$; $[\text{BM}] C_0 = 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

3.4.4. Effet de la concentration

Dans la présente étude nous avons travaillé avec les concentrations suivantes : (100, 200, 300, 400, 500, 600 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) et qui sont préparées par dilution à partir de la solution mère de bleu de méthylène. La courbe ci-dessous représente les résultats obtenus.

Selon la figure 3.9, nous constatons que la quantité sorbée du BM augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de ce dernier, parallèlement nous observons une stabilisation sur le rendement d'élimination avec un taux égal à 99,7 %.

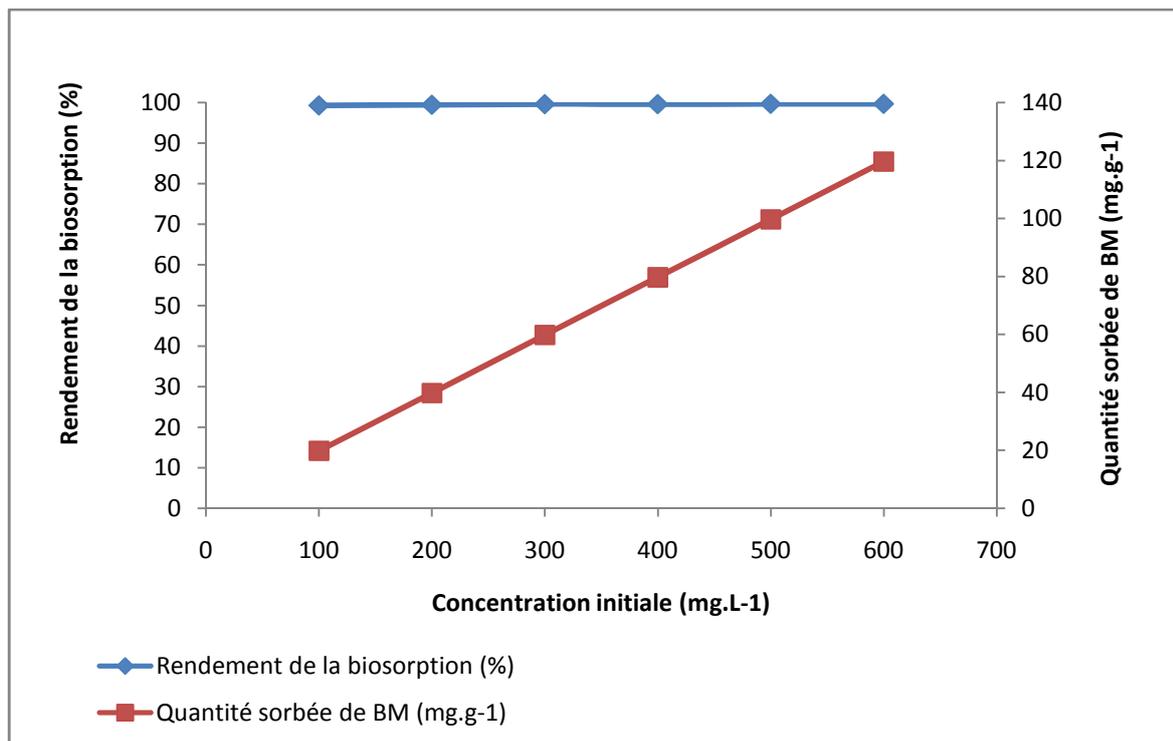


Figure 3.9: Effet du temps sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($V_{\text{solution}} = 10 \text{ ml}$, $V_{\text{agitation}} = 400 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, $\text{pH} = 5,80$, $m = 5 \text{ mg}$, $C_0 = [100-600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}]$).

3.4.5. Effet de la température

Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en utilisant un bain marie, permettant le maintien de la température à la valeur désirée (308-328 K). Le temps de contact est de 60 min. La figure 3.10 représente les résultats obtenus.

Dans la gamme de températures étudiée (298-328K). Cette courbe montre clairement que le changement de température affecte légèrement l'efficacité de l'adsorption de ce colorant.

La courbe montre une stabilisation de rendement d'élimination avec l'élévation de la température. Ceci montre que le processus d'adsorption de colorant se fait avec des réactions spontanées et favorables ce qui montre que les réactions sont endothermiques.

Nous remarquons aussi d'après la courbe illustrée sur la figure que la quantité sorbée ne varie pas avec l'augmentation de la température. Aussi, le maximum de quantité sorbée est obtenue pour la température de 328 K avec un max de $39.89 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

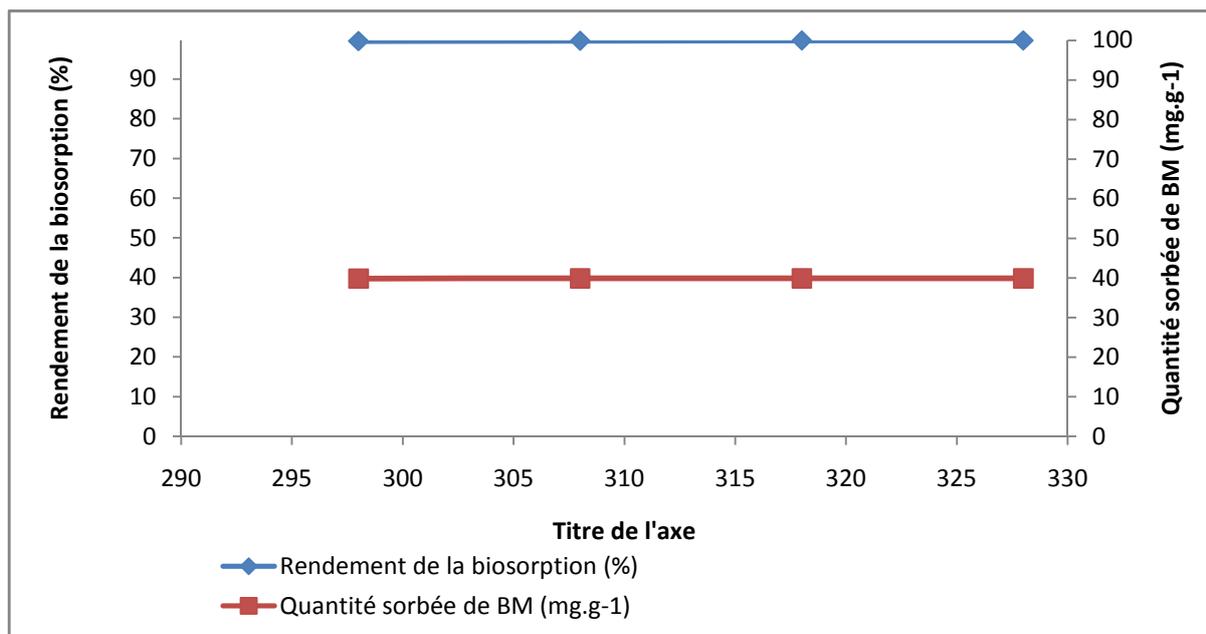


Figure 3.10 : Effet de température sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($V_{\text{solution}} = 10 \text{ ml}$, $V_{\text{agitation}} = 400 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$, $T = [298-328 \text{ K}]$, $\text{pH} = 5,80$, $m = 5 \text{ mg}$, $C_0 = 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

3.4.6. Effet de diamètre

La taille de la particule est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour les différentes granulométries de la poudre. Nous avons varié la taille de l'adsorbant (diamètre) comme suite : [< 53 , $53-75$, $75-100$, $100-200$, $200-300$, $300-400$, $400-650$, $> \text{à } 800 \mu\text{m}$] .

Les résultats sont donnés sous forme de courbe exprimant le rendement d'élimination et la quantité sorbée en fonction de diamètre de l'adsorbant.

La figure 3.11 montre la variation de la quantité sorbée et le rendement d'élimination de BM en fonction du diamètre de l'adsorbant. Analysant la figure, on constate une diminution de la quantité sorbée et le rendement d'élimination du BM lorsque le diamètre augmente. Le taux d'élimination et la quantité sorbée atteignent ses maximums au-delà d'une valeur de diamètre $< 53 \mu\text{m}$ avec une valeur de 93% et $18.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement.

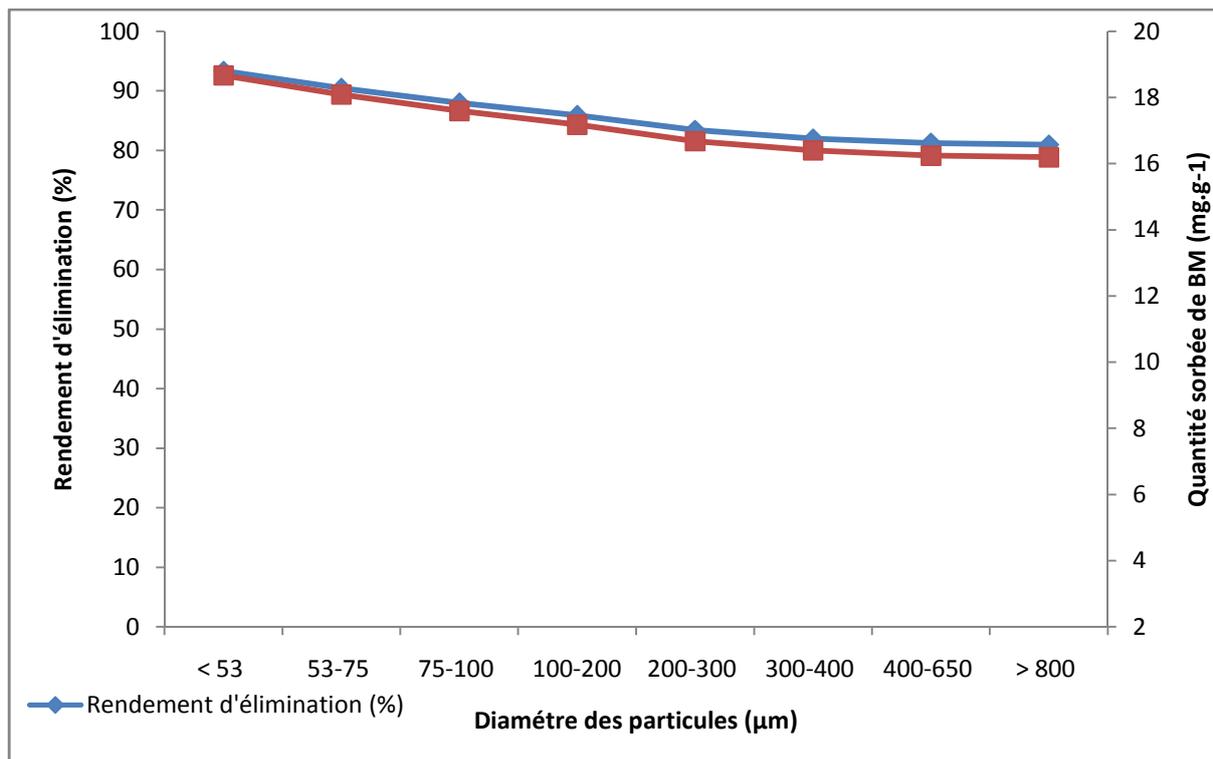


Figure 3.11: Effet du diamètre sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($V_{\text{solution}} = 10 \text{ ml}$; $V_{\text{agitation}} = 400 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$; $T = T_{\text{ambiante}}$, $\text{pH} = 5,80$; $m = 5 \text{ mg}$; $C_0 = 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ diamètre [$< 53 - >$ à $800 \mu\text{m}$]).

3.4.7. Effet de vitesse d'agitation

Dans ce paramètre nous avons varié la vitesse de l'agitation [$200, 400, 600 \text{ Cps} \cdot \text{min}^{-1}$]. Les résultats ont été donnés sous forme de courbe exprimant la quantité sorbée et le rendement d'élimination en fonction de vitesse d'agitation.

Selon la figure 3.12, nous constatons que le rendement d'élimination du BM augmente légèrement avec l'augmentation de la vitesse d'agitation avec un max égale à $99,8\%$, ainsi nous remarquons que la quantité sorbée augmente jusqu'à une valeur de vitesse d'agitation qui égale à $400 \text{ Cps} \cdot \text{min}^{-1}$ avec une quantité sorbée de $100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, puis nous obtenons presque un palier qui indique le début de saturation des sites d'adsorption.

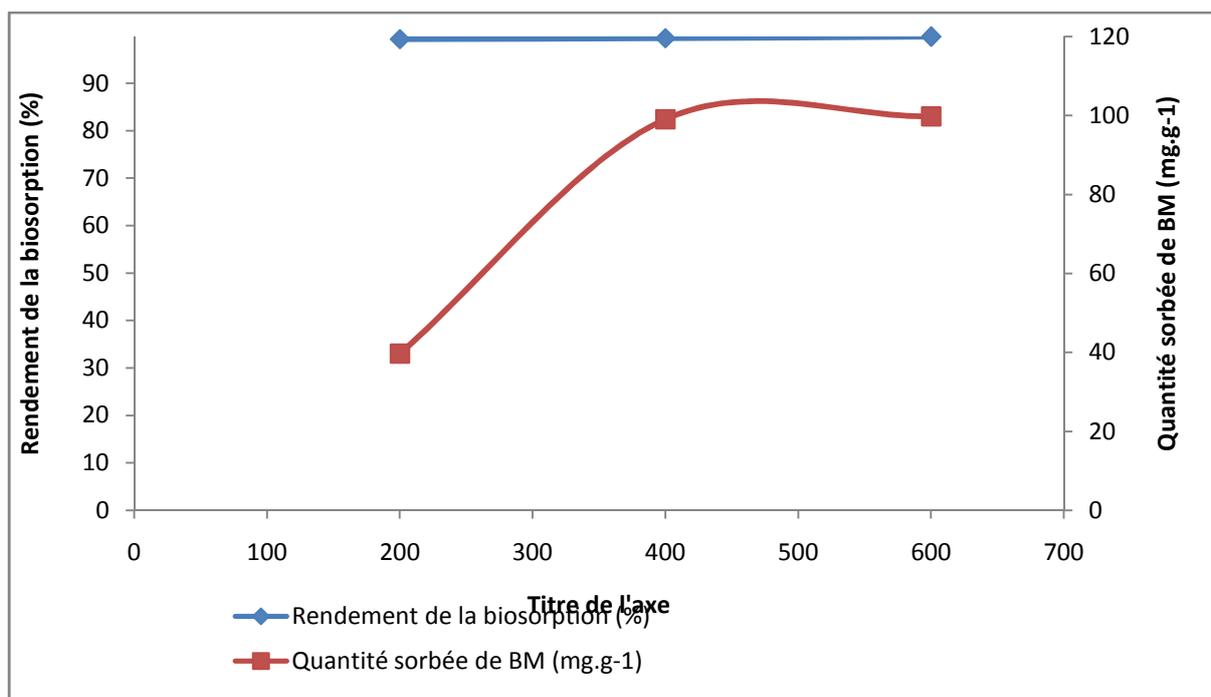


Figure 3.12 : Effet d'agitation sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g⁻¹) ($V_{\text{solution}} = 10 \text{ ml}$, $V_{\text{agitation}} [200 - 600 \text{ Cps.min}^{-1}]$, $T = T_{\text{ambiante}}$, $\text{pH} = 5,80$, $m = 5 \text{ mg}$, $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$).

3.4.8. Effet des ions de chlorure de sodium

La salinité est un paramètre qui influe sur le phénomène d'adsorption et pour connaître l'effet de la concentration de sel (NaCl) sur le rendement d'élimination et la quantité sorbée de BM par la poudre à base de coquillage nous avons travaillé avec les concentrations suivantes : (5, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 23.9 mg.L⁻¹).

Les résultats ont été donnés sous forme de tableau exprimant la quantité sorbée et le rendement d'élimination de BM en fonction de salinité.

Analysant le tableau 3.2, nous observons que l'ajout de NaCl [5 - 23.9 mg.L⁻¹] a conduit à la diminution de l'adsorption de colorant BM, le rendement d'élimination du BM diminue avec l'augmentation de la concentration de sel avec un minimum égale à 95.09%, ainsi nous remarquons que la quantité sorbée augmente parallèlement en augmentant la concentration de sel jusqu'à une valeur égale à 18 mg.L⁻¹ avec une quantité sorbée de 39.56 mg.g⁻¹, ces résultats peut être expliqué par :

- Les ions chlorures et les cations de sodium ont un effet inhibiteur sur l'adsorption de ce colorant. L'augmentation de la concentration en sels engendre une augmentation de cet effet inhibiteur, l'inhibition de l'adsorption peut être due à la compétition des ions Cl^- avec le polluant pour réagir avec les radicaux générés. En fait, il a été rapporté que les ions chlorures piègent les espèces radicalaires oxydantes.

Tableau 3.2 : la quantité sorbée et le rendement d'élimination de BM en fonction de la salinité.

Concentration de sel (NaCl) (mg.L^{-1})	Q (mg.g^{-1})	R(%)
0	37,55	99.03
5	38,03	98.90
10	38,81	98.30
12	39,04	98.29
14	39,17	98.17
16	39,02	97.94
18	39,32	97.61
20	39,56	97.56
22	39,27	97.03
23.9	39,31	95.09

3.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

3.5.1. Modèle pseudo-premier et deuxième ordre

Les données cinétiques expérimentales d'adsorption ont été analysées en utilisant le modèle pseudo-premier ordre et deuxième ordre décrit par les équations 1 et 2 (Chapitre 1).

3.5.1.1 Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du BM est donné dans les figures 3.13 et 3.14. Aussi, le tableau 3.3 représente les valeurs de K, R, $Q_{\text{théo}}$, Q_{exp} de chaque ordre.

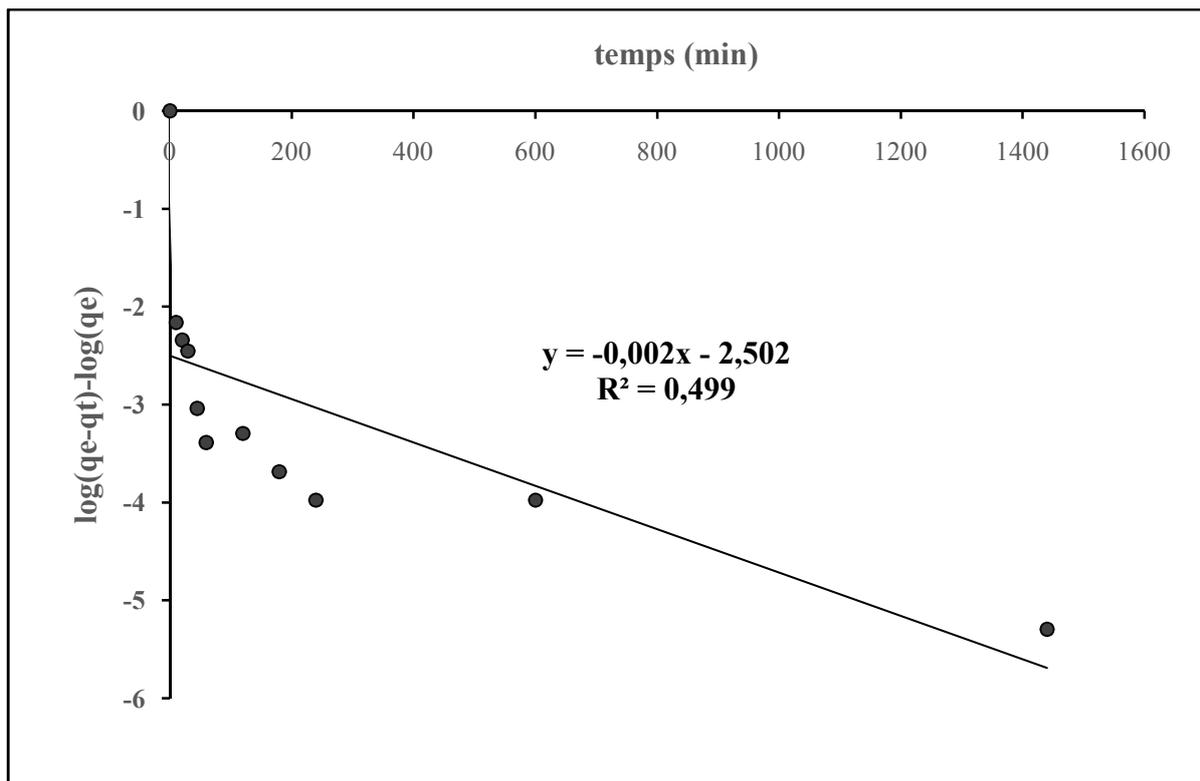


Figure 3.13 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du BM.

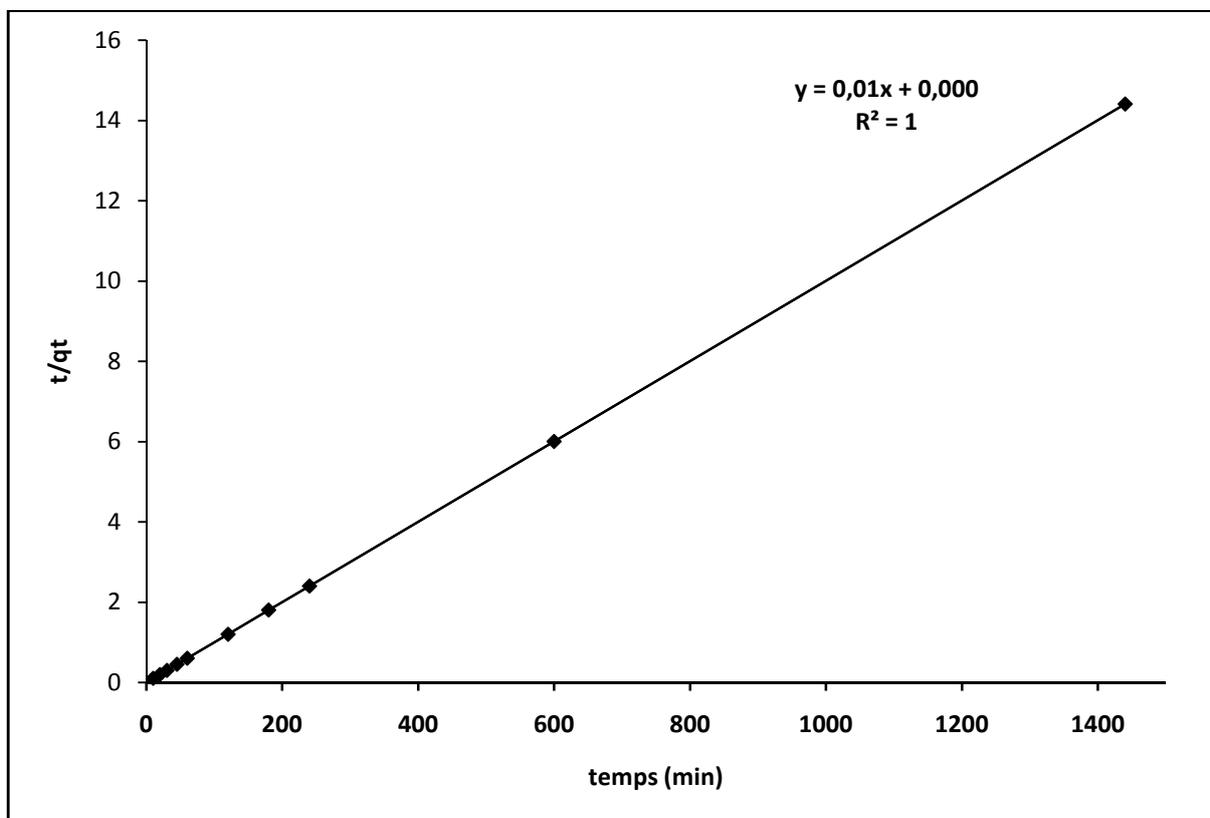


Figure 3.14 : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du BM.

Tableau 3.3 : Représente les valeurs de K, R, $Q_{théo}$, Q_{exp} de chaque ordre.

Support adsorbant	pseudo premier ordre				pseudo second ordre			
	R^2	K_1 (min^{-1})	$Q_{e \text{ théo}}$ (mg.g^{-1})	Q_{exp} (mg.g^{-1})	R^2	K_2 (min^{-1})	$Q_{e \text{ théo}}$ (mg.g^{-1})	Q_{exp} (mg.g^{-1})
Adsorbant base de coquillage	0.499	0.00507	99.88	99.95	1	0.166	99.58	99.96

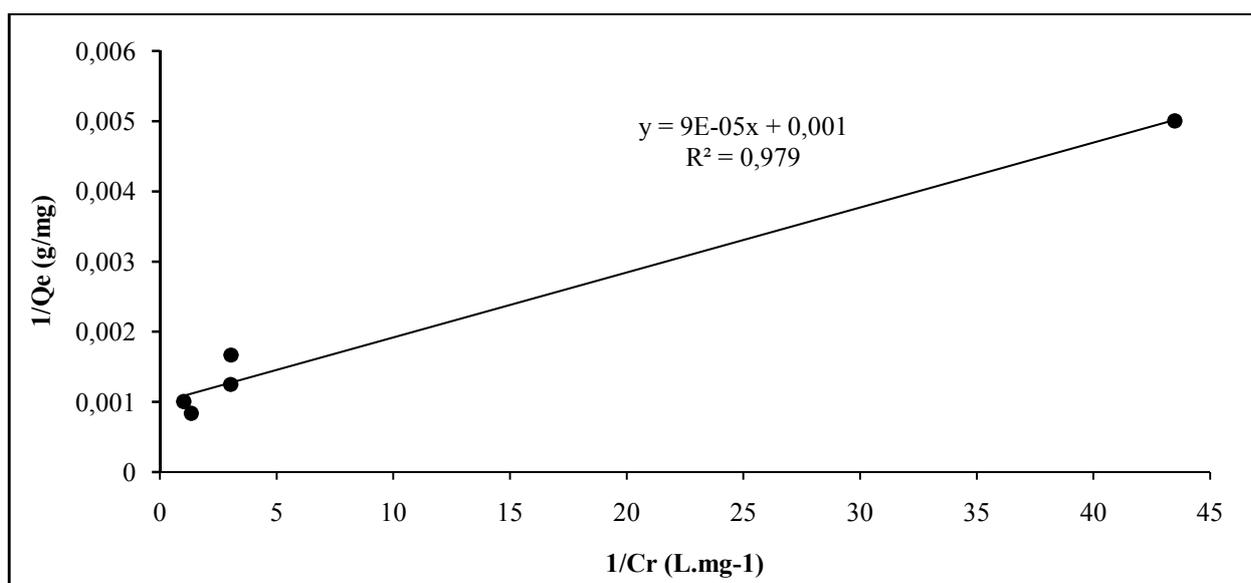
- D'après le tableau, la valeur de coefficient de corrélation du modèle pseudo-second ordre est supérieure à 0.99.
- De ce fait, ce modèle se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux pour l'adsorption du BM sur la poudre à base de coquillage de moule.

3.5.2. Modélisation des isothermes

La modélisation des isothermes d'adsorption a été réalisée en appliquant le modèle de Freundlich et celui de Langmuir.

3.5.2.1. Modèle de Langmuir

La figure 3.15 représente la modélisation linéaire par le modèle de Langmuir.

**Figure 3.15** : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir.

3.5.2.2. Modèle de Freundlich

La figure 3.16 représente la modélisation linéaire par le modèle de Freundlich.

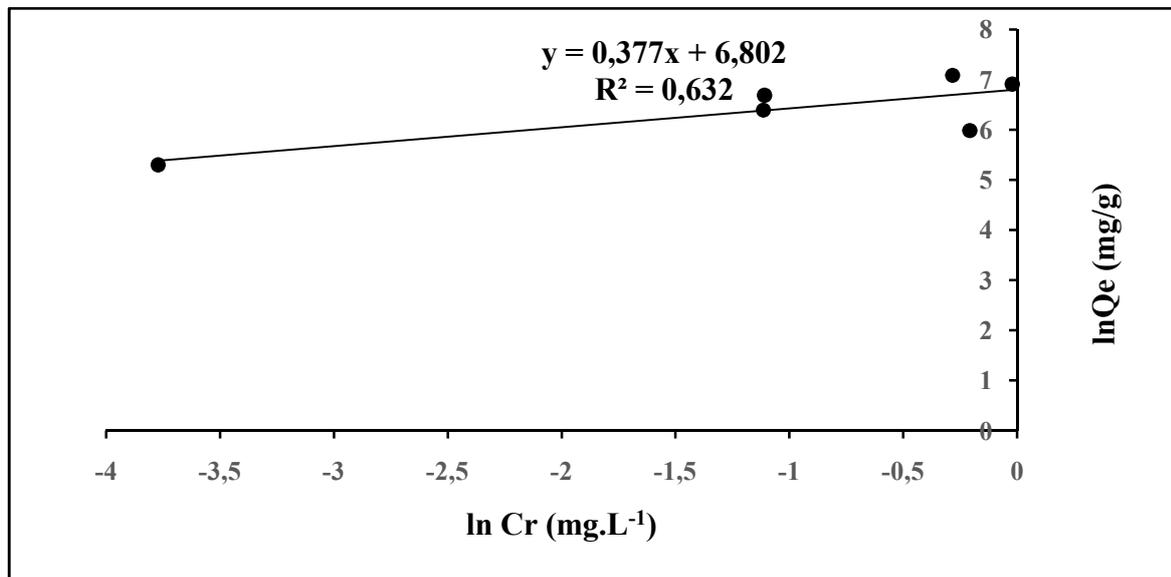


Figure 3.16 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich..

Le tableau 3.4 représente les paramètres de Langmuir et de Freundlich.

Tableau 3.4 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich.

Modèle Langmuir			Modèle Freundlich		
q_m (mg/g)	b (l/mg)	R^2	k_f	n	R^2
1000	11.11	0.979	899.734	2.652	0.632

Pour déterminer le mode d'adsorption (Langmuir ou Freundlich) du BM, nous avons comparé les coefficients de corrélation des droites obtenues à partir des équations linéaires correspondantes. Le coefficient le plus proche de 1 indique que la droite passe par un plus grand nombre de points expérimentaux et par conséquent l'adsorption est supposée convenir au modèle étudié.

Donc l'isotherme de Langmuir semble être la plus adaptée à la modélisation du phénomène d'adsorption du BM par la poudre à base de coquillage de moule.

3.6. Etude thermodynamique

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons suivie l'impact de la température sur l'adsorption du BM sur la poudre à base de coquillage de moule.

La détermination des paramètres thermodynamiques tel que : ΔH° , ΔG° , ΔS° est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption.

Le tracé de la courbe $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de $(1/T)$ permet de déterminer ΔH (pente de la droite) et ΔS (ordonnée à l'origine). La figure 3.17 représente la courbe $\ln(q_e/C_e) = f(1/T)$ pour l'adsorption du BM par la poudre à base de coquillage. Les paramètres thermodynamiques de ce processus sont représentés sur le tableau 3.4. La valeur de l'enthalpie standard de l'adsorption du BM est positive ce qui confirme que le processus d'adsorption est endothermique. Il est admis que les énergies de liaison d'une adsorption physique sont en générale inférieures à 80 kJ mol^{-1} , alors que les énergies d'une liaison chimique sont de l'ordre de 80 à 420 kJ mol^{-1} . La valeur de l'entropie ΔS est positive synonyme d'une bonne affinité du BM vis-à-vis le moule à base de coquillage. Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG sont négatives. Une valeur de l'enthalpie libre négative signifie que le processus d'adsorption est spontané et favorable. Alors qu'une valeur positive de ΔG implique que le processus d'adsorption est moins favorisé et que les molécules de BM sont difficilement adsorbées. On remarque aussi une diminution de la valeur absolue de l'enthalpie libre de $-18.66 \text{ KJ.mole}^{-1}$ à $-19.83 \text{ KJ.mole}^{-1}$ avec l'augmentation de la température. D'autres travaux ont aussi révélé que l'adsorption des colorants cationiques sur les moule à base de coquillage est spontanée et endothermique [70].

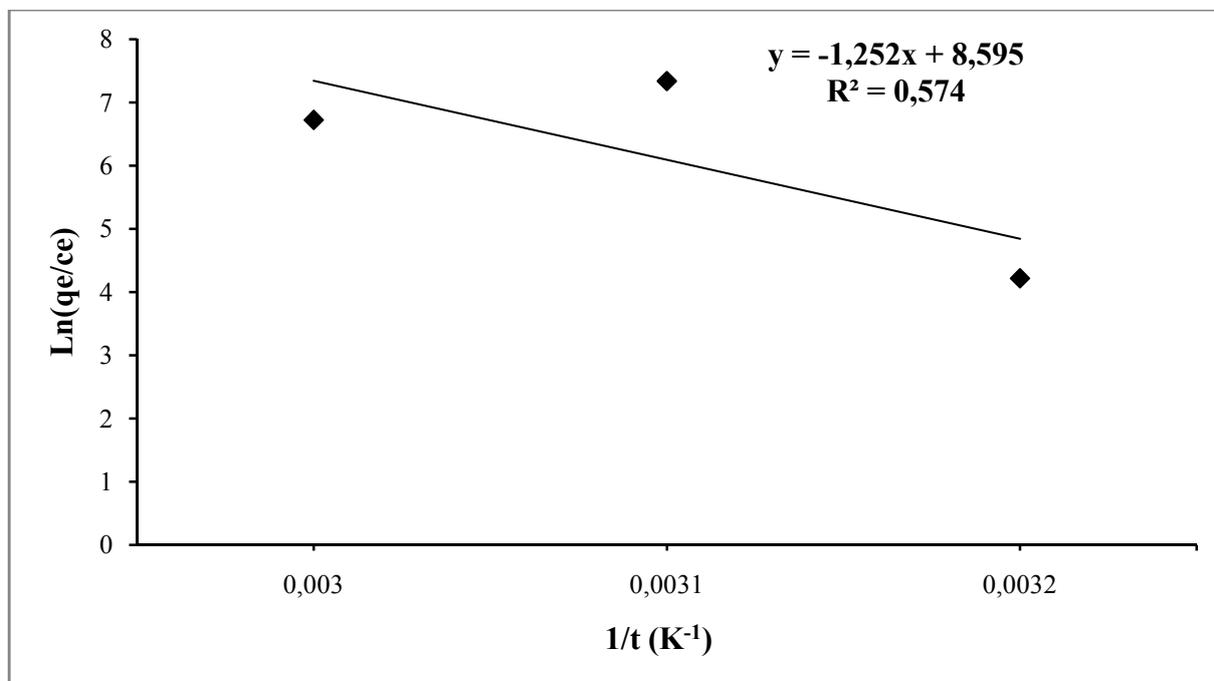


Figure 3.17 : Représente $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de $(1/T)$.

Tableau 3.5 : Représente les Paramètres thermodynamiques de processus d'adsorption de BM.

T (K)	ΔG° KJ.mole ⁻¹	ΔS° J. mole ⁻¹	ΔH° KJ.mole ⁻¹
308	-18,66	71.46	3.206
318	-19.26		
328	-19.87		

3.7. Application de l'adsorption de BM dans l'eau de mer naturelle

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la salinité et de chlorure de sodium (abondant dans l'eau de mer naturelle) sur l'adsorption. Pour cela, on a mis en contact quatre solutions de BM de concentration égale 200 mg.L⁻¹. Les solutions sont préparés dans différents solvants : l'eau de mer artificielle (35‰), l'eau distillé (0 ‰), solution saline de chlorure de sodium (concentration semblable à celle artificielle eau de mer (24.4‰)), l'eau de mer naturel (37‰). Le pH des solutions ajusté à la valeur de l'eau de mer naturel (8.2) par ajout de quelques gouttes de HCl et/ou NaOH.

Afin de quantifier les teneurs du bleu de méthylène (BM) et les quantités retenues par la poudre à base de coquillage de moule, nous présentons, les résultats d'obtention de la longueur d'onde maximale du BM par U.V visible.

Les figures 3.18, 3.19, 3.20 et 3.21, nous permettent d'identifier des bandes maximales de BM (633 nm, 647 nm, 648 nm, 630 nm) dans l'eau distillée, la solution saline de NaCl, l'eau de mer artificielle, l'eau de mer naturel, respectivement.

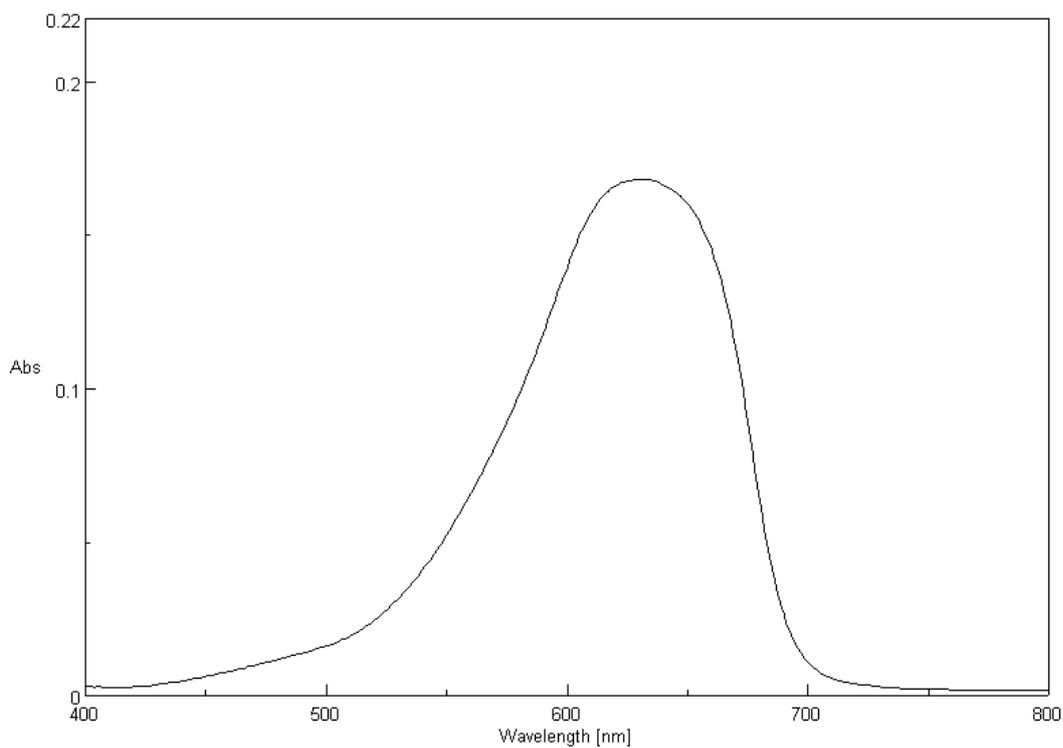


Figure 3.18 : Spectre U.V du BM dans l'eau distillé.

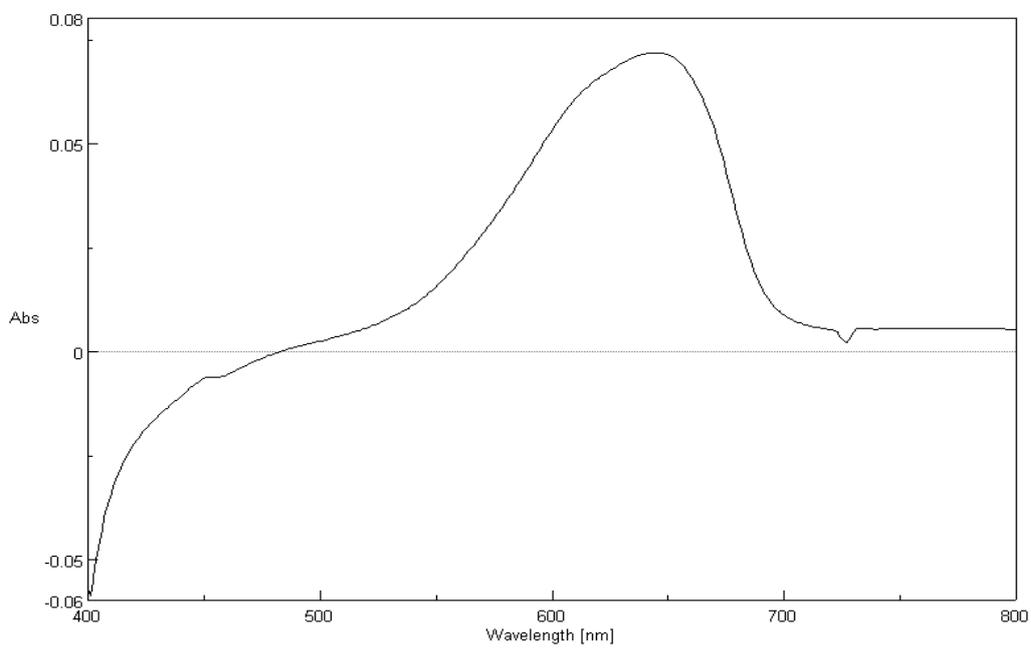


Figure 3.19 : Spectre U.V du BM dans la solution saline de chlorure de sodium.

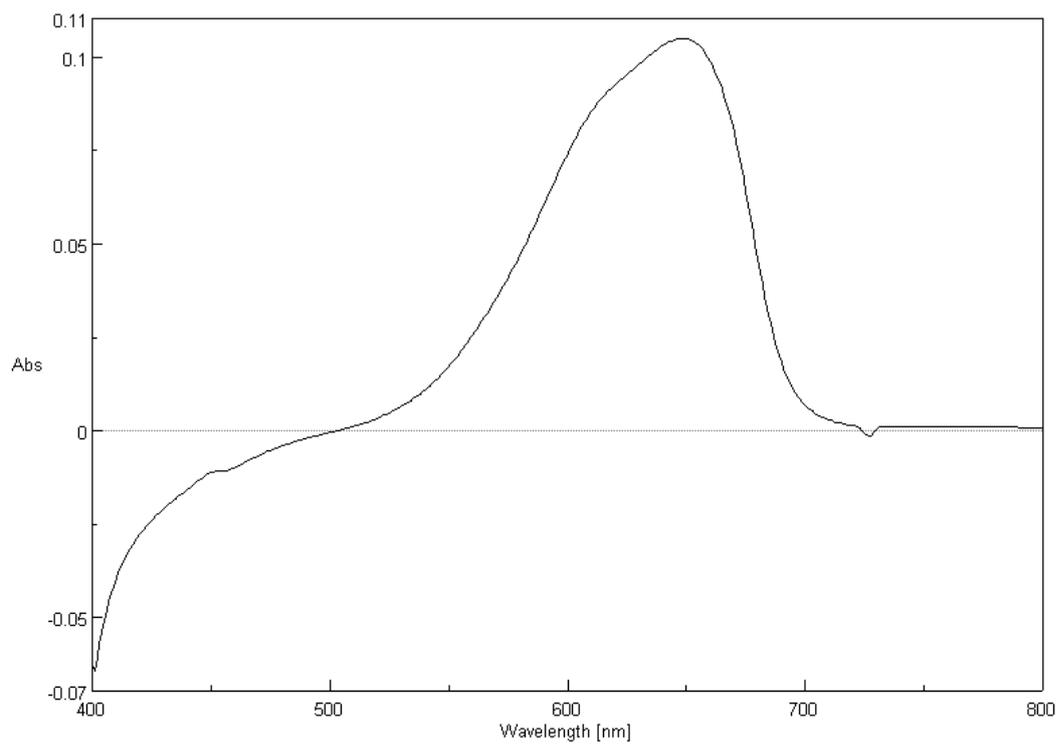


Figure 3.20: Spectre U.V du BM dans l'eau de mer artificielle.

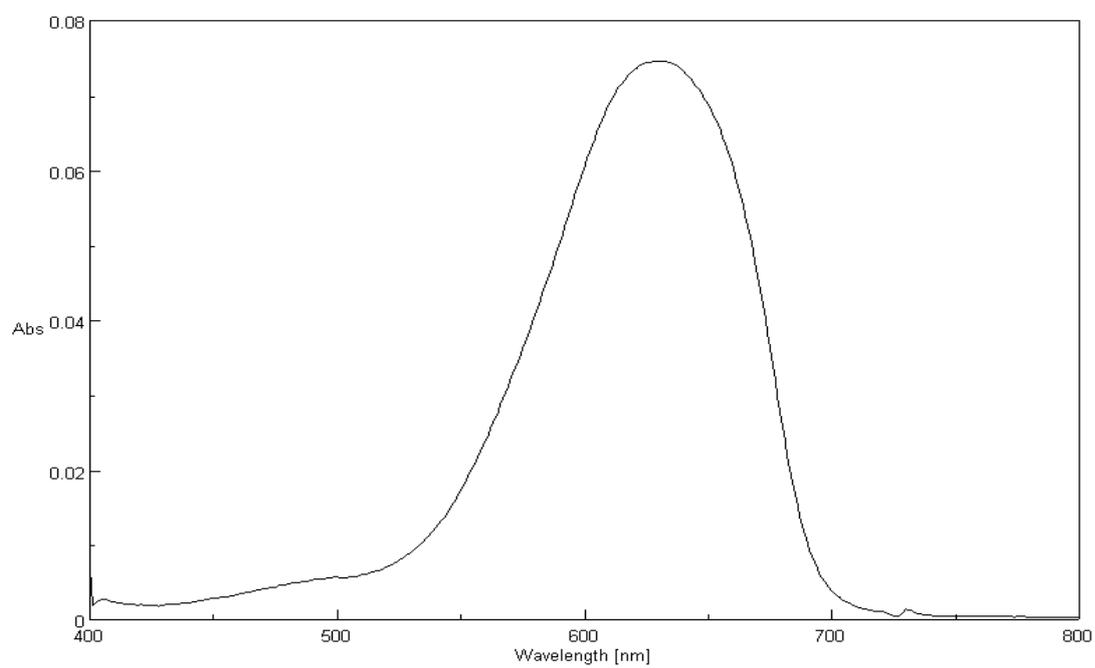


Figure 3.21: Spectre U.V du BM dans l'eau de mer naturel.

D'après la figure 3.22, nous observons que le rendement d'élimination de BM diminue de 96.71 % à 50 % en augmentant la salinité de milieu. Ces résultats peuvent être expliqués par la manière suivante :

- Dans le cas d'eau distillé nous avons un rendement d'élimination qui est le plus grand par rapport les autres milieux, qui égale à 96.71 % due à l'absence des éléments minéraux.
- Dans le cas de l'eau saline (NaCl) et l'eau de mer artificiel nous avons une diminution de rendement dans les limites de 82.5% et 80% respectivement, nous pouvons expliquer cette diminution par la présence des ions (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^{2-} , Na^+). Les ions chlorures ont un effet inhibiteur sur l'adsorption de ce colorant. L'inhibition de l'adsorption peut être due à la compétition des ions (anions et cations) avec le polluant.
- Dans le cas de l'eau de mer naturelle nous notons la continuation de la diminution de rendement d'élimination atteint la valeur de 50%, cette diminution est due à la forte présence des sels tels que (NaCl, KCl, MgSO_4 , NaHCO_3 ...etc) et donc présence des ions (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+etc). Nous expliquons comme suite :

De la même façon, les ions (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^{2-} , Na^+ , K^+ ...etc), peuvent être attribué à la compétition à l'adsorption (confirmée par la diminution de rendement d'adsorption de BM, observée sur la figure 3.21. Cette compétition à l'adsorption entraîne le blocage des sites actifs de l'adsorbant.

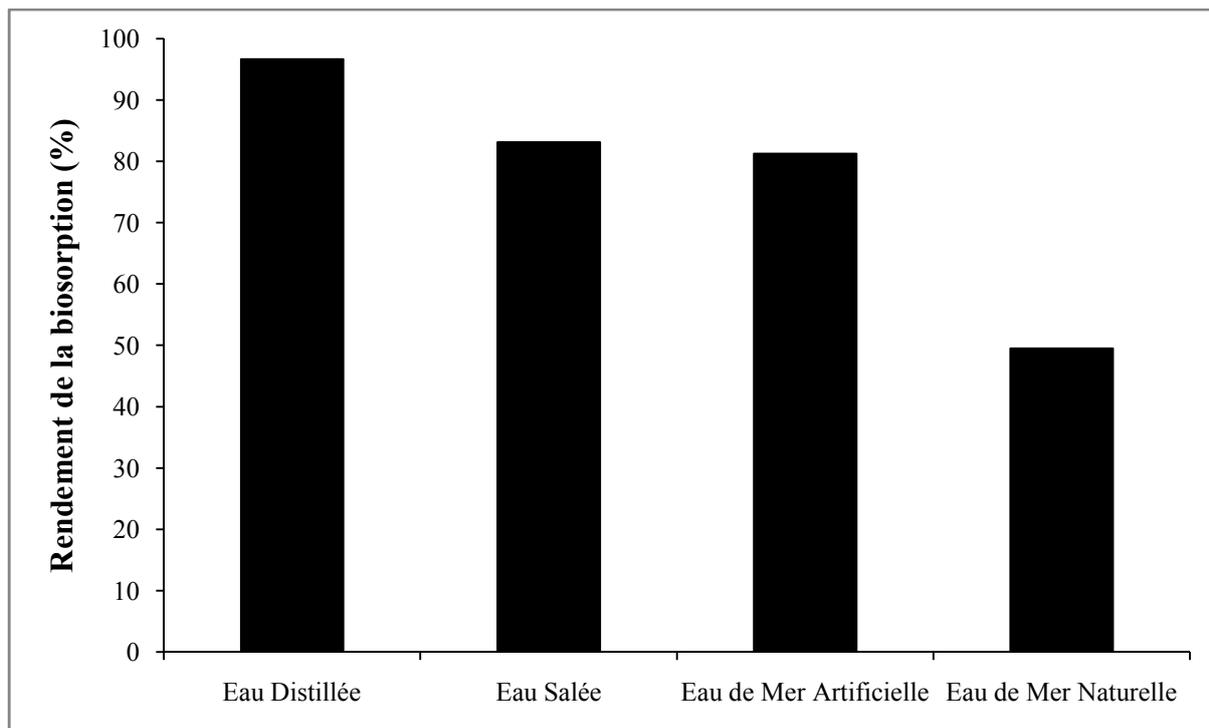


Figure 3.22 : Rendement d'élimination de BM dans chaque milieu.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité de l'adsorbant de la poudre à base de coquillage de moule pour épurer des solutions aqueuses contenant le colorant bleu de méthylène. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption : le temps de contact (1-24h), la concentration de l'adsorbant (5-120 mg), le pH (2-12), la concentration de polluant (100-600 mg.L⁻¹), l'agitation (200-600 Cps.min), la température (35-55°C) et la salinité (5-23.9 mg.L⁻¹). Après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les lois de Freundlich et Langmuir qui sont les plus utilisés.

3.2. Caractérisation des matériaux

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel que soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption, échange ou autres. Les analyses caractéristiques utilisées dans notre étude sont les suivants :

3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée afin de mettre en évidence les groupements fonctionnels potentiellement réactifs dans des mécanismes d'adsorption. La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. L'identification des différentes vibrations a été effectuée à partir des tables de références [68]. L'examen du spectre fait apparaître les bandes d'absorption suivantes.

- ❖ Une bande d'adsorption située vers 874.93 cm⁻¹ qui correspond aux vibrations de déformation des groupements C-H (groupement aromatique)
- ❖ Une large bande située entre 1607.79 cm⁻¹ et 1331.73 cm⁻¹ centré vers 1447.51 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence des groupements (C-O, C=C) ou des vibrations de déformation des groupements (C-H).
- ❖ Une petite bande observée entre 2573.91 cm⁻¹ et 2277.18 cm⁻¹ centrée vers 2515.08 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence des groupements (O-H) (acide carboxylique).

- ❖ Une bande intense située entre 3788 cm^{-1} et 3588 cm^{-1} centrée vers 3642.55 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des groupements (O-H) (alcool libre) et des groupements carbonatés.

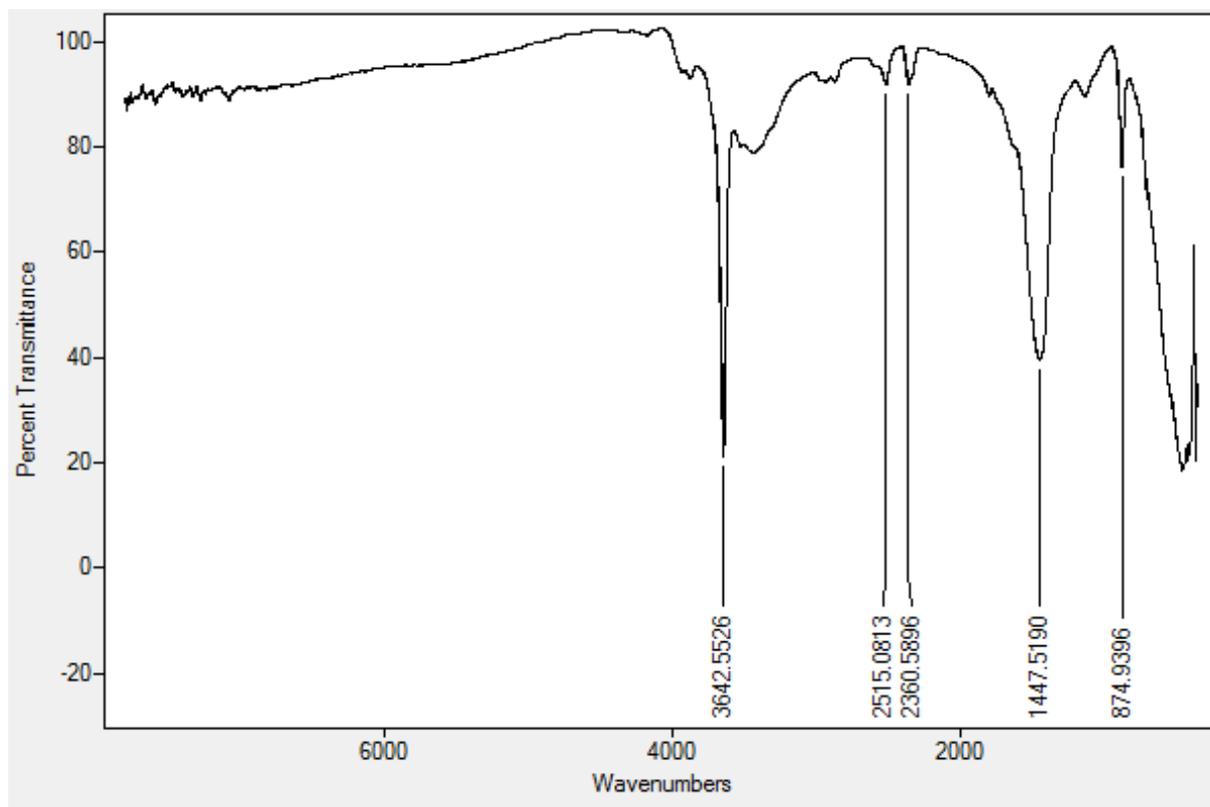


Figure 3.1 : Spectre FTIR de coquillage à base de moule.

3.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline. Elle est indispensable à l'identification des minéraux. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de diffractogramme exprimant l'intensité en fonction de l'angle θ .

- ❖ A la lumière des résultats présentés dans la figure ci-dessous nous constatons que les spectres obtenus présentent une série de pics de diffraction bien définis qui correspondent à des phases bien cristallisées, la poudre à base de coquillage de moule est majoritairement composé de calcaire et l'aragonite (CaCO_3) caractérisés par les pics situés aux angles suivants : $2\theta = 23.22^\circ, 29.56^\circ, 31.60^\circ, 36.14^\circ, 39.57^\circ, 43.33^\circ, 47.81^\circ$ [12].

- ❖ Et d'autres pics correspondent à l'hydroxyde de calcium portlandite (CaH_2O_2) caractérisés par les pics situés aux angles suivants : $2\theta = 18.20^\circ, 28.84^\circ, 34.26^\circ, 47.16^\circ, 50.96^\circ, 54.51^\circ$.

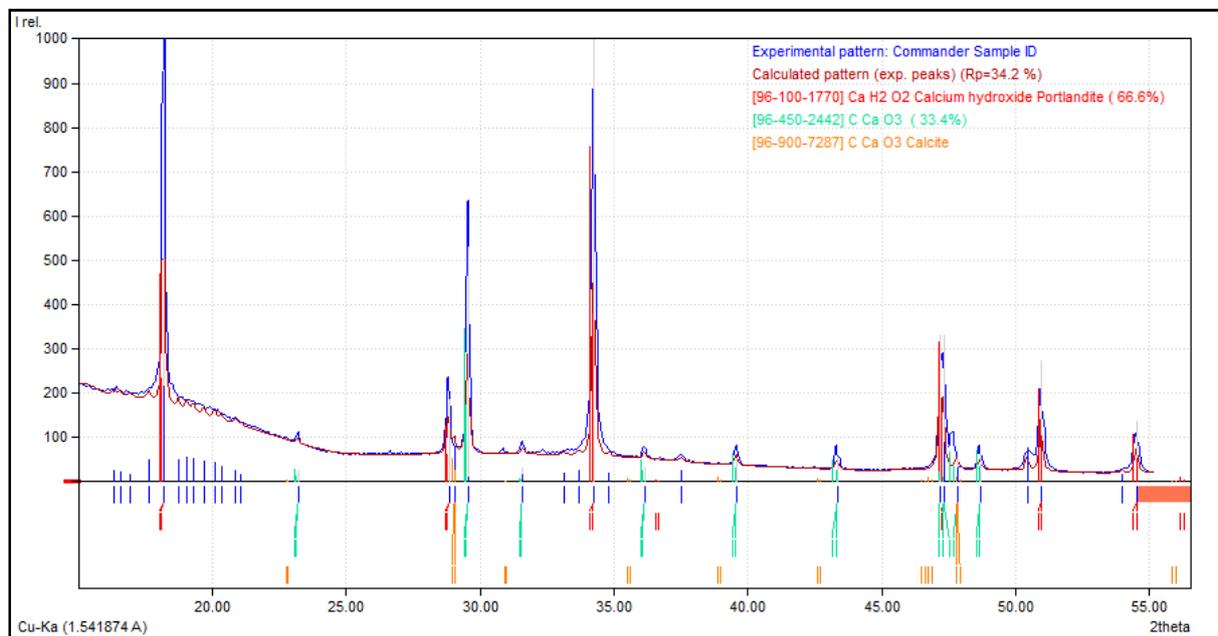


Figure 3.2 : Diffractogramme de la poudre de coquillage à base de moule.

3.2.3. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc})

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans lequel le solide existe avec un potentiel électrique neutre. La connaissance du pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique du support solide utilisé.

La figure suivante montre l'évolution de ΔpH en fonction du pH_i . Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où ΔpH est nulle ce qui représente le point de la charge nulle (pH_{pzc}).

L'examen de cette courbe indique clairement que le point d'intersection entre la courbe obtenue et l'axe des x correspond au pH_{pzc} de notre matériau. Il est de 8,5 ainsi pour des pH supérieurs au pH_{pzc} , la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs à 8,32 la surface est chargée positivement.

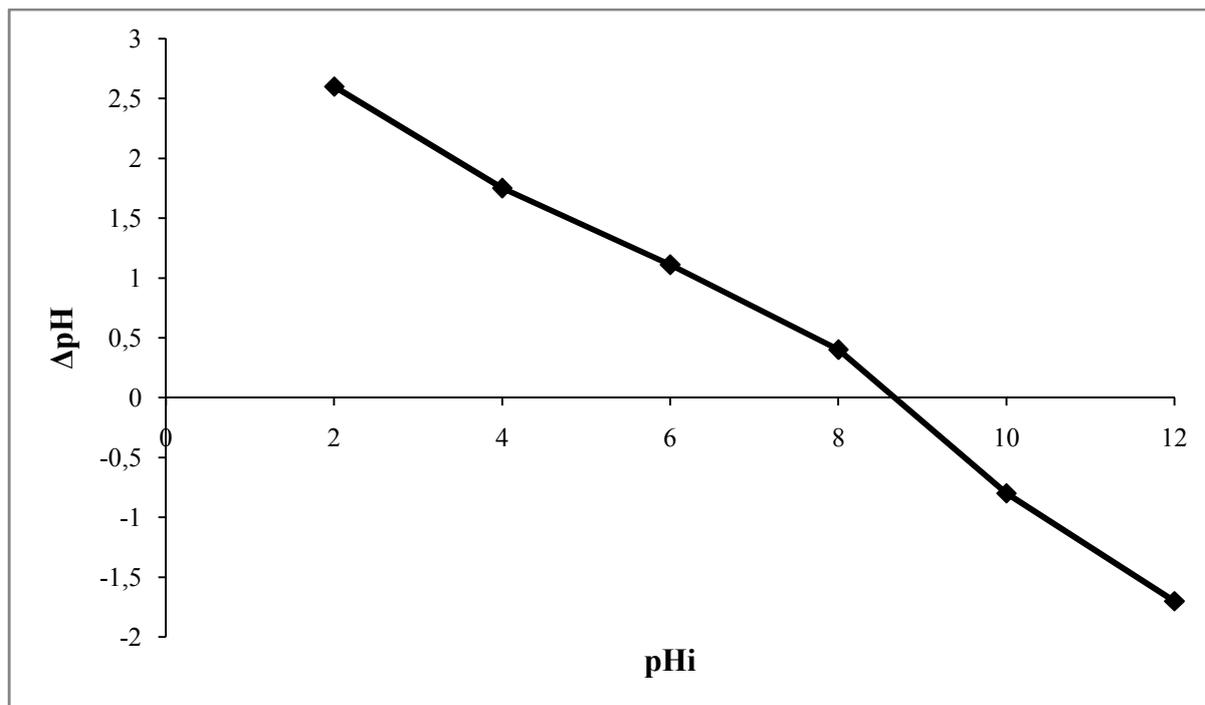


Figure 3.3 : Détermination du point de charge nulle de la poudre à base de coagillage de moule.

3.3. Résultats de l'analyse de colorant étudié et leur stabilité

Comme mentionné dans la partie précédente, l'analyse de colorant étudié BM a été réalisée par spectrophotométrie dans le visible.

La figure 3.4, nous permettent d'identifier de bande maximale de BM dans l'eau distillée. Le tableau 3.1 indique la longueur d'onde maximum (λ_{\max}) pour ce colorant.

Tableau 3.1 : Représente la valeur de λ_{\max} (nm) de BM.

Adsorbant	Bleu de Méthylène
λ_{\max} (nm)	633

Ainsi, les résultats de l'analyse de solution nous ont permis de tracer la courbe d'étalonnage représenté par la figure 3.5.

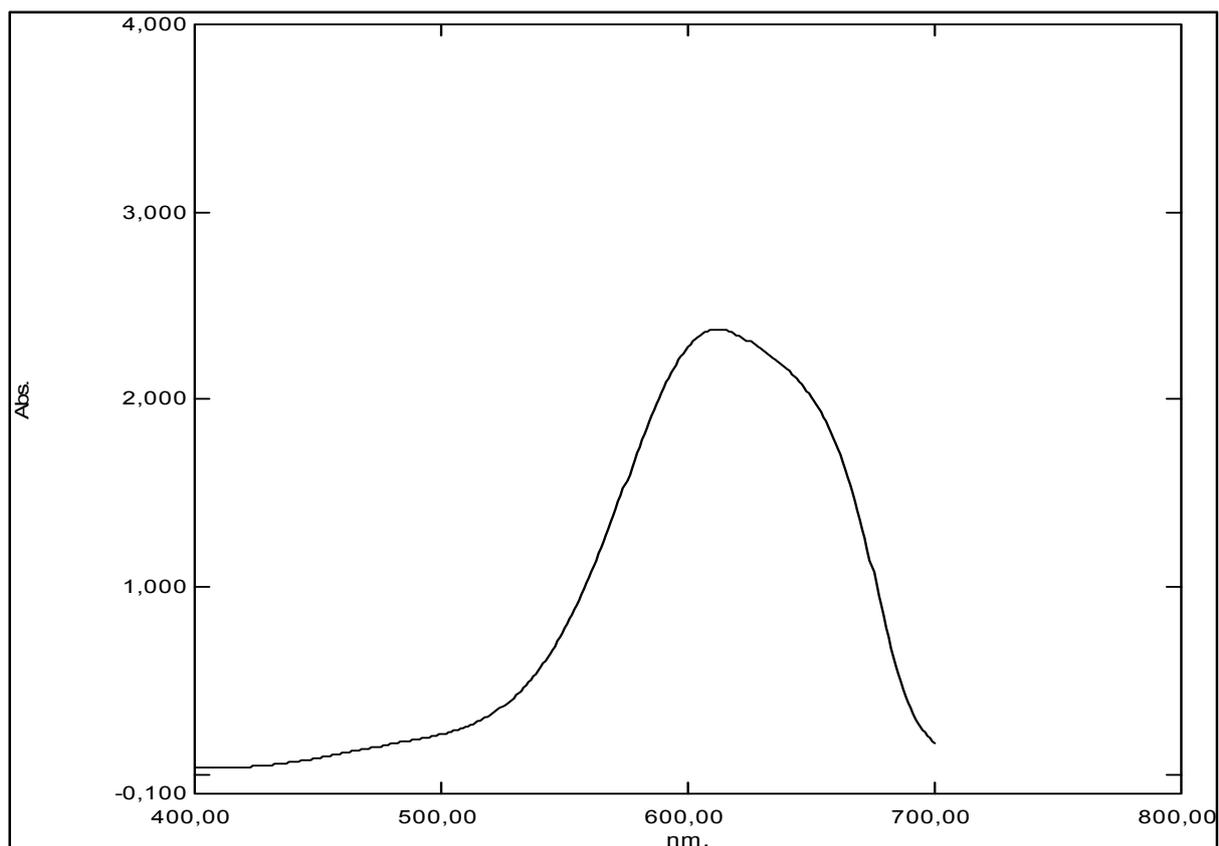


Figure 3.4 : Spectre visible du colorant bleu de méthylène étudié.

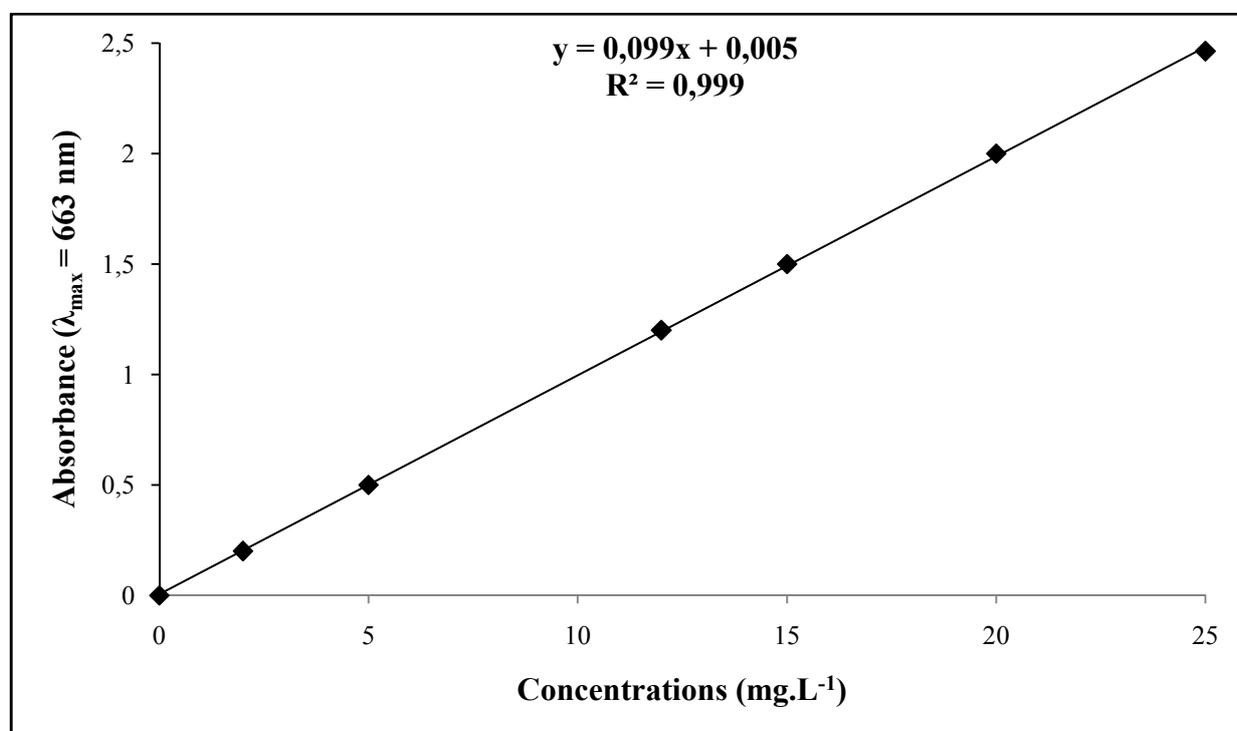


Figure 3.5 : Représente la courbe d'étalonnage de BM.

3.4. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre à base de coquillage

3.4.1. Cinétique d'adsorption

Des essais de cinétique d'adsorption ont été réalisés pour différents temps de contact (allant de 5 min à 24 h) afin de déterminer le temps nécessaire pour l'obtention de l'état de pseudo-équilibre de fixation de colorant sur un support, en utilisant la poudre à base de coquillage de moule.

Les résultats de la cinétique d'adsorption de micropolluant sont présentés dans la figure 3.6 donnant l'évolution de Q (mg.g^{-1}) en fonction du temps. Cette courbe montre globalement que la quantité adsorbée et le rendement augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un état de pseudo-équilibre (obtention de palie).

De façon générale, l'allure de cette courbe permet de mettre en évidence les deux zones suivantes :

- Une première zone rapide située entre 0 min et 60 min, la rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants au-delà d'un certain temps.
- Une deuxième zone lente située entre 1 et 24 h, se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce stade, nous pouvons considérer que le système est dans une phase de pseudo équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

L'étude de la cinétique indique que le temps de contact d'une heure est généralement suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre. Cette durée d'une heure de contact sera appliquée dans les différents tests d'adsorption ultérieurs.

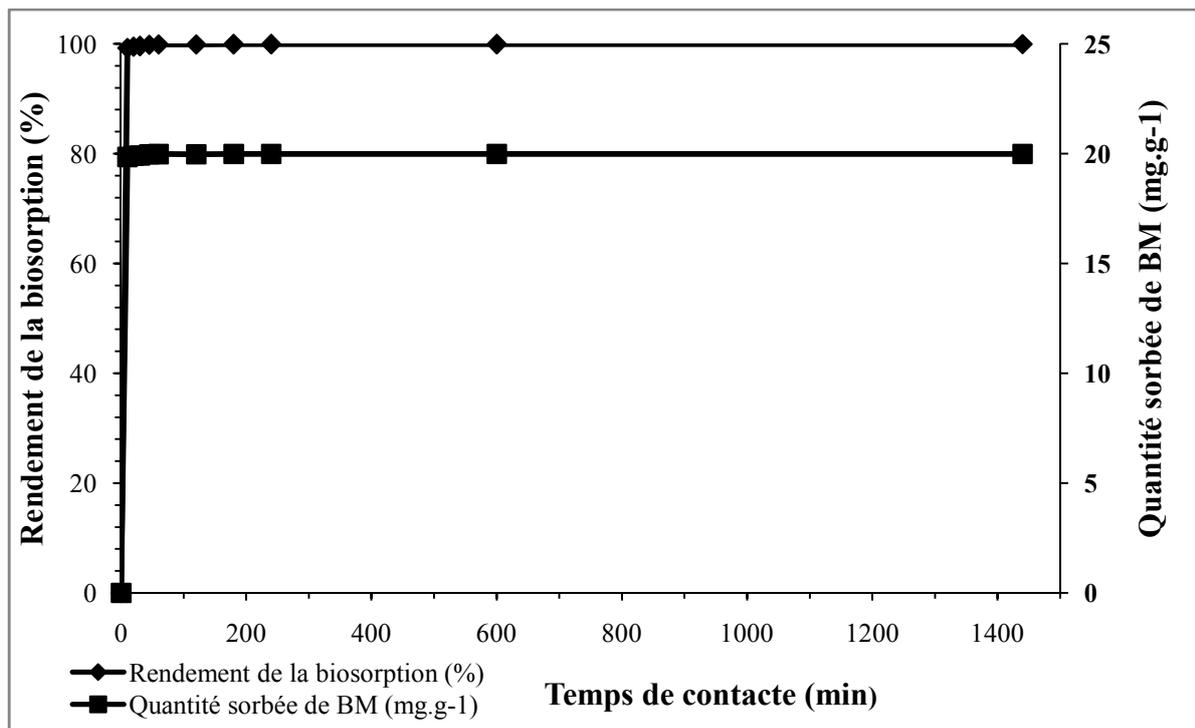


Figure 3.6 : Effet de temps sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g⁻¹) ($V_{\text{solution}} = 10 \text{ ml}$; $V_{\text{agitation}} = 400 \text{ tr.min}^{-1}$; temps [5min - 24h] ; $T = T_{\text{ambiante}}$, $\text{pH} = 5,80$; $m = 5 \text{ mg}$; $[\text{BM}] C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$).

3.4.2. Effet du pH

Pour étudier l'effet du pH de l'adsorbant sur l'adsorption de bleu de méthylène nous avons varié le pH du milieu dans la gamme de pH 2-12.

L'effet du pH de milieu sur la quantité adsorbée et le rendement d'adsorption de colorant sur le support de la poudre à base de coquillage de moule est représenté dans la figure 3.7.

La courbe obtenue montre de façon générale que le rendement d'adsorption et la quantité adsorbée de BM augmentent proportionnellement de façon significative avec l'augmentation de pH, puis nous avons une stabilisation et en fin une petite diminution. Nous expliquons ceci de la manière suivante : Aux $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ de fortes interactions électrostatiques pourraient avoir lieu entre les charges positives de colorant BM (colorant cationique) et les charges de surface négatives d'adsorbant. En raison de l'ionisation de groupes fonctionnels de la poudre de coquillage à base de moule. Au fur et à mesure que le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente en raison de la présence de groupes carbonate, ce qui peut nuire à la biosorption du colorant cationique. Dans ce cas, le

mécanisme de biosorption se produit en partie par échange d'ions *via* la libération de protons échangeables dans la couche intermédiaire et les surfaces planes basales et en partie par des interactions non coulombiennes entre un cation biosorbé et un site neutralisé [69].

On constate que la capacité d'adsorption augmente quand le pH varie de 2 à 6, elle est maximale à pH = 6, quand le pH augmente de 6 à 12, elle diminue.

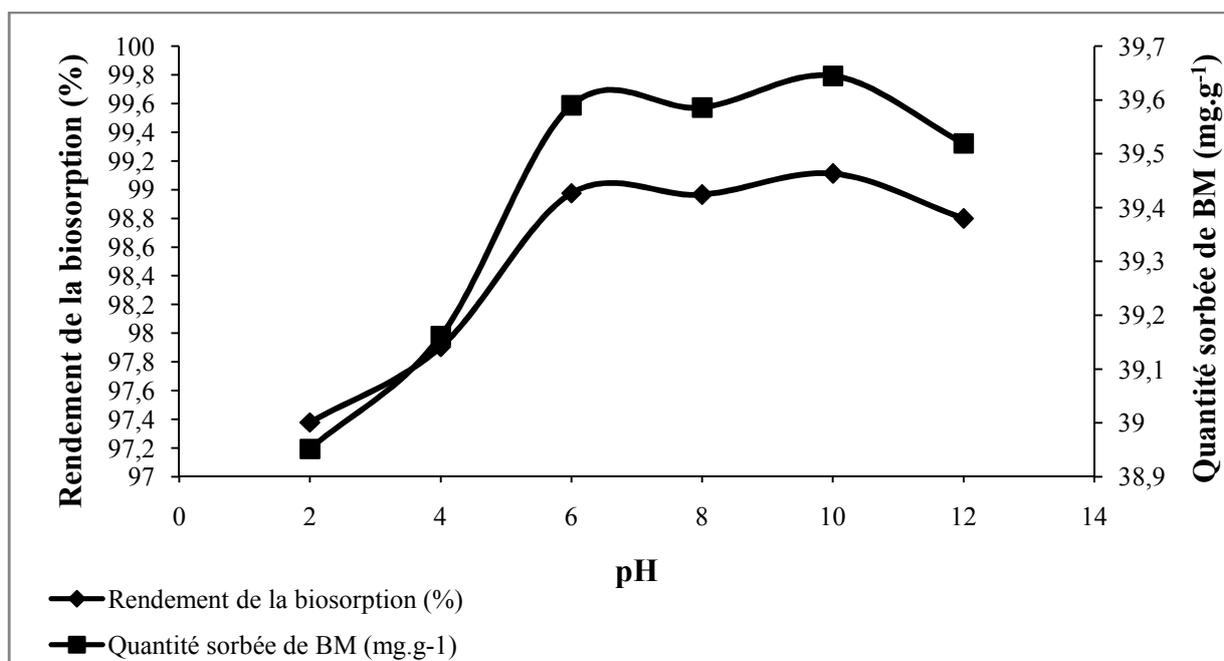


Figure 3.7 : Effet du pH sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g⁻¹) ($V_{\text{solution}}=10$ ml; $V_{\text{agitation}}=400$ tr.min⁻¹; $T = T_{\text{ambiante}}$, ; $m=5$ mg; pH= [2-12] ;[BM] $C_0=200$ mg.L⁻¹).

3.4.3. Effet de la masse

Pour examiner l'effet de la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du BM, on fait varier la quantité initiale de l'adsorbant de [5 jusqu'à 120 mg]. La courbe ci-dessous représente les résultats obtenus.

Les résultats de la figure 3.8 montrent que la quantité sorbée diminue jusqu'à atteindre une valeur de 2.25 mg.g⁻¹, cette diminution est accompagnée par une augmentation de rendement d'élimination, ce dernier est en augmentation progressive avec la dose de l'adsorbant.

Ainsi, le rendement d'élimination atteint sa valeur maximale de 98% avec une quantité sorbée de 43 mg.g⁻¹ pour une quantité de la poudre à base de coquillage de moule de 5 mg, puis qu'il se stabilise. La diminution de la quantité sorbée peut être expliquée par l'encombrement et la non-saturation des sites d'adsorption.

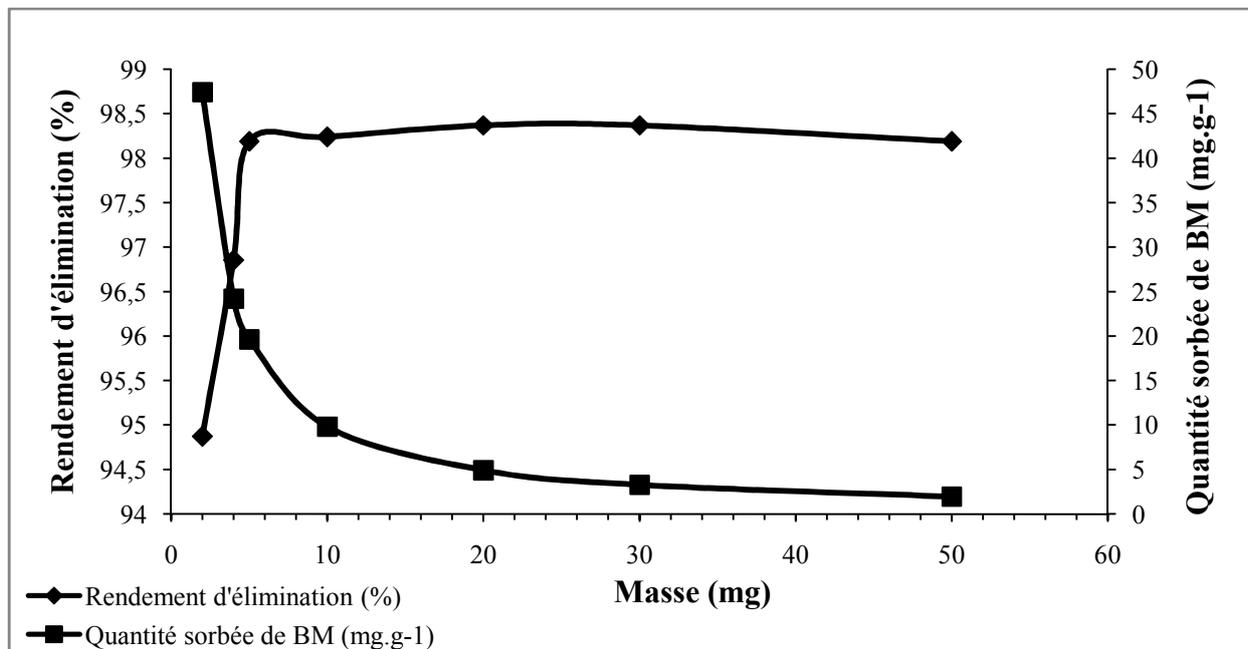


Figure 3.8 : Effet de masse sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g⁻¹) ($V_{\text{solution}}= 10 \text{ ml}$; $V_{\text{agitation}}= 400 \text{ tr.min}^{-1}$; $T = T_{\text{ambiante}}$, $\text{pH} = 5,80$; $m= [5-50 \text{ mg}]$; $[\text{BM}] C_0=200 \text{ mg.L}^{-1}$).

3.4.4. Effet de la concentration

Dans la présente étude nous avons travaillé avec les concentrations suivantes : (100, 200, 300, 400, 500, 600 mg.L⁻¹) et qui sont préparées par dilution à partir de la solution mère de bleu de méthylène. La courbe ci-dessous représente les résultats obtenus.

Selon la figure 3.9, nous constatons que la quantité sorbée du BM augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de ce dernier, parallèlement nous observons une augmentation sur le rendement d'élimination jusqu'à ce qu'il atteigne une concentration égale à 300 mg.L⁻¹ avec un taux égal à 99,7 %, puis nous obtenons presque un palier qui indique le début de saturation des sites d'adsorption.

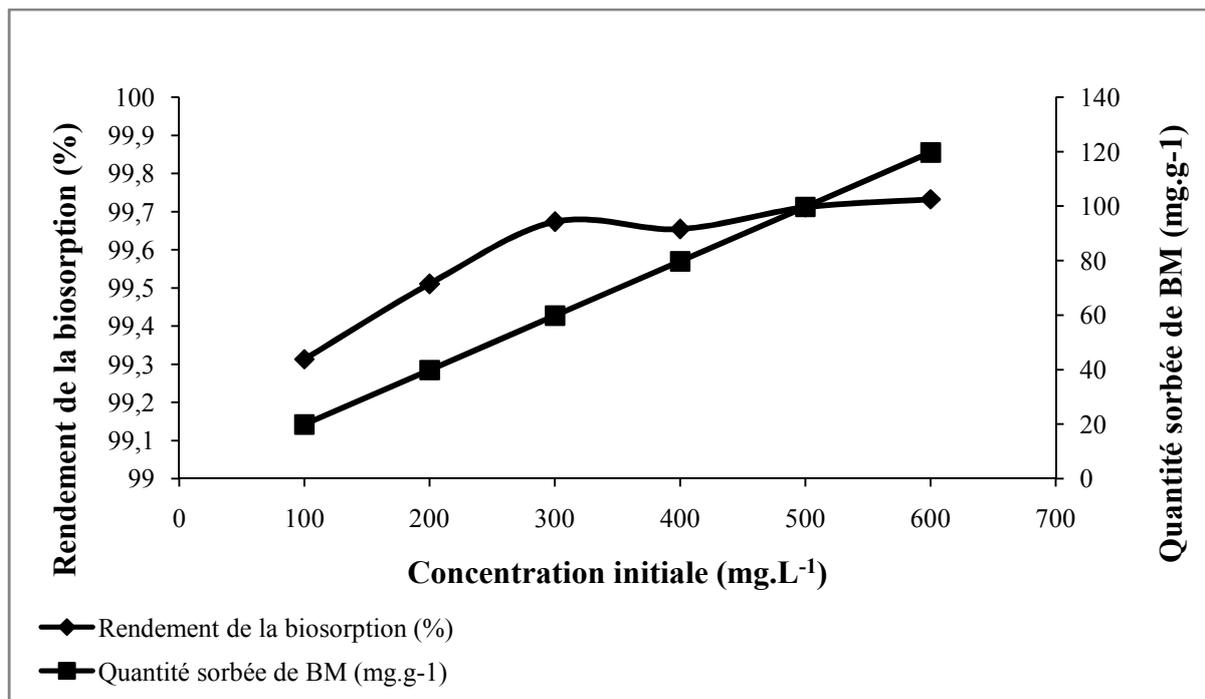


Figure 3.9: Effet du temps sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g⁻¹) ($V_{\text{solution}} = 10 \text{ ml}$, $V_{\text{agitation}} = 400 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, $\text{pH} = 5,80$, $m = 5 \text{ mg}$, $C_0 = [100-600 \text{ mg.L}^{-1}]$).

3.4.5. Effet de la température

Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en utilisant un bain marie, permettant le maintien de la température à la valeur désirée (308-328 K). Le temps de contact est de 60 min. La figure 3.10 représente les résultats obtenus.

Dans la gamme de températures étudiée (298-328K). Cette courbe montre clairement que le changement de température affecte légèrement l'efficacité de l'adsorption de ce colorant.

La courbe montre une augmentation de rendement d'élimination avec l'élévation de la température. Ceci montre que le processus d'adsorption de colorant se fait avec des réactions spontanées et favorables ce qui montre que les réactions sont endothermiques.

Nous remarquons aussi d'après la courbe illustrée sur la figure que la quantité sorbée croît avec l'augmentation de la température puis nous obtenons presque un palier qui indique le début de saturation des sites d'adsorption. Aussi, la quantité retenue à l'équilibre égale à

39.88 mg.g^{-1} avec une température de 308 K, le maximum de quantité sorbée est obtenue pour la température de 328 K avec un max de 39.89 mg.g^{-1} .

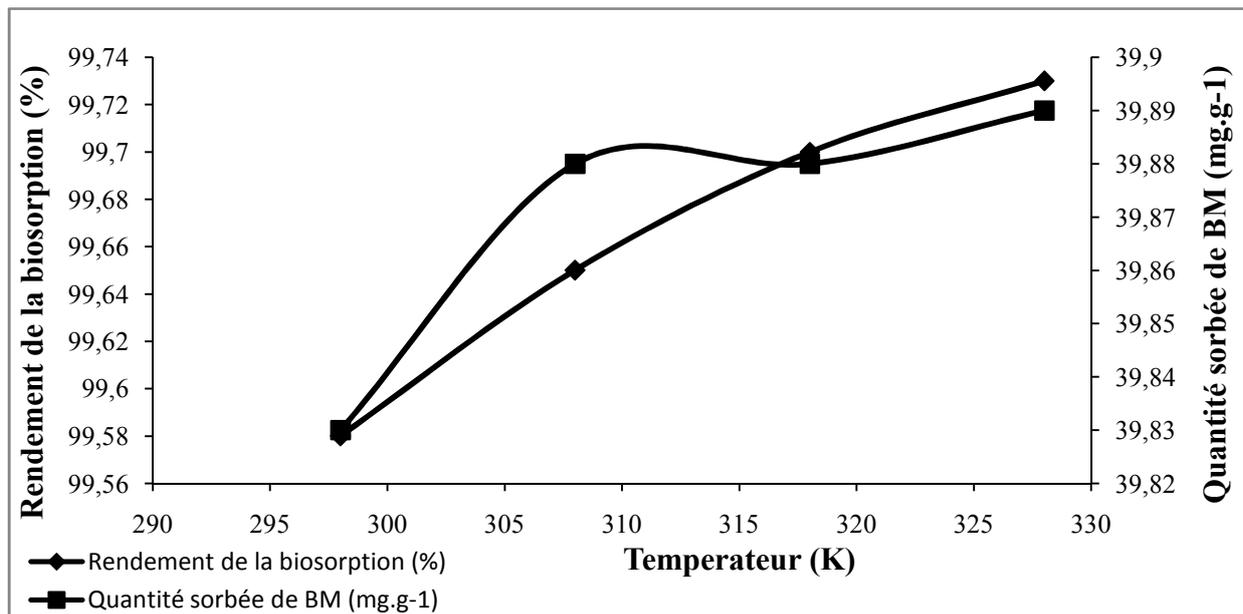


Figure 3.10 : Effet de température sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg.g^{-1}) ($V_{\text{solution}} = 10 \text{ ml}$, $V_{\text{agitation}} = 400 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = [298-328 \text{ K}]$, $\text{pH} = 5,80$, $m = 5 \text{ mg}$, $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$).

3.4.6. Effet de diamètre

La taille de la particule est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour les différentes granulométries de la poudre. Nous avons varié la taille de l'adsorbant (diamètre) comme suite : [< 53 , $53-75$, $75-100$, $100-200$, $200-300$, $300-400$, $400-650$, $> \text{à } 800 \mu\text{m}$].

Les résultats sont donnés sous forme de courbe exprimant le rendement d'élimination et la quantité sorbée en fonction de diamètre de l'adsorbant.

La figure 3.11 montre la variation de la quantité sorbée et le rendement d'élimination de BM en fonction du diamètre de l'adsorbant. Analysant la figure, on constate une diminution de la quantité sorbée et le rendement d'élimination du BM lorsque le diamètre augmente. Le taux d'élimination et la quantité sorbée atteignent ses maximums au-delà d'une valeur de diamètre $< 53 \mu\text{m}$ avec une valeur de 93% et 18.5 mg.g^{-1} respectivement.

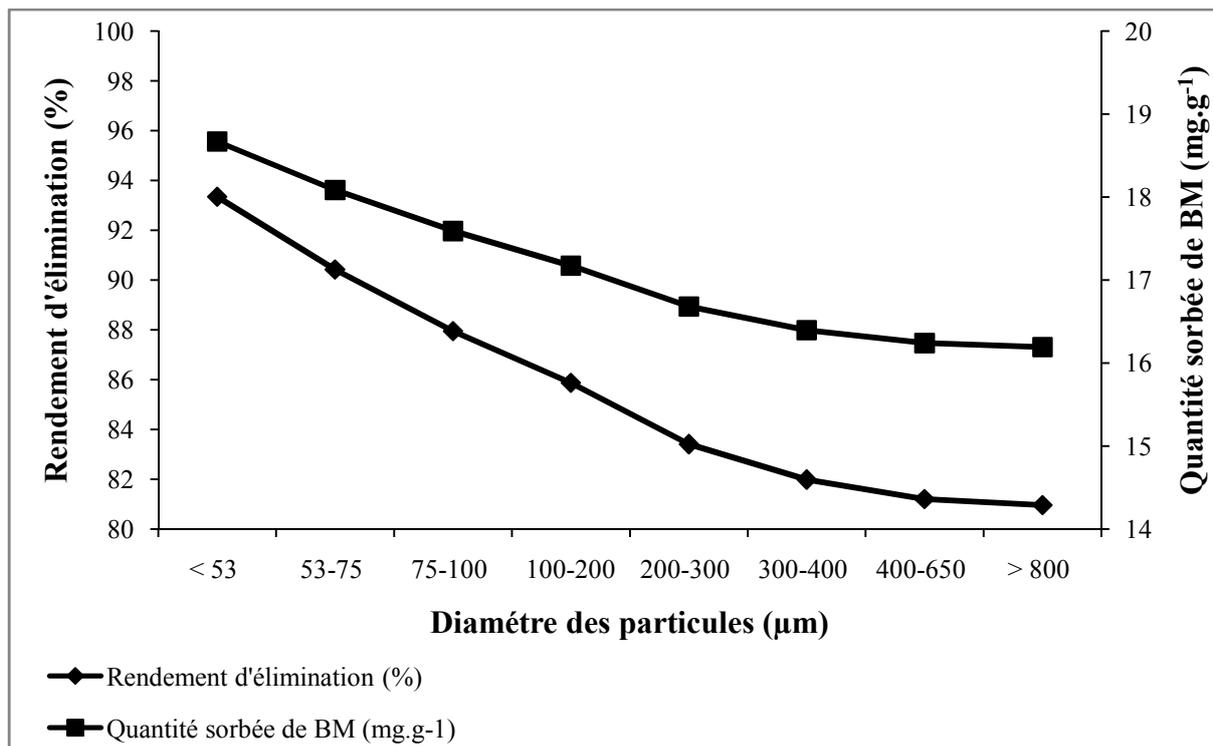


Figure 3.11: Effet du diamètre sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g⁻¹) ($V_{\text{solution}}= 10 \text{ ml}$; $V_{\text{agitation}}= 400 \text{ tr.min}^{-1}$; $T = T_{\text{ambiante}}$, $\text{pH} = 5,80$; $m= 5 \text{ mg}$; $C_0=200\text{mg.L}^{-1}$ diamètre [$<53 - > \text{à } 800 \text{ }\mu\text{m}$]).

3.4.7. Effet de vitesse d'agitation

Dans ce paramètre nous avons varié la vitesse de l'agitation [200, 400, 600 Cps.min⁻¹]. Les résultats ont été donnés sous forme de courbe exprimant la quantité sorbée et le rendement d'élimination en fonction de vitesse d'agitation.

Selon la figure 3.12, nous constatons que le rendement d'élimination du BM augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation avec un max égale à 99.8%, ainsi nous remarquons que la quantité sorbée augmente jusqu'à une valeur de vitesse d'agitation qui égale à 400 Cps.min⁻¹ avec une quantité sorbée de 100 mg.g⁻¹, puis nous obtenons presque un palier qui indique le début de saturation des sites d'adsorption.

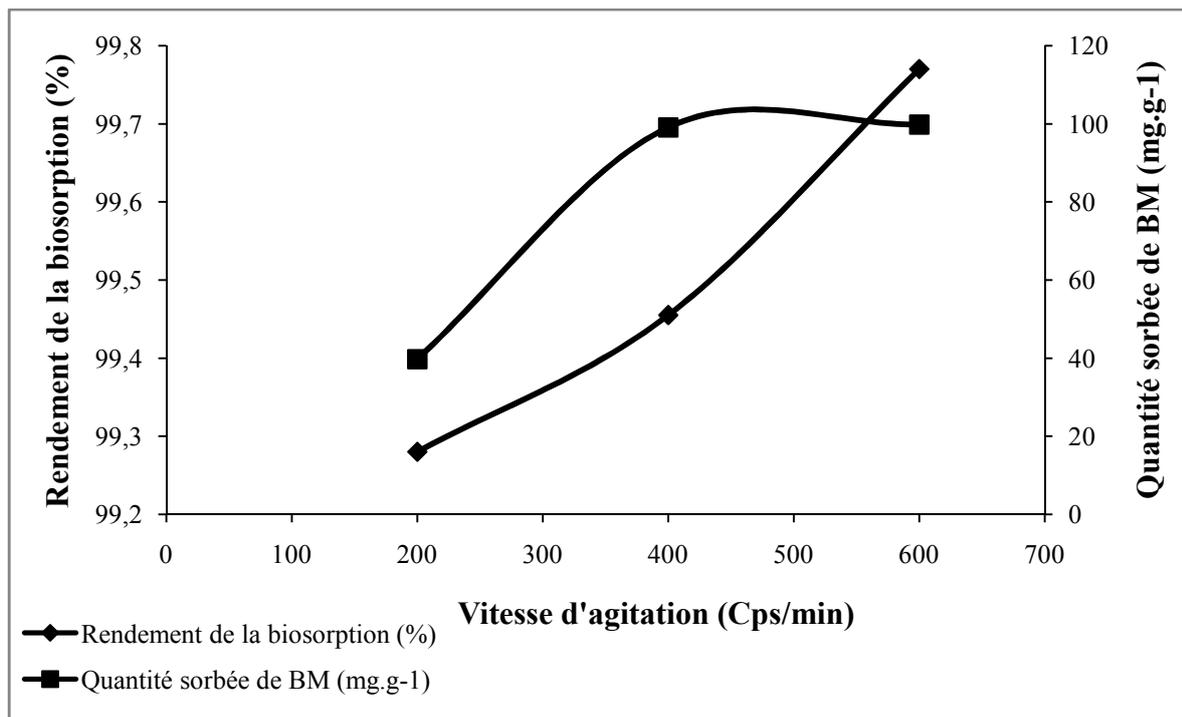


Figure 3.12 : Effet d'agitation sur la biosorption (%) et la quantité sorbée de BM (mg .g⁻¹) ($V_{\text{solution}} = 10 \text{ ml}$, $V_{\text{agitation}} [200 - 600 \text{ Cps.min}^{-1}]$, $T = T_{\text{ambiante}}$, $\text{pH} = 5,80$, $m = 5 \text{ mg}$, $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$).

3.4.8. Effet des ions de chlorure de sodium

La salinité est un paramètre qui influe sur le phénomène d'adsorption et pour connaître l'effet de la concentration de sel (NaCl) sur le rendement d'élimination et la quantité sorbée de BM par la poudre à base de coquillage nous avons travaillé avec les concentrations suivantes : (5, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 23.9 mg.L⁻¹).

Les résultats ont été donnés sous forme de tableau exprimant la quantité sorbée et le rendement d'élimination de BM en fonction de salinité.

Analysant le tableau 3.2, nous observons que l'ajout de NaCl [5 - 23.9 mg.L⁻¹] a conduit à la diminution de l'adsorption de colorant BM, le rendement d'élimination du BM diminue avec l'augmentation de la concentration de sel avec un minimum égale à 95.09%, ainsi nous remarquons que la quantité sorbée augmente parallèlement en augmentant la concentration de sel jusqu'à une valeur égale à 18 mg.L⁻¹ avec une quantité sorbée de 39.56 mg.g⁻¹, ces résultats peut être expliqué par :

- Les ions chlorures et les cations de sodium ont un effet inhibiteur sur l'adsorption de ce colorant. L'augmentation de la concentration en sels engendre une augmentation de cet effet inhibiteur, l'inhibition de l'adsorption peut être due à la compétition des ions Cl^- avec le polluant pour réagir avec les radicaux générés. En fait, il a été rapporté que les ions chlorures piègent les espèces radicalaires oxydantes.

Tableau 3.2 : la quantité sorbée et le rendement d'élimination de BM en fonction de la salinité.

Concentration de sel (NaCl) (mg.L^{-1})	Q (mg.g^{-1})	R(%)
0	37,55	99.03
5	38,03	98.90
10	38,81	98.30
12	39,04	98.29
14	39,17	98.17
16	39,02	97.94
18	39,32	97.61
20	39,56	97.56
22	39,27	97.03
23.9	39,31	95.09

3.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

3.5.1. Modèle pseudo-premier et deuxième ordre

Les données cinétiques expérimentales d'adsorption ont été analysées en utilisant le modèle pseudo-premier ordre et deuxième ordre décrit par les équations 1 et 2 (Chapitre 1).

3.5.1.1 Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du BM est donné dans les figures 3.13 et 3.14. Aussi, le tableau 3.3 représente les valeurs de K, R, $Q_{\text{théo}}$, Q_{exp} de chaque ordre.

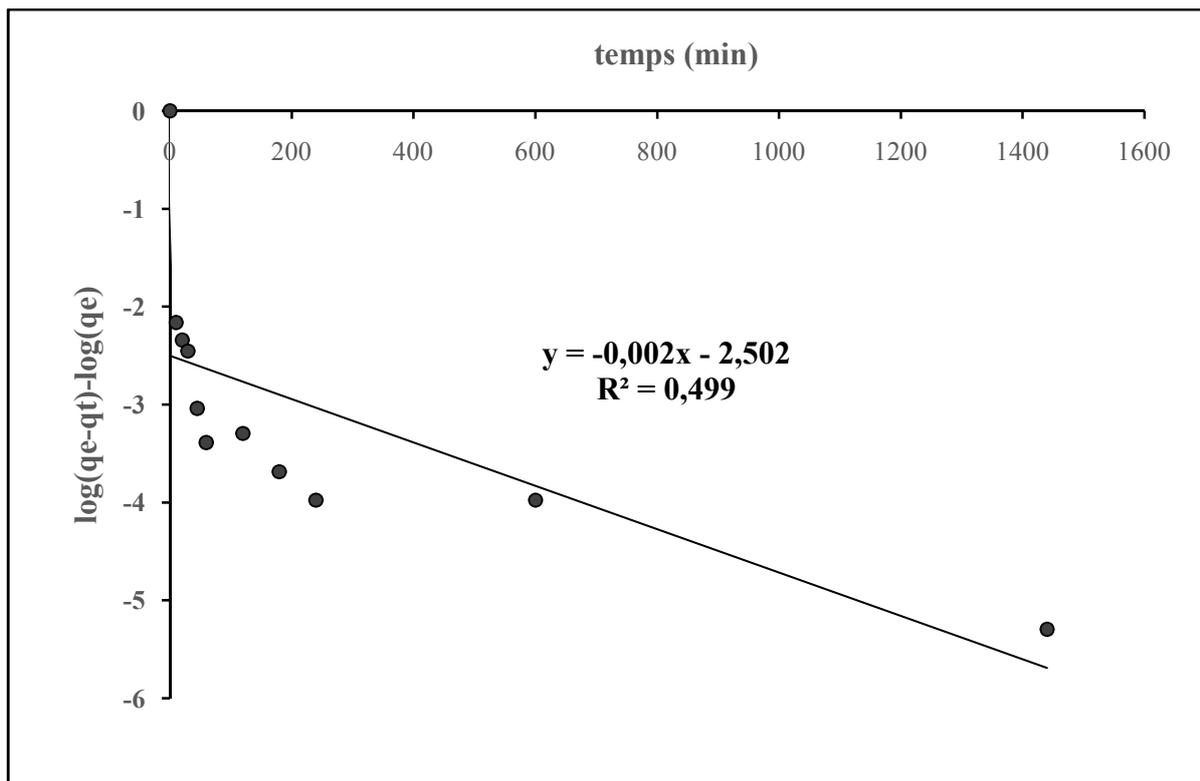


Figure 3.13 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du BM.

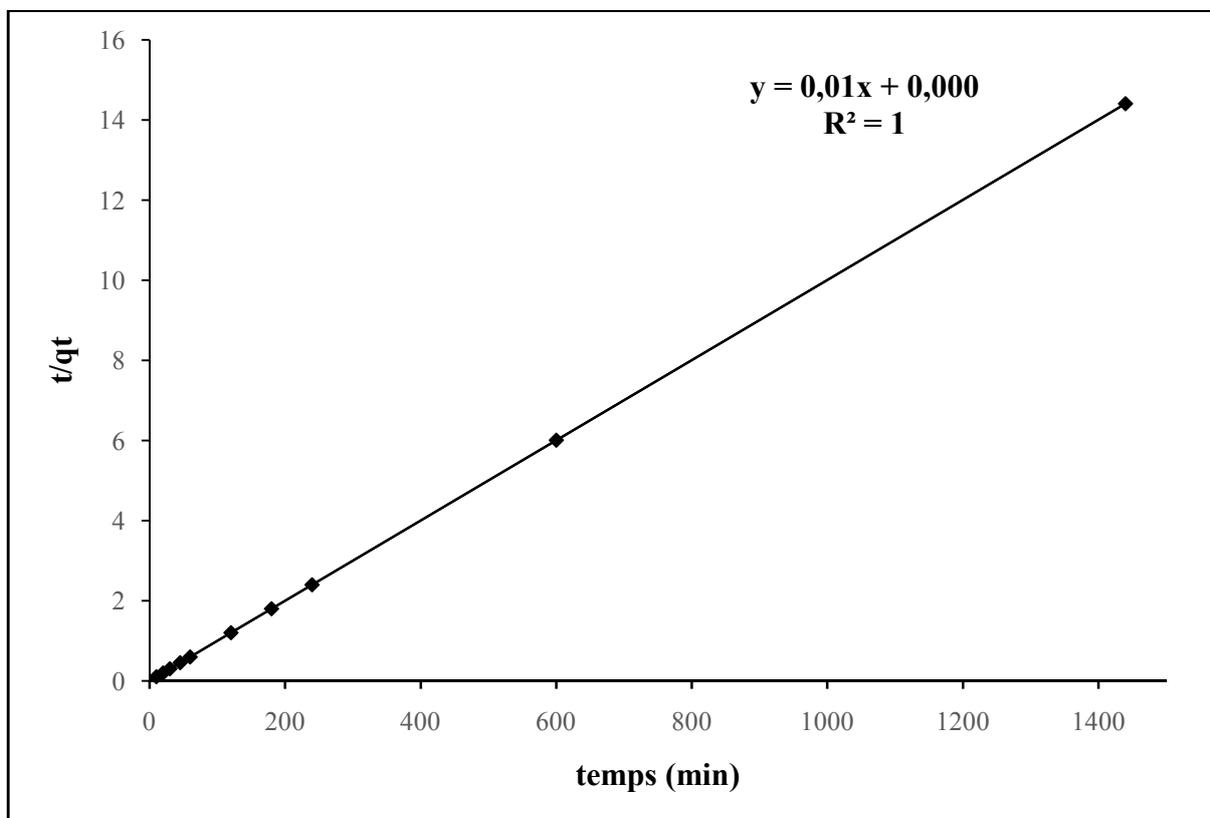


Figure 3.14 : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du BM.

Tableau 3.3 : Représente les valeurs de K, R, $Q_{théo}$, Q_{exp} de chaque ordre.

Support adsorbant	pseudo premier ordre				pseudo second ordre			
	R^2	K_1 (min^{-1})	$Q_e \text{ théo}$ (mg.g^{-1})	Q_{exp} (mg.g^{-1})	R^2	K_2 (min^{-1})	$Q_e \text{ théo}$ (mg.g^{-1})	Q_{exp} (mg.g^{-1})
Adsorbant base de coquillage	0.499	0.00507	99.88	99.95	1	0.166	99.58	99.96

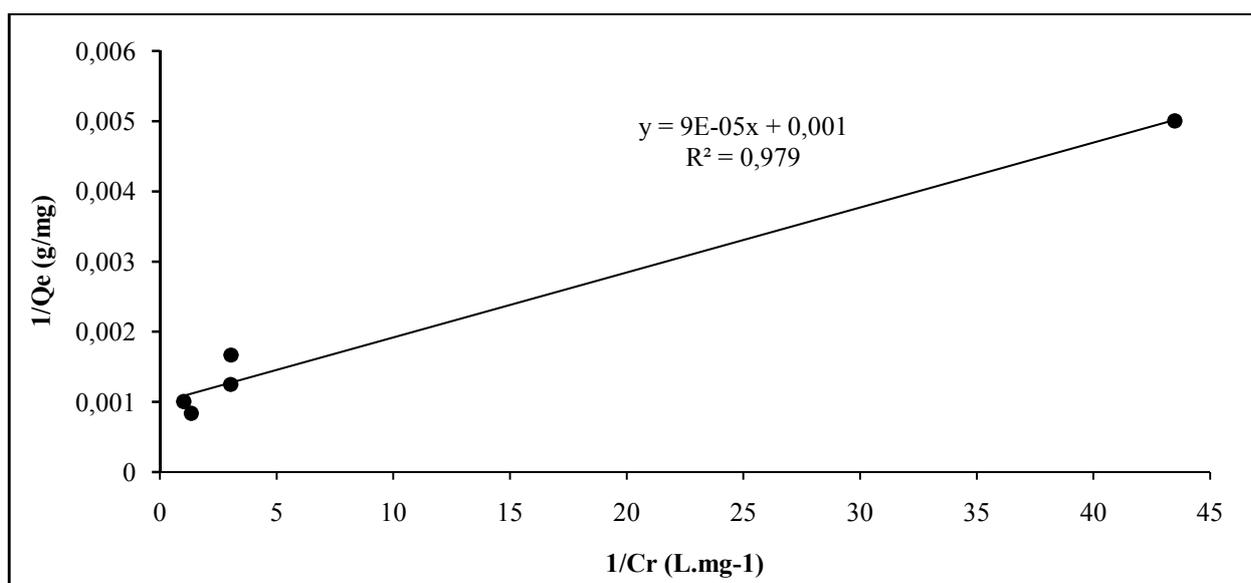
- D'après le tableau, la valeur de coefficient de corrélation du modèle pseudo-second ordre est supérieure à 0.99.
- De ce fait, ce modèle se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux pour l'adsorption du BM sur la poudre à base de coquillage de moule.

3.5.2. Modélisation des isothermes

La modélisation des isothermes d'adsorption a été réalisée en appliquant le modèle de Freundlich et celui de Langmuir.

3.5.2.1. Modèle de Langmuir

La figure 3.15 représente la modélisation linéaire par le modèle de Langmuir.

**Figure 3.15** : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir.

3.5.2.2. Modèle de Freundlich

La figure 3.16 représente la modélisation linéaire par le modèle de Freundlich.

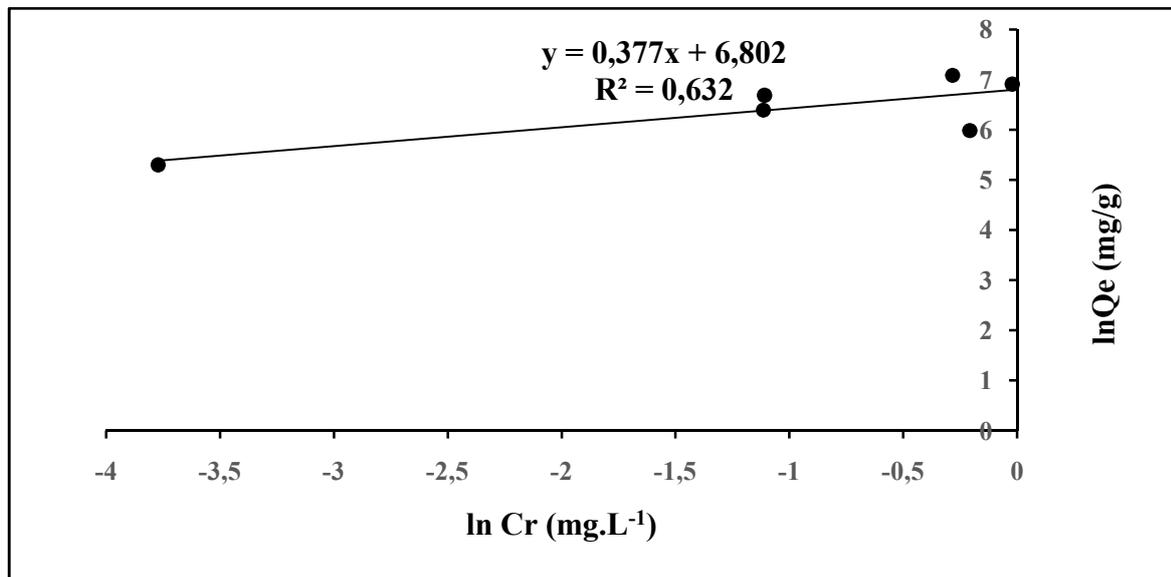


Figure 3.16 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich..

Le tableau 3.4 représente les paramètres de Langmuir et de Freundlich.

Tableau 3.4 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich.

Modèle Langmuir			Modèle Freundlich		
q_m (mg/g)	b (l/mg)	R^2	k_f	n	R^2
1000	11.11	0.979	899.734	2.652	0.632

Pour déterminer le mode d'adsorption (Langmuir ou Freundlich) du BM, nous avons comparé les coefficients de corrélation des droites obtenues à partir des équations linéaires correspondantes. Le coefficient le plus proche de 1 indique que la droite passe par un plus grand nombre de points expérimentaux et par conséquent l'adsorption est supposée convenir au modèle étudié.

Donc l'isotherme de Langmuir semble être la plus adaptée à la modélisation du phénomène d'adsorption du BM par la poudre à base de coquillage de moule.

3.6. Etude thermodynamique

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons suivie l'impact de la température sur l'adsorption du BM sur la poudre à base de coquillage de moule.

La détermination des paramètres thermodynamiques tel que : ΔH° , ΔG° , ΔS° est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption.

Le tracé de la courbe $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de $(1/T)$ permet de déterminer ΔH (pente de la droite) et ΔS (ordonnée à l'origine). La figure 3.17 représente la courbe $\ln(q_e/C_e) = f(1/T)$ pour l'adsorption du BM par la poudre à base de coquillage. Les paramètres thermodynamiques de ce processus sont représentés sur le tableau 3.4. La valeur de l'enthalpie standard de l'adsorption du BM est positive ce qui confirme que le processus d'adsorption est endothermique. Il est admis que les énergies de liaison d'une adsorption physique sont en générale inférieures à 80 kJ mol^{-1} , alors que les énergies d'une liaison chimique sont de l'ordre de 80 à 420 kJ mol^{-1} . La valeur de l'entropie ΔS est positive synonyme d'une bonne affinité du BM vis-à-vis le moule à base de coquillage. Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG sont négatives. Une valeur de l'enthalpie libre négative signifie que le processus d'adsorption est spontané et favorable. Alors qu'une valeur positive de ΔG implique que le processus d'adsorption est moins favorisé et que les molécules de BM sont difficilement adsorbées. On remarque aussi une diminution de la valeur absolue de l'enthalpie libre de $-18.66 \text{ KJ.mole}^{-1}$ à $-19.83 \text{ KJ.mole}^{-1}$ avec l'augmentation de la température. D'autres travaux ont aussi révélé que l'adsorption des colorants cationiques sur les moule à base de coquillage est spontanée et endothermique [70].

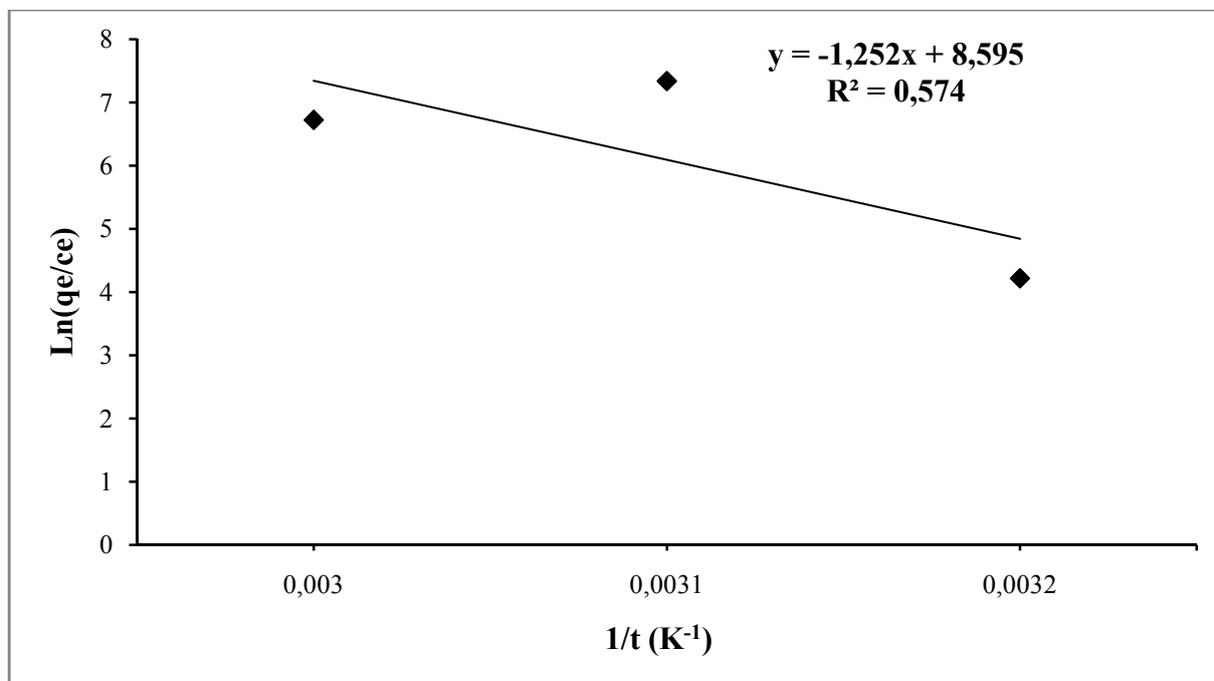


Figure 3.17 : Représente $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de $(1/T)$.

Tableau 3.5 : Représente les Paramètres thermodynamiques de processus d'adsorption de BM.

T (K)	ΔG° KJ.mole ⁻¹	ΔS° J. mole ⁻¹	ΔH° KJ.mole ⁻¹
308	-18,66	71.46	3.206
318	-19.26		
328	-19.87		

3.7. Application de l'adsorption de BM dans l'eau de mer naturelle

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la salinité et de chlorure de sodium (abondant dans l'eau de mer naturelle) sur l'adsorption. Pour cela, on a mis en contact quatre solutions de BM de concentration égale 200 mg.L⁻¹. Les solutions sont préparés dans différents solvants : l'eau de mer artificielle (35‰), l'eau distillé (0 ‰), solution saline de chlorure de sodium (concentration semblable à celle artificielle eau de mer (24.4‰)), l'eau de mer naturel (37‰). Le pH des solutions ajusté à la valeur de l'eau de mer naturel (8.2) par ajout de quelques gouttes de HCl et/ou NaOH.

Afin de quantifier les teneurs du bleu de méthylène (BM) et les quantités retenues par la poudre à base de coquillage de moule, nous présentons, les résultats d'obtention de la longueur d'onde maximale du BM par U.V visible.

Les figures 3.18, 3.19, 3.20 et 3.21, nous permettent d'identifier des bandes maximales de BM (633 nm, 647 nm, 648 nm, 630 nm) dans l'eau distillée, la solution saline de NaCl, l'eau de mer artificielle, l'eau de mer naturel, respectivement.

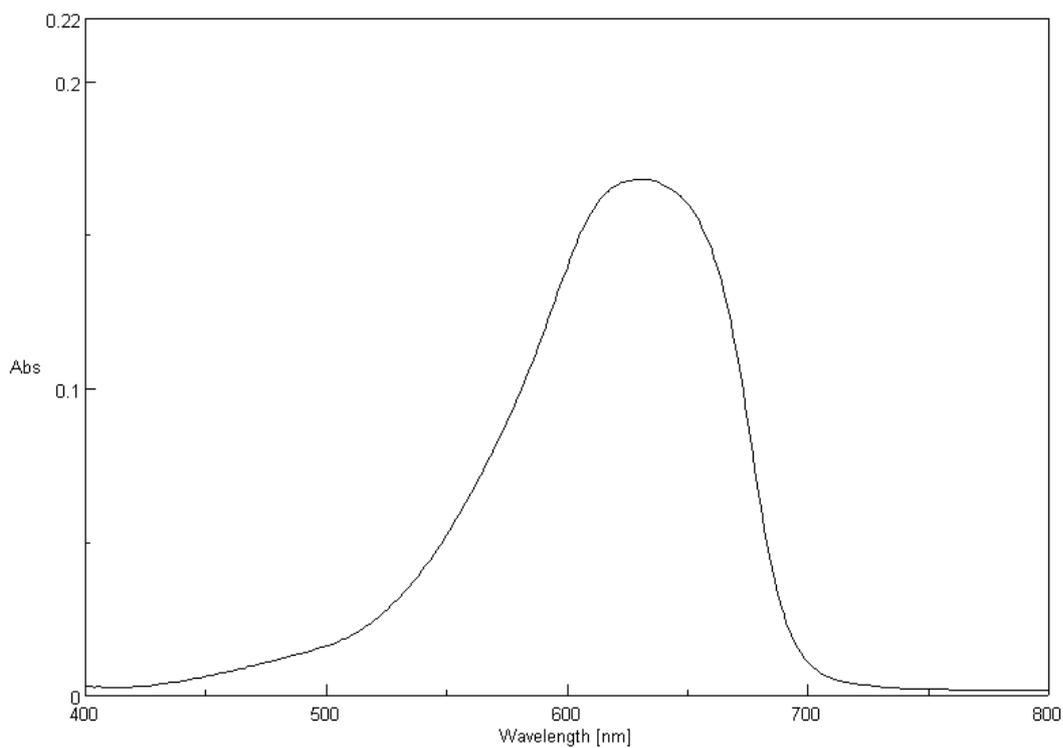


Figure 3.18 : Spectre U.V du BM dans l'eau distillé.

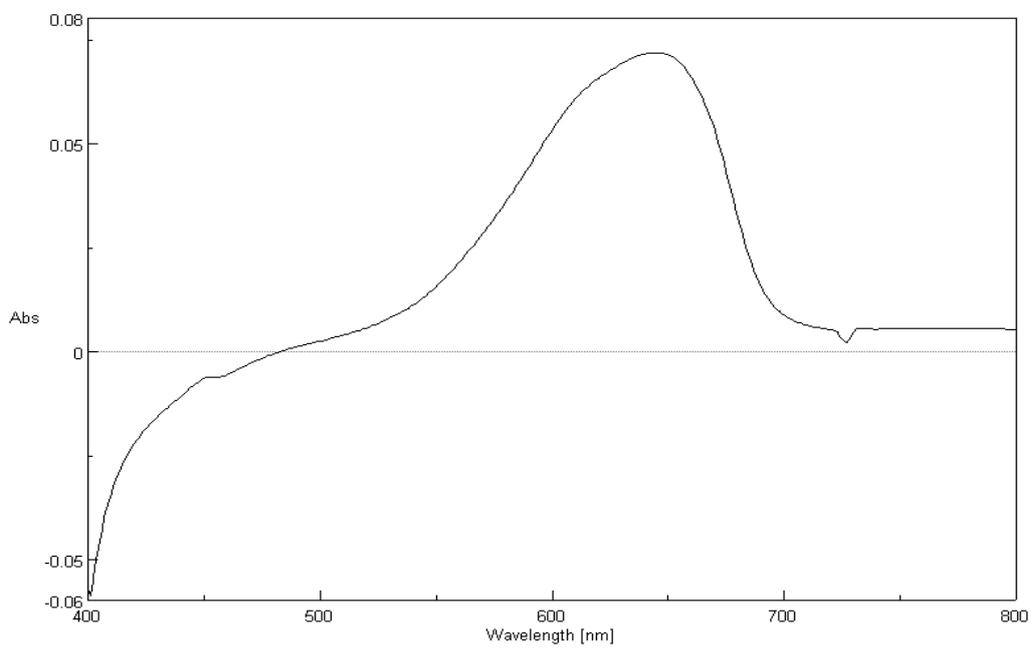


Figure 3.19 : Spectre U.V du BM dans la solution saline de chlorure de sodium.

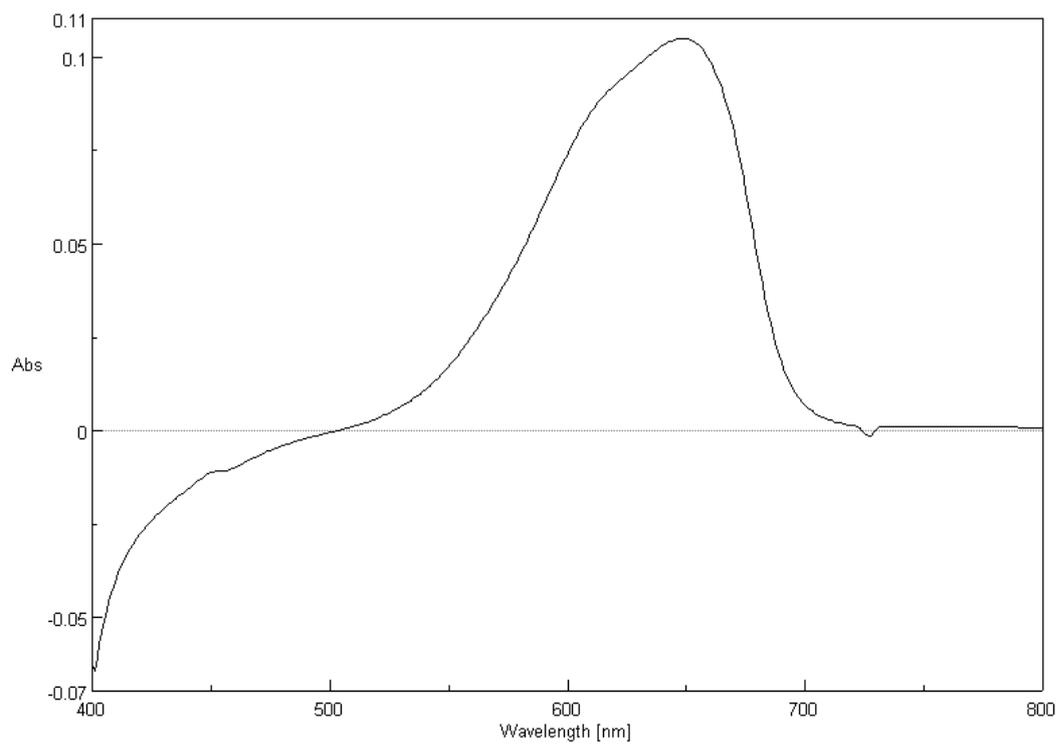


Figure 3.20: Spectre U.V du BM dans l'eau de mer artificielle.

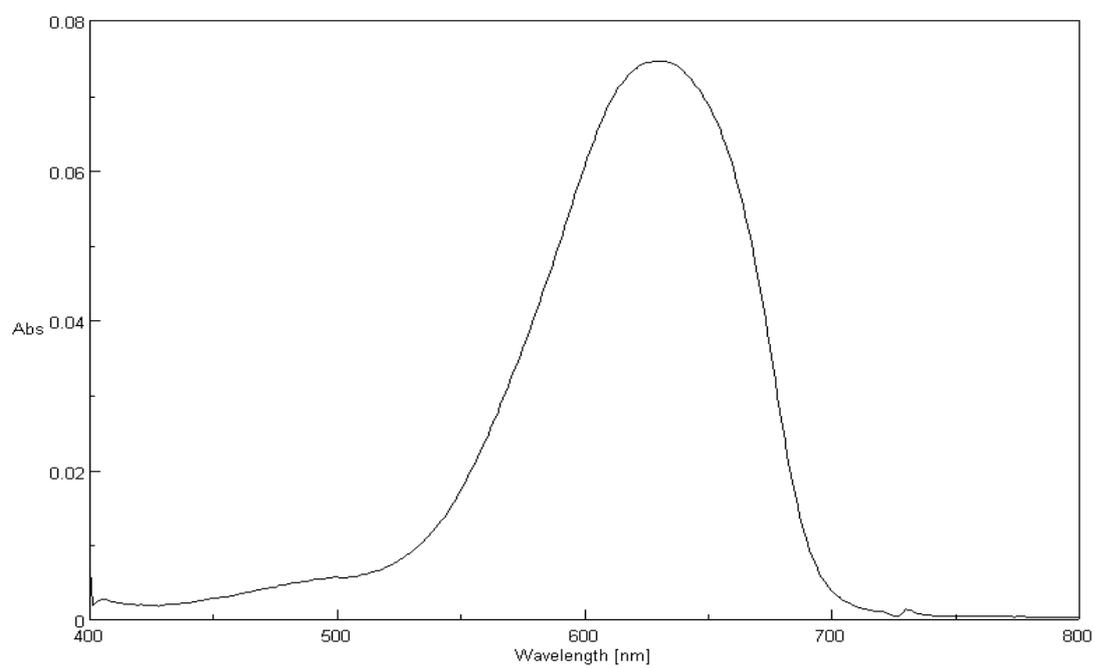


Figure 3.21: Spectre U.V du BM dans l'eau de mer naturel.

D'après la figure 3.22, nous observons que le rendement d'élimination de BM diminue de 96.71 % à 50 % en augmentant la salinité de milieu. Ces résultats peuvent être expliqués par la manière suivante :

- Dans le cas d'eau distillé nous avons un rendement d'élimination qui est le plus grand par rapport les autres milieux, qui égale à 96.71 % due à l'absence des éléments minéraux.
- Dans le cas de l'eau saline (NaCl) et l'eau de mer artificiel nous avons une diminution de rendement dans les limites de 82.5% et 80% respectivement, nous pouvons expliquer cette diminution par la présence des ions (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^{2-} , Na^+). Les ions chlorures ont un effet inhibiteur sur l'adsorption de ce colorant. L'inhibition de l'adsorption peut être due à la compétition des ions (anions et cations) avec le polluant.
- Dans le cas de l'eau de mer naturelle nous notons la continuation de la diminution de rendement d'élimination atteint la valeur de 50%, cette diminution est due à la forte présence des sels tels que (NaCl, KCl, MgSO_4 , NaHCO_3 ...etc) et donc présence des ions (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+etc). Nous expliquons comme suite :

De la même façon, les ions (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^{2-} , Na^+ , K^+ ...etc), peuvent être attribué à la compétition à l'adsorption (confirmée par la diminution de rendement d'adsorption de BM, observée sur la figure 3.21. Cette compétition à l'adsorption entraîne le blocage des sites actifs de l'adsorbant.

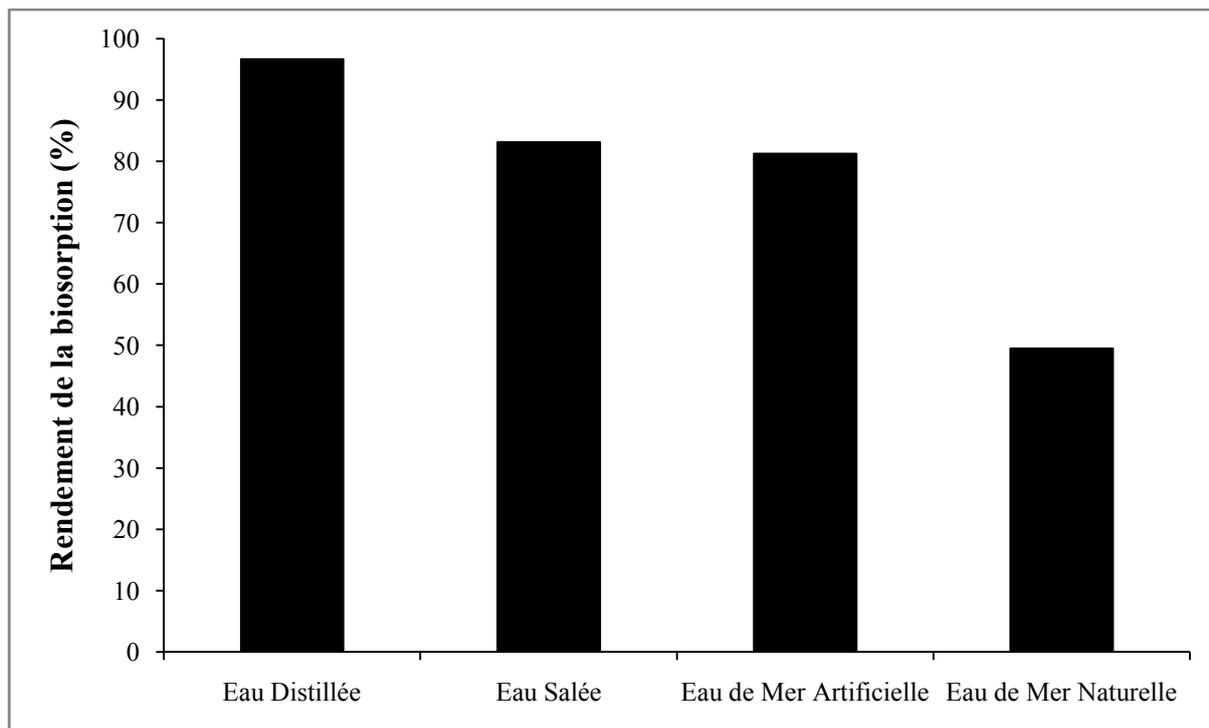


Figure 3.22 : Rendement d'élimination de BM dans chaque milieu.

CONCLUSION

Dans ce présent travail, nous avons étudié l'adsorption du colorant le bleu de méthylène sur la poudre à base de coquillage de moule.

Nous avons utilisé un matériau d'origine naturelle en l'occurrence : la poudre à base de coquillage de moule pour promouvoir d'une part une méthode simple rentable et efficace capable de limiter la pollution engendrée par un colorant industriel : le bleu de méthylène ; et d'autre part, une valorisation de matériau utilisé (coquillage). Dans cette étude nous avons suivi les différents paramètres influençant la fixation du colorant sur notre adsorbant tels que : la masse, le temps de contact optimale, le diamètre de la particule, la vitesse d'agitation, la concentration initial de colorant, la température, le pH et ces derniers ont été étudié en détails. L'ensemble des résultats obtenus montre que :

- La cinétique d'adsorption du colorant sur notre adsorbant est très rapide. Un temps de 60 min est largement nécessaire pour atteindre l'équilibre.
- La cinétique d'adsorption est mieux décrite par le modèle de pseudo deuxième ordre que celui du modèle de premier ordre.
- Le pH du milieu a une influence notable sur le taux d'adsorption seulement 5 mg de la poudre à base de coquillage de moule est suffisante pour adsorber plus que 98% de colorant.
- L'effet de la taille de particule a une influence positive sur la capacité d'adsorption du BM et que le taux d'élimination et la quantité sorbée atteignent ces max au-delà d'une valeur de diamètre $< 53 \mu\text{m}$ avec une valeur de 93% et 18.5 mg.g^{-1} , respectivement.
- L'isotherme de Langmuir décrit correctement le processus d'adsorption pour notre adsorbant.
- Les valeurs positives de ΔH montrent que l'adsorption du BM sur la poudre à base de coquillage de moule que c'est un processus endothermique.
- Les valeurs de ΔG sont négatives avec l'augmentation de la température, ce qui montre que le processus est spontané.
- Les valeurs positives de ΔS , montrent que l'adsorption du colorant se fait aléatoirement sur les sites actifs à l'interface solide/liquide.

Aussi, dans ce travail nous avons étudié l'influence de la salinité sur l'adsorption. Nous observons que le rendement d'élimination de BM diminue de 96.71 % à 50% en augmentant la salinité de milieu. Cette diminution est due à la compétition des ions anioniques tels que (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^{2-} etc), et des ions cationiques tels que (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ ... etc) produisent le blocage des sites actifs de l'adsorbant.

On peut dire que les résultats de notre étude, peuvent être qualifiés d'importants encourageants et originaux, notamment qu'ils mettent l'accent sur la valorisation de produits naturels (ou déchet / co-produit) dans la préservation de l'environnement.

Comme perspective de cette étude, nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'essai de traitement d'effluents industriels réels par le même matériau utilisé, et nous viserons d'autre polluants organiques et inorganiques tels que : (métaux lourds, pesticides, HAP, PCB).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Moursli A, Bengueddach A. JIMP10 Recueil. Journées internationales sur les matériaux poreux. Université d'Oran du 09 au 10 Mars 2010 ; 155-164.
- [2] Kadriavelu K, Kavipriya M, Karthika C, Radhika M, Vennilamani N, Pattabhi S. Bioresource Technology 87 (1) (2003) 129-32.
- [3] Jain. AK, Gupta. VK, Bhatnagar A, Suhas, J. Hazard. M. 101(1) (2003) 31-42.
- [4] Dali.Y Z, Bouabdasselem H, Bettahar N. C. R. Chimie. 9 (2006) 1295–1300.
- [5] Choy KKH, Mckay G, Porter JF, J. Resour. Conserv Recycl. 27(1999) 57-71.
- [6] Kannan N, Sundaram MM. Water Air Soil Pollut. 138 (2002) 289-305.
- [7] Kacha S, Derriche Z, Elmaleh S. Water Environ. Res. 75(1) (2003) 15-20.
- [8] Yeh YRL, Thomas A, J. Chem. Technol. Biotechnol., 63(1) (1995) 48-55.
- [9] Gesamp, The Joint Group of Expert on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection, 1982. The evaluation of the hazards of harmful substances carried by Ships. Reports and studies, Londres.
- [10] Gesamp, The Joint Group of Expert on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection, 1989. The evaluation of the hazards of harmful substances carried by Ships revision of Gesamp.Reports and studies n°35, Londres.
- [11] Moore M. N, Depledge M.H, Readman J.M, Paul Leonard D.R, 2004. An integrated biomarker-based strategy for ecotoxicological evaluation of risk in environmental management. Mutation research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 552,247-268.
- [12] Costi. J. La coquille des mollusques : mémoire de l'environnement ; (2008), 1-3.
- [13] Batzias F.A, D.K. Sidiras,. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. Bioresour. Technol, 98, (2007), 1208-1217.
- [14] Ghosh D, Bhattach aryya. K.G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. Appl. Clay Sci., 20, (2002), 295- 300.
- [15] Juang R.S, F.C. Wu et R.L. Ts eng The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. Environ. Technol., 18, (1997), 525- 531.
- [16] Robinson .T, McMull. G., Marchant. R, Nigam. P. Remediation of dyes in Textile effluent: 388 Adsorption du bleu de méthylène a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour. Technol., 77, (2001), 247-255.
- [17] Roul ia .M, Vass iliadis. A.A.. Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. J. Colloid Interf. Sci., 291, (2005) ,37-44.
- [18] Barka. N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [19] Capon M, Courilleu .V, Valette .C. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [20] Rangabhashiyam.S, Anu. N, Selvaraj. N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1 (2013), 629–641.

- [21] Demirbas. A, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) , 1–9.
- [22] Abouzaid .A, *Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.*
- [23] Desoille .H, Scherrer. J, Truhauter .R, *Précis de médecine du travail». 5ème Edition Masson, 1987, 838-845*
- [24] Bliefert. C, Perraud R, *Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets». Editions de boeck, Bruxelles, 2004, 10*
- [25] Hansser .L, *Tartrazine on trial. Fd. Chem. Toxicol. 22, 1984, 1019-1026*
- [26] Norseth .T, *the carcinogenicity of chromium». Environ. Health prespect, 15, 1981, 255- 270.*
- [27] Asfour .H.M, Nasar .M.M, Pinto .N.G. «Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon». *Langmuir, 15, 1985, 5997-6003.*
- [28] Bringmann .G, Kuhn .R . *Ges. Ing, 80, 1959, 115-120.*
- [29] Poots. V.J.P, Mckay G, Heal. J.J, «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II». *J. Water Wood Research.10, 1978, 926-935.*
- [30] Tooby .T.E, Hursey P.A, Alabaser .J.S, *Chem. Ind, 12, 1957, 523.*
- [31] Bandt .H.J, *Dische. Fisch. Ztg. 4, 1957, 170-171.*
- [32] Reyns T., Belpaire C., Geeraerts C., Van Loco J., 2014. Multi-dye residue analysis of triarylmethane, xanthene, phenothiazine and phenoxazine dyes in fish tissues byultra performance liquid chromatography–tandemmass spectrometry . Elsevier, *Journal of Chromatography B, 953–954, (2014), 92–101*
- [33] Crini .G, Badot .P.M, Morin-Crini .N, Torri .G. *Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature, Paris, (2007).*
- [34] Slokar .Y.M, LE Marechal A.M. *Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments, 37 (1998), 335-356.*
- [35] Joseph .O. *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon , (2009).*
- [36] Robinson .T, Mcmulian .G, Marchant .R, Nigam .P. *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77, (2001), 247-255.*
- [37] Kabdsali .I, Gurel. M, Tunay .O. *Characterization and treatment of textile printing wastewaters. Environmental Technology, 21, (2000) 1147-1155.*
- [38] Cheremisinoff .N.P. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002*
- [39] Avlonitis .S.A, Poulis. I, Sotiriou. D, Pappas .M, Moutesidis .K. *Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. Desalination 221, (2008) , 259–267.*
- [40] Kurniawant .T.A, Chan .G.Y.S, LO .W.H, Babel .S. *Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment, 366 (2006), 409-426*
- [41] Calvet .R, Terce. M, Arvieu .J.C, *Ann. Agron 31, (1980) , 385-427.*
- [42] Ferro-Garcia.M.A, Rivera-Utrilla .J, Bantista-Teled. I, Moreno-Castilla .A.C, *14, (1998) 1880-1886.*

- [43] Senesi .N, Chen Y, Gerstl. z, Chen .Y, Mingelgrin.U , Yaron .B. Editors, springer-Verlag, Berlin, (1989) p. 37-90.
- [44] de Luna .M.D.G, Edgar .E.D, Genuino .D.A.F, . Futralan .C.M, Wan .M-W. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 44, (2013) , 646-653
- [45] Yu. L, Luo .Y-M. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J. of Environmental chemical Engineering 2 , (2014) , 220-229
- [46] Lauwerys R. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3e édition, Masson, Paris, (1990).
- [47] Weber .W.J, Vanvliet .B.M, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire
- [48] Giles C ., Pdsilva A and Easton.AJ., Colloid, V .47, (1974), 775-765.
- [49] Ming Sun .L, Meunier .F. Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur - Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, (2003), p1-8.
- [50] Krou .N. J.Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [51] Sun. L.M, Meunier .F. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007). J 2 730.
- [52] Beaudry .A. Modulation immunologique chez les bivalves par l'environnement et la contamination dans l'optique des changements climatiques ; Mémoire présentée pour l'obtention du grade de Maître es sciences (M.Sc.) en sciences expérimentales de la santé ; Université du Québec , (2016),3-4.
- [53] El Haddad .M , Regti .A, Slimani. R, Lazar .S . Assessment of the biosorption kinetic and thermodynamic for the removal of safranin dye from aqueous solutions using calcined mussel shells, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20, (2014), 717–724.
- [54] El-Sonbati .A. Z, Ashraf A, El-Bindary, Khaled S, Mohamed, Ahmad .A. Al- Sarawy & Mansour A. Farid,” Removal of hazardous azocoumarin dye from aqueous solutions using activated carbon prepared from rice straw, Desalination and Water Treatment, (2015) , 1–11.
- [55] Zermane. F, développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique, Thèse de doctorat, université de blida 2012, p35.
- [56] Spectroscopie infrarouge a transformée de fourier document-technique-FTIR-v01.
- [57] DipaGhosh K, Adsorption of methylene blue on kaolinite Applied Clay Science, 20 ,(2002) ,295-300.
- [58] Zhenwang L, L, Zhenluc .L, jranjan, the pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism, 15th word conference on non-destructive testing 15-21, 2000, Rome.
- [59] Auta M, Hameed BH, Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal , 237 , (2014) , 352-361.

- [60] Langergren .S , Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga svenska, vetenskapsakademiens Handlingar, 24 (1898) 1-39.
- [61] HO Y S, McKay G, Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70 (1998),115-154.
- [62] Lou. P, Zhao Y, Zhang B, Liu J, Yang Y, Liu J, Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, Water Research, 44, (2010), 1489-1497.
- [63] QiuHong H, Zhiping X, Shizhang Q, Haghserfeh F, Michael-Wilson G, Qing L , A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, J. Colloid. Inter. Sci., 308 (2007) 191-199.
- [64] Baccar R, Sarra M, Bouzid J, Feki M, Blaquez.P Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211-212 (2012) 310-317.
- [65] Dawood Sen S T K , Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic , kinetics, mechanism and process design, Water Research 46, (2012) ,1933-1946.
- [66] Colak .F, Atar ,N, Olgun, A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, Chem. Eng. J. 150 (2009) ,122-130.
- [67] Aminot A, Chaussepied M , Manuel des analyses chimiques en milieu marin, Centre national pour l'exploitation des océans, Brest. (1983).
- [68] Barun K N, Sunil P, Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation Arabian Journal of Chemistry, (2017), 10, 2961-2968.
- [69] El Haddad M , Regti A, Slimani R, Lazar S , Assessment of the biosorption kinetic and thermodynamic for the removal of safranin dye from aqueous solutions using calcined mussel shells, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 , (2014) , 717-724.
- [70] Cione A PP, Schmitt C C , Neumann M G ,Gessner F , the effect of added salt on aggregation of clay particles journal of colloid and interface science ,(2000) , 226, 205-209.

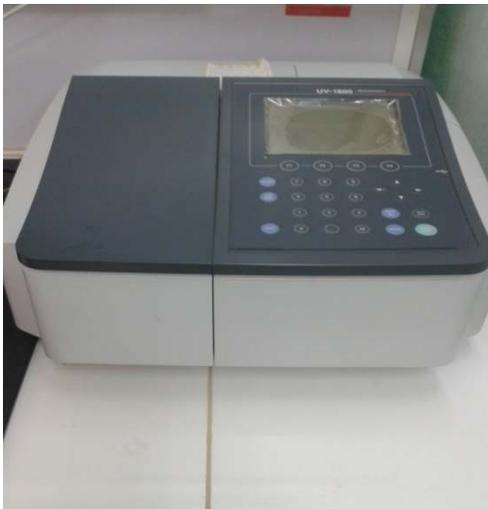
APPENDICE



Le support adsorbant synthétisé



le moule *perna perna*



UV visible



bain marie



Centrifugeuse



pH mètre



Pompe sous vide



tamiseuse