

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Etude d'adsorption d'un biosorbant naturel à base de
coquillage de moule comme support fixateur du
rouge congo**

Présenté par

Bouguerra Mohamed Islem

Ali Azouaou Mohamed

Encadré par :

Prof. Badis Abdelmalek U-Blida 1

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

Année universitaire 2017/2018

RESUME

Ce travail est une contribution à l'étude de la valorisation d'un biomatériau à base de coquillage de moule de l'espèce *Perna perna* à une poudre préparée et son utilisation pour l'élimination d'un colorant organique (Rouge Congo : RC) par adsorption.

La caractérisation du biomatériau adsorbant s'est faite par plusieurs techniques à savoir : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Microscopie électronique à balayage (MEB), Fluorescence des rayons X (XRF), Diffractomètre Rayons X (DRX) et Point de charge nulle (pHpzc).

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, diamètre de la particule) ont été étudiés. Le temps de contact de 50 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 Freundlich est le plus représentatif.

Mots clés : Biosorption, poudre à base de coquillage, *Perna perna*, Rouge Congo.

Abstract:

In this work, we study of the valorization of a biomaterial based on mussel shell of *Perna perna* species to a prepared powder and its use for the elimination of an organic dye (Red Congo: RC) by adsorption.

The characterization of the adsorbent material was done by several techniques namely: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence (XRF), X-Ray diffraction (XRD) and the Point of zero charge (pHpzc).

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 50 minutes is sufficient to reach the pseudo-equilibrium time.

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

Keywords: Biosorption, calcined mussel shells, *Perna perna*, Red Congo.

ملخص:

قمنا في هذا العمل بدراسة تقييم قشور بلح البحر إلى مسحوق جاهز لاستعماله في نزع ملون عضوي (احمر الكونغو) عن طريق الامتزاز.

تم توصيف المادة الممتزة من خلال عدة تقنيات وهي: جهاز "فورييه" لتحويل طيف الأشعة تحت الحمراء، المسح المجهر الإلكتروني، فلورية الأشعة السينية، حيود الأشعة السينية.

كما درسنا تأثير بعض الخصائص الفيزيو كيميائية على سعة الامتزاز مثل كتلة المادة المازة، درجة الحموضة، زمن الاتصال، تركيز الملون، درجة الحرارة، سرعة الدوران، قطر الجسيمات. 50 دقيقة من زمن الاتصال كافية للوصول إلى وقت التوازن.

وقد تم نمذجة النتائج المختلفة التي تم الحصول عليها باستخدام نموذج "لانغموير وفريوندليتش" ولقد تبين أن الامتزاز عند درجة حرارة ثابتة يتفق مع نموذج "فريوندليتش".

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، قشور بلح البحر، *Perna perna* احمر الكونغو.

REMERCIEMENT

*Tous d'abord nous remercions notre grand dieu tout puissant **ALLAH** de nous avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever ce travail.*

*On tient aussi à remercier nos chers **PARENTS** qui nous ont encouragé dans la poursuite de nos études, ainsi que pour leurs aides, leur compréhension et leur soutien.*

*Nos reconnaissances s'adressent au Professeur **BADIS Abdelmalek**, notre promoteur, pour la confiance qu'il a bien voulu nous accorder en nous proposant ce sujet, 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 KAMEL**, 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, d'accepter de juger notre travail. Sans oublier tous les enseignants et responsables des laboratoires du département de génie des procédés.

*Afin de n'oublier personne, nos vifs remerciements s'adressent à nos **AMIS** et tous ceux qui nous ont aidée à la réalisation de ce modeste mémoire.*

Merci

TABLE DES MATIERES

RESUME

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1.1. Valorisation	3
1.1.1. Généralité sur la valorisation	3
1.1.2 Les types de valorisation	4
1.1.3. Valorisation des coquilles de moules	5
1.2. Pollution des eaux	6
1.2.1 Généralité	6
1.2.2. Les sources de pollution des eaux	7
1.3. Les colorants	9
1.3.1. Généralités sur les colorants	9
1.3.2. Classification des colorants	10
1.3.3. Aspect toxicologique	11
1.3.4. Procédés de traitement des colorants	13
1.4. L'adsorption	14
1.4.1 Généralités et définitions	14
1.4.2. Types d'adsorption	15
1.4.3. Cinétique d'adsorption	15
1.4.4. Description du mécanisme d'adsorption	16
1.4.5. Les facteurs influençant l'adsorption	17
1.4.6. L'isotherme d'adsorption	18
1.4.7. Modèles d'adsorption	20
1.4.8. Travaux réalisés sur l'adsorption	21
1.5. Généralité sur les adsorbants.....	22
1.5.1 Historique	22
1.5.2. Principaux types d'adsorbants	22
1.6. Les coquillages	23
1.6.1. Généralités sur les coquillages	23
1.6.2 La constitution d'une coquille de mollusque.....	24
CHAPITRE 2 MATERIEL ET METHODES	26

2.1. Introduction	26
2.2. Matériel	26
2.2.1. Petit matériel.....	26
2.2.2. Appareillage	26
2.2.3. Produits utilisés	27
2.3. Méthodes	27
2.3.1. Préparation de l'adsorbant.....	27
2.3.2. Méthodes et techniques de caractérisation de l'adsorbant	28
2.4. Adsorption en réacteur discontinu	30
2.4.1 Le choix du polluant.....	30
2.4.2. Caractéristiques physicochimique du Rouge Congo.....	30
2.4.3. Méthodes de dosage	31
2.5. Protocoles expérimentaux d'adsorption.....	31
2.5.1. Cinétiques d'adsorption.....	31
2.5.2. Effet de la dose	33
2.5.3. Effet de la taille des particules.....	33
2.5.4. Effet de la concentration initiale de polluant.....	34
2.5.5. L'effet de pH	34
2.5.6. Effet de la vitesse d'agitation	35
2.5.7. Effet de la concentration de sel (NaCl)	35
2.5.8. Effet de la température	36
2.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	36
2.6.1. Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)	36
2.6.2. Le modèle pseudo-second-ordre (PSO).....	37
2.6.3. Isotherme d'adsorption	37
2.6.4. Modèle de Langmuir	38
2.6.5. Modèle de Freundlich.....	38
2.7. Etude thermodynamique	39
2.8. Application de l'adsorption du rouge congo	40
2.8.1. Préparation de l'eau de mer artificielle	40
2.8.2. Application de l'adsorption du RC dans l'eau de mer artificielle et naturelle ...	40
CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	42
3.1. Introduction	42
3.2. Caractérisation des matériaux	42
3.2.1. Par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	42

3.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	43
3.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	44
3.2.4. Fluorescence des rayons X (FRX).....	45
3.2.5. Propriétés acido-basiques de surface (pH _{PZC})	46
3.3. Résultats de l'analyse de colorant étudié et leur stabilité	47
3.4. Etude de l'adsorption du RC sur la poudre à base de coquillage.....	49
3.4.1. Cinétique d'adsorption	49
3.4.2. Effet de la masse.....	50
3.4.6. Effet de diamètre	51
3.4.7. Effet de la concentration.....	52
3.4.8. Effet du pH	53
3.4.9. Effet de la vitesse.....	54
3.4.8. Effet des ions de chlorure de sodium	56
3.4.9. Effet de la température	57
3.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption	58
3.5.1. Modèle pseudo-premier et deuxième ordre	58
3.5.2. Modélisation des isothermes	60
3.6. Etude thermodynamique	62
3.7. Application de l'adsorption de RC dans l'eau de mer naturelle	63

CONCLUSION

APPENDICE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.....	11
Tableau I.2 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile.....	13
Tableau 1-3 : Quelques travaux sur l'adsorption réalisés au niveau du département de Génie Des Procédés à l'université de Saad Dahleb Blida.....	21
Tableau 1-4 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	22
Tableau 2.1 : Les propriétés physicochimiques du Rouge Congo.....	31
Tableau 2.2 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la dose.....	33
Tableau 2.3 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet des particules.....	33
Tableau 2.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration initiale.....	34
Tableau 2.5 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de pH.....	34
Tableau 2.6 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la vitesse d'agitation...	35
Tableau 2.7 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration de sel (NaCl).....	35
Tableau 2.8 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la température.....	36
Tableau 2.9 : Le dosage nécessaire à la préparation de l'eau de mer artificielle selon la méthode de Kester et al (1967), Grasshoff (1976).....	40
Tableau 2.10 : Conditions opératoires utilisées pour l'application de l'adsorption de RC dans l'eau de mer naturelle.....	41
Tableau 3.1 : La composition chimique de la poudre à base de coquillage de moule..	46
Tableau 3.2 : Représente la valeur de λ max (nm) du RC.....	47
Tableau 3.3 : Représente les valeurs de K, R, $Q_{théo}$, Q_{exp} de chaque ordre.....	59
Tableau 3.4 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich.....	61
Tableau 3.5 : Représente les Paramètres thermodynamiques de processus d'adsorption de RC.....	63

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	16
Figure I.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	16
Figure I.3 : Adsorption en surface d'un solide poreux.....	18
Figure I.4 : Classification des isothermes d'adsorption physique selon l'IUPAC.....	19
Figure 1.5 : Représente un côté postérieur et antérieur d'une bivalve.....	23
Figure 1.6 : Représente une coupe schématique d'un bivalve montrant le manteau qui entoure le corps de l'animal.....	25
Figure 1.7 : Schéma du bord ventral d'un bivalve de type moule montrant l'anatomie(simplifiée) du manteau et la localisation du fluide extra palléal.....	25
Figure 2.1 : étapes de préparation de la poudre à base de coquillage de moules.....	28
Figure 2.2 : Structure de la molécule de rouge de Congo.....	30
Figure 2.3 : Photo montrant le cycle d'adsorption en mode statique.....	32
Figure 3.1 : Spectre FTIR de la poudre à base de coquillage de moule.....	43
Figure 3.2 : Diffractogramme de la poudre à base de coquillage de moule.....	44
Figure 3.3 : MEB Micrographe de la poudre à base de coquillage de moule.....	45
Figure 3.4 : Détermination du pH_{PZC} de la poudre à base de coquillage de moule.....	47
Figure 3.5 : Spectre visible du colorant rouge congo étudié.....	48
Figure 3.6 : Représente la courbe d'étalonnage du RC.....	48
Figure 3.7 : Effet de temps sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg/g).	50
Figure 3.8 : Effet de masse sur la biosorption (%) et la quantité Adsorbée de RC (mg/g)	51
Figure 3.9 : Effet du diamètre sur la biosorption (%)......	52
Figure 3.10 : Effet de la concertation du polluant sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg/g).....	53
Figure 3.11 : Effet du pH sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg /g).	54
Figure 3.12 : Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg/g).....	55
Figure 3.13 : Effet de la concentration de NaCl sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg/g).....	56
Figure 3.14 : Effet de température sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg/g).....	57
Figure 3.15 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du RC.....	58
Figure 3.16 : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du RC.....	59

Figure 3.17 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir.....	60
Figure 3.18 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich.....	61
Figure 3.19 : Représente $\ln (Q_e/C_e)$ en fonction de $(1/T)$	62
Figure 3.20 : Spectre U.V du RC dans l'eau distillé.....	64
Figure 3.21 : Spectre U.V du RC dans la solution saline de chlorure de sodium.....	64
Figure 3.22 : Spectre U.V du RC dans l'eau de mer artificielle.....	65
Figure 3.23 : Spectre U.V du RC dans l'eau de mer naturel.....	65
Figure 3.24 : Représente le rendement d'élimination dans chaque milieu.....	67

LISTE DES ABREVIATIONS

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

DRX : Diffractomètre de rayons X.

IRTF : Infra Rouge à Transformé de Fourier.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

FRX : Fluorescence des rayons X.

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.

PET : Polytéréphtalate d'éthylène.

PCB : Polychlorobiphényle.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

DBO₅ : Demande Biologique en Oxygène.

CL₅₀ : Concentration Létale.

CAR/PP : Centre d'Activité Régionale pour la Production Propre

CE : Commission Européenne.

RC : Rouge Congo

POA : Procédés d'Oxydation Avancés.

K_L : Constante de Langmuir.

K_f: Constante de Freundlich est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

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

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

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide,

V : Volume de la solution (L) ;

M : masse de l'adsorbant (g).

C_e: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption,

Q_e: Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

K₁: constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du RC en (min⁻¹).

K₂: Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹).

Q_t: quantité du RC adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

R² : Coefficient de corrélation.

pH : potentiel d'hydrogène.

pzc : Point de charge nulle.

λ_{max} : Longueur d'onde maximale.

tr : Toure.

PCB : Polychlorobiphényle.

ΔG° : Représente l'énergie libre de Gibbs (Kj/mol).

ΔH° : Représente l'enthalpie standard

T : La température de la réaction en (K),

ΔS° : Représente l'entropie,

R : Rendement d'élimination (%).

EMA : Eau de Mer Artificielle

ED : Eau Distillée,

SS : Solution Saline,

EMN : Eau de Mer Naturelle.

CMC: coquilles de moules calcinées.

INTRODUCTION GENERALE

Les rejets de l'industrie constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. En fait, les différents polluants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leurs stabilités et de faible biodégradabilité. Par conséquent, il est nécessaire de traiter ces rejets.

Le traitement des eaux contaminées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de ces effluents dans ces eaux. Parmi les méthodes de dépollution il y a : la floculation-coagulation, l'ultrafiltration, les traitements biologiques. Mais du fait de leur coût élevé ces méthodes sont peu utilisées.

Par ailleurs l'adsorption sur charbon actif est parmi les techniques les plus utilisées néanmoins dans certain cas l'utilisation de charbon actif peu s'avérer assez cher ce qui nous a poussés à trouver d'autres alternatives. De plus sa régénération est une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [1, 2]. C'est pour cela que d'autres matériaux font l'objet de nouvelles études afin de remédier à ce problème. Dans notre cas on s'est intéressé à un bioadsorbant fabriqué par la valorisation des coquilles 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 [3]. 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.

Ce présent travail a pour objectif la valorisation des coquilles de moule dans l'adsorption d'effluents suspectés de polluer les eaux (colorants de textile).

Le plan de ce mémoire est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre présente une bibliographie sur la valorisation et les différents travaux relatifs à l'adsorption de différents polluants sur les CMC (coquilles de moules calcinées). Une partie est consacrée pour donner des généralités sur l'adsorption et la modélisation de la cinétique d'adsorption, et aussi une partie sur les moules et leurs caractéristiques.

Le deuxième chapitre, est sur le protocole de préparation de la poudre à base CMC les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail et les procédures expérimentales utilisées pour l'adsorption du rouge Congo.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus relatif à l'application des différents adsorbants dans l'élimination du rouge Congo et leurs interprétations.

CHAPITRE 1

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Valorisation

1.1.1. Généralité sur la valorisation

Valoriser c'est donner de la valeur à un objet, à une matière, à quelque chose. Le terme de valorisation apparaît pour la première fois en 1984.

La définition de la valorisation des déchets par l'ADEME, (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), est la suivante : « le réemploi, le recyclage ou toute autre action visant à obtenir, à partir des déchets, des matériaux réutilisables ou de l'énergie » [4].

La valorisation apporte une nouvelle valeur aux déchets, en les sortants du circuit de collecte et de traitement. La valorisation s'oppose à l'élimination. Elle permet de faire des économies de matières premières et contribue au respect de la planète et à son développement durable [5].

L'activité de récupération et de valorisation des déchets, qui était auparavant une préoccupation purement environnementale, est devenue une activité économique capable de générer 38 milliards de dinars/an et de créer de nombreux postes d'emploi directs et indirects : 7 600 emplois peuvent être créés dans la filière PET qui génère près de 350 000 tonnes/an. Des statistiques récentes montrent qu'il y a un marché de près de 300 000 tonnes/an de déchets spéciaux (pneus, huiles usagées, batteries...) dont seulement 150 000 tonnes sont valorisées et exploitées [5].

Le secteur de la valorisation des déchets reste peu développé en Algérie. Sur un autre plan, la réduction des ressources financières extérieures de l'Algérie nous incite à rechercher de nouvelles voies et de nouveaux moyens pour contribuer à la substitution de la production locale aux importations, pour exploiter au maximum les ressources productives disponibles en Algérie notamment par la récupération et le recyclage des déchets et pour encourager l'investissement dans les nouvelles activités et la création d'entreprises [5].

1.1.2 Les types de valorisation

1.1.2.1. La valorisation de matière par le réemploi, la réutilisation ou le recyclage

a. Le réemploi

Le réemploi consiste à utiliser une nouvelle fois un produit ou objet usagé, pour un usage analogue à celui de sa première utilisation ou pour une autre utilité, sans qu'il y ait de traitement intermédiaire [6].

b. La réutilisation

La réutilisation consiste à utiliser de nouveau un déchet, pour un usage différent de son premier emploi. Exemple : l'utilisation de pneus usagers pour protéger la coque des bateaux. Les centres de recyclage ont pour mission de promouvoir la réutilisation ou le réemploi. Ainsi, après avoir récupéré les déchets dans les déchèteries ou par apport volontaire des particuliers, les déchets sont triés, nettoyés, réparés pour pouvoir être revendus [7].

c. Le recyclage

Le recyclage désigne la réintroduction d'un matériau contenu dans un déchet dans le cycle de production, en remplacement total ou partiel d'une matière première neuve [6]. Par exemple, utiliser les bouteilles cassées et les refondre pour en faire des bouteilles neuves.

1.1.2.2. La valorisation organique par le compostage ou la méthanisation.

a. Le compostage

Le compostage correspond à la décomposition de matière organique grâce à des micro-organismes présents dans l'eau et l'oxygène (aérobie). Cette décomposition engendre un dégagement de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone, et donne naissance à un résidu composé de matières organiques et de minéraux appelé compost ou amendement organique [7].

b. La méthanisation

Proche du compostage, l'opération de méthanisation consiste à transformer des matières organiques en conditions anaérobies (sans oxygène), produisant à la fois un gaz combustible, appelé biogaz (mélange de gaz carbonique et de méthane), et un amendement organique. Comme pour le compost, cette fermentation est le résultat de l'activité microbienne naturelle ou contrôlée [8].

1.1.2.3. La valorisation énergétique par l'incinération.

La valorisation énergétique consiste à utiliser une source d'énergie résultant de l'incinération ou de la thermolyse. Ces modes de traitement des déchets sont tout à fait applicables dans un système industriel appliquant les principes de l'écologie industrielle puisqu'ils permettent de récupérer l'énergie de la combustion.

a. L'incinération avec valorisation énergétique

L'opération d'incinération consiste à brûler des déchets hétérogènes dans des fours aménagés à cet effet en fonction de leurs caractéristiques : composition des ordures, taux d'humidité, pouvoir calorifique [6].

b. La thermolyse

La thermolyse (ou pyrolyse) est une technique qui allie recyclage et valorisation énergétique. Après avoir été broyés, séchés et criblés, les déchets ne sont pas brûlés, mais chauffés, à moyenne température (450 à 750°C) en conditions d'anaérobies [6].

1.1.2.4. L'enfouissement

Enfin, le dernier mode de traitement des déchets est l'enfouissement, méthode la moins écologique de toute puisque le déchet n'est ni réutilisé, ni valorisé. Ce mode de gestion s'applique essentiellement aux déchets ultimes dont aucune solution, à l'heure actuelle, n'a été trouvée [6].

1.1.3. Valorisation des coquilles de moules

Les paysans de la mer, qui élèvent huîtres, moules ou autres coquillages, subissent les multiples pollutions de l'arrière-pays qui se déversent le long des côtes, où ils officient. Mais ils sont eux-mêmes à l'origine d'une forme de pollution moins connue, et font aujourd'hui preuve d'innovation pour y pallier : les coquilles de moules et d'huîtres et autres déchets issus de la conchyliculture [9].

Pourtant, ils contribuent, eux-mêmes, à la pollution de ces eaux. La conchyliculture génère en effet d'importants déchets. Les poches à huîtres et les filets à moules, fabriqués à partir de matières plastiques, se retrouvent, parfois, détériorées, le long des plages. Le polyamide ou le polyéthylène, dont ils sont faits, nécessitent plusieurs siècles pour se dégrader.

Il existe également une autre pollution dont on soupçonne peu l'existence. L'activité génère ce que l'on appelle des « *déchets conchylicoles* ». Il s'agit, par exemple, de moules en

décomposition en période estivale, lorsque la température de l'eau est trop élevée, ou de coquilles de moules ou d'huitres mortes, ouvertes et décortiquées. Tout ceci est naturel, vous direz-vous. Certes, mais leur accumulation, liée à l'élevage, l'est moins. Stockés dans des décharges, il s'en dégage une odeur peu agréable pour le voisinage. Et rejetés dans les eaux (les étangs et mers fermées), ces déchets sont responsables de l'apparition de la malaïgue, un dysfonctionnement entraînant la mort des coquillages d'élevage. Une grave épidémie, dont les conchyliculteurs de l'étang de Thause s'en souviennent, lorsqu'en 2003, quelque 60.000 tonnes de coquillages ont été perdues [9].

Dès lors, la collecte et le recyclage de ces rejets apparaissent indispensables à la pérennité des activités ostréicoles et mytilicoles. Alors, les établissements conchylicoles s'adaptent et recyclent leurs rejets. Les coquilles, une fois triées manuellement puis mécaniquement, sont laissées au repos pendant plus d'un mois, afin de leur ôter tout résidu organique, avant d'être exploitées de diverses manières[9].

Concassées, les coquilles d'huître sont appréciées des exploitants agricoles pour leurs richesses en calcaire et en oligo-éléments. On commence à les retrouver dans les vignes, afin de limiter les processus de décalcification des sols. Les amendements calcaires permettent ainsi d'obtenir une terre plus meuble. Certains éleveurs bovins parsèment également leurs pâtures de poudre de coquilles pour améliorer le rendement des vaches laitières[9].

Les coquilles de moules deviennent, quant à elles, des bio-filtres utiles aux procédés d'épuration des eaux usées. Elles entrent aussi dans la composition de certains bétons armés, offrant une belle alternative à la consommation de sable[9].

Il est certain que bien d'autres innovations restent à venir. Une véritable filière de valorisation des déchets coquillés demande à se développer. Comme en témoigne le projet Seaplast, qui cherche à structurer des filières de valorisation des déchets plastiques et sous-produits marins en Normandie, les bioplastiques s'annoncent comme un autre futur possible [9].

1.2. Pollution des eaux

1.2.1 Généralité

La pollution comme étant toute modification défavorable des propriétés physiques, chimiques ou biologiques, ou tout rejet de substances liquides, gazeuses ou solides dans l'eau de façon à créer une nuisance ou à rendre cette eau dangereuse d'utilisée.

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre[10].

L'ensemble des éléments perturbateurs parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement[10].

1.2.2. Les sources de pollution des eaux

Les sources de pollution de l'eau sont divisées en :

- Les sources ponctuelles, telles que les industries chimiques et les communautés humaines.
- Les sources non ponctuelles, telles que les activités agricoles et les lixiviats de sites d'enfouissement.

Les sources ponctuelles sont principalement responsables de la pollution des eaux de surface (rivières, lacs, mers), tandis que les sources non ponctuelles contribuent principalement à la pollution des ressources en eaux souterraines. De plus, les rejets provenant de sources ponctuelles peuvent être traités par des usines de traitement des eaux usées, tandis que les rejets de sources non ponctuelles ne peuvent être que minimisés.

La majeure partie des eaux usées dans l'industrie chimique ne provient pas des étapes de réaction chimique, mais du traitement physico-chimique ultérieur du mélange réactionnel final. Les polluants les plus importants de l'eau sont les suivants.

1.2.2.1. Les ions Nitrate, Nitrite et Phosphate

Ces ions pénètrent dans l'environnement sous forme de sels. Leur présence est due à l'utilisation intensive d'engrais résultant de l'intensification de l'agriculture. Comme ils sont des nutriments végétaux, ils peuvent conduire à l'eutrophisation de l'eau par les nutriments, provoquant une croissance accélérée des algues et des formes végétales plus élevées, entraînant une perturbation indésirable de l'équilibre des organismes présents dans l'eau et de la qualité de l'eau.

L'agriculture est la principale source, alors que les activités de base de production de produits chimiques inorganiques et d'engrais sont responsables de 29 et 25% du total des rejets industriels directs d'azote et de phosphore, respectivement, dans l'eau.

1.2.2.2. Métaux lourds

Les métaux lourds sont généralement considérés comme ceux dont la densité dépasse 5 g/cm^3 . Des exemples caractéristiques de métaux lourds sont le cadmium (Cd), le mercure (Hg) et le plomb (Pb) [11]. Le cadmium se trouve dans l'environnement en raison de l'élimination générale des déchets et des activités industrielles, y compris l'industrie minière, métallurgique, revêtement / galvanoplastie, production et dépôt de piles, brûlage de combustibles fossiles, utilisation d'engrais phosphatés, incinération de déchets, lixiviation de dépôts de déchets. Le mercure se trouve dans l'environnement en raison de son utilisation dans divers produits, par ex. batteries et électronique. On peut le trouver sous quatre formes dans l'environnement : le méthyl mercure, le mercure ionique di- et monovalent et le mercure métallique. Les principales sources anthropiques de plomb dans l'environnement proviennent des activités générales d'élimination des déchets et des activités industrielles. Les métaux lourds peuvent également se trouver naturellement dans l'environnement.

1.2.2.3. Sels et acides inorganiques

Les sels inorganiques proviennent du drainage minier acide, des processus industriels et des écoulements de drainage des zones irriguées. L'accumulation de sel sur les sols irrigués cause le plus de dégâts et de pertes dans cette catégorie. Une forte proportion de sodium dans l'approvisionnement en eau d'irrigation nuit à la vie des plantes. Les acides peuvent provenir d'activités industrielles ou de pluies acides et rendre les lacs et les cours d'eau acides et inadaptés à de nombreux poissons.

1.2.2.4. Composés d'huile

Le pétrole résultant des déversements de pétrole pollue souvent les plans d'eau. Les accidents à grande échelle sont également une cause importante de pollution le long des côtes. L'exemple le plus connu est le déversement d'hydrocarbures.

Déversements d'hydrocarbures de l'industrie des produits chimiques organiques de base est responsable de 82,53 t / an de Benzène, de Toluène, d'Ethylbenzène et de Xylène (BTEX) directement rejetés dans l'eau.

1.2.2.5. Composés organiques

De nombreux composés sont inclus dans cette catégorie. La recherche est axée sur les composés organiques persistants tels que les dioxines et les polychlorobiphényles. Les PCB sont un groupe de 209 composés différents qui sont fabriqués par l'homme, mais qui se trouvent maintenant partout dans le monde en raison de leur persistance et de leur volatilité relative. En raison de leur stabilité, ils ont été largement utilisés dans de nombreuses applications industrielles (comme les fluides hydrauliques ou les liquides de refroidissement) et dans les systèmes ouverts (comme les lubrifiants ou les peintures). Un autre type significatif de composés inclus dans cette catégorie sont les phénols. Les phénols et composés similaires sont principalement présents dans les raffineries et les eaux usées pétrochimiques et sont connus pour avoir un impact négatif significatif sur la vie marine et la santé humaine, car ils sont des cancérigènes bien connus [12].

De plus, les phénols entraînent une augmentation de la demande en oxygène dans l'eau et confèrent également un goût à l'eau potable à de très faibles concentrations de leurs dérivés chlorés. Les principales sources de phénols se trouvent dans les eaux usées provenant des usines de raffinage du benzène, des raffineries de pétrole, des cokeries, des usines chimiques et de la production de plastiques. Un autre exemple est l'aniline (C_6H_7N), qui est un liquide huileux incolore et hautement toxique. Il est utilisé dans la fabrication d'antioxydants et d'accélérateurs de vulcanisation pour l'industrie du caoutchouc, et la fabrication de colorants et de produits pharmaceutiques [12, 13].

Un autre type de contaminant commun trouvé dans les eaux usées est les colorants [14]. Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans l'industrie, par ex. la fabrication de textiles, le tannage du cuir, la production de papier et la technologie alimentaire.

1.3. Les colorants

1.3.1. 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 [15].

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

1.3.2. Classification des colorants

Les colorants présentent diverses structures considérables 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 leurs solubilités [16].

A. Classification chimique

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

B. 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 I.1 nous présentons les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Tableau I.1 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile[17].

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.

1.3.3. Aspect toxicologique

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

1.3.3.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développées[18]. En effet, des chercheurs[19], Ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. 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[18].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observées avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chéilite de rouge)[19]. 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[19]. 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[20].

D'autres recherches[19], ont signalées que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de hépatomes 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. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acéto-arsénite 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[19]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années[19].

1.3.3.2. Toxicité sur les milieux aquatiques

Il est impossible de donner un résumé complet des risques d'impact sur l'environnement que représentent les colorants en raison de la grande quantité de substance différente et du fait que ces impacts ne sont pas parfaitement connus dans toutes leurs ampleurs. Il convient cependant de citer ce qui suit :

a. Toxicité sur les plantes aquatiques

Le plus grand problème environnemental que présentent les agents colorants est leur capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et affectant la chaîne alimentaire.

b. Toxicité sur les poissons

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il est une source d'alimentation importante pour 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 CL50 supérieures à 1 mg/L, concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable. Les 2% restantes se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane[21].

1.3.4. Procédés de traitement des colorants

D'après les données fournies par le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement et publiées par le CAR/PP[22], la consommation annuelle de l'industrie textile algérienne est de 40,12 tonnes de pigments et de colorants. 30% des industries correspondant aux sous-secteurs textiles de la teinture, du finissage et de l'impression possèdent des stations d'épuration des eaux résiduaires et 70% réalise le rejet sans épuration préalable.

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I.2). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau I.2 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile[23].

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 - 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 - 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 - 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 - 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 - 50
Soufré	Cellulose	60 - 90	10 - 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 - 10

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles[24, 25] se divisent en trois types :

a. Les procédés biologiques :

- ✓ Traitement aérobie,
- ✓ Traitement anaérobie.

b. Les procédés chimiques :

- ✓ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl , H_2O_2),
- ✓ Réduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$),
- ✓ Méthode complexométrique,
- ✓ Résine échangeuse d'ions.

c. Les procédés physicochimiques :

- ✓ Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- ✓ Osmose inverse, filtration,
- ✓ Incinération,
- ✓ Adsorption.

1.4. L'adsorption**1.4.1 Généralités et définitions**

L'adsorption est un phénomène naturel pouvant être exploité pour un grand nombre d'applications, telles que : la séparation d'un mélange liquide[26, 27] ou gazeux[28, 29], la purification[30], le stockage de gaz comme l'hydrogène[31, 32]. Les exemples d'adsorbants sont multiples et très variés comme les adsorbants d'humidité ou les charbons actifs dans les cartouches de masque à gaz. Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser en 1881 pour désigner une absorption qui ne se produit qu'en surface du solide, sans pénétration. L'adsorption est un phénomène physico-chimique consistant en l'accumulation ou enrichissement d'une substance, ou fluide, à l'interface de deux surfaces non miscibles [31]

Le phénomène inverse se nomme la désorption. La molécule qui s'adsorbe est appelée l'adsorbat et le solide sur lequel elle s'adsorbe, l'adsorbant. Deux types d'adsorption se distinguent alors : la chimisorption et la physisorption[31, 32].

1.4.2. Types d'adsorption

A. 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 sont directement liées au solide[33]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol[34].

B. 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[33]. 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)[35]. La physisorption est rapide et réversible.

1.4.3. Cinétique d'adsorption

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. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes[36].

- A. Diffusion externe : qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
- B. Diffusion interne : qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

C. Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

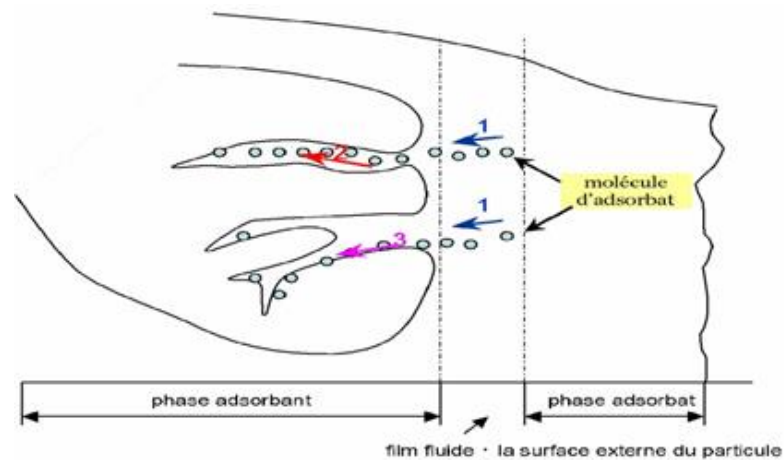


Figure I.1 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbât au sein d'un grain : 1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface.

1.4.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

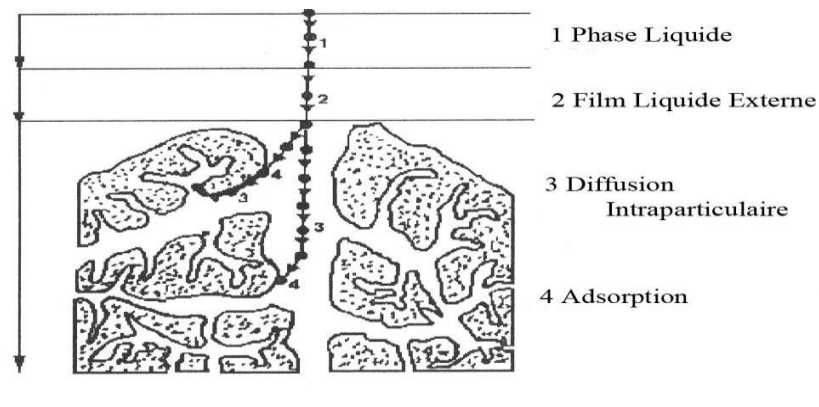


Figure I.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux[37].

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 intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

1.4.5. 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 :

a. La température

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

b. 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.

c. Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de 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.

1.4.6. L'isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant la quantité d'adsorbat adsorbée par un matériau en fonction de la pression d'équilibre (ou la concentration) de l'adsorbat à température constante.

Le phénomène de physisorption à la surface d'un solide peut être représenté en 4 étapes comme le montre la figure I.3. On peut ainsi observer l'augmentation du recouvrement de la surface d'un matériau par l'adsorbat. En premier lieu (a) une adsorption localisée sur des sites préférentiels, suivie de la formation d'une monocouche statistique (b), vient le remplissage des micropores (c) et enfin la formation de multicouches (d) et éventuellement d'une condensation capillaire.

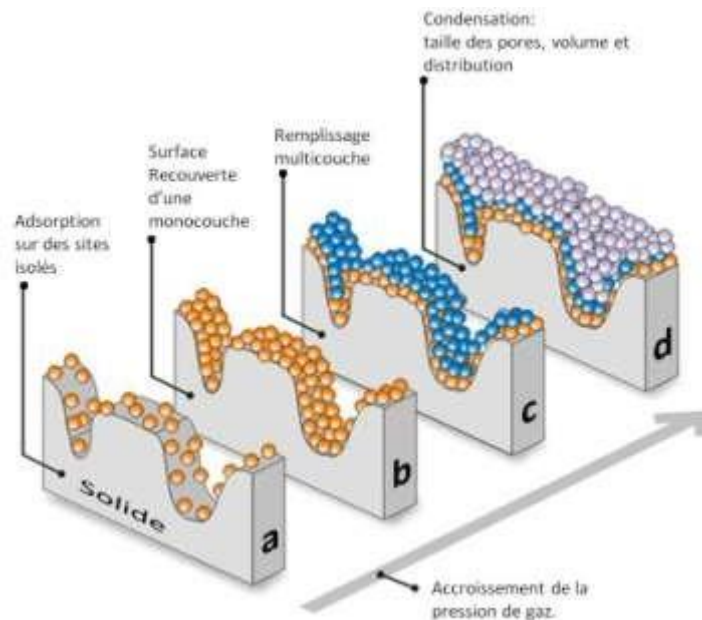


Figure I.3 : Adsorption en surface d'un solide poreux. Avec (a) Adsorption localisée ; (b) Monocouche ; (c) Remplissage des micropores ; (d) Multicouches et Condensation capillaire[38].

Une classification d'isothermes d'adsorption-désorption théoriques, Figure I.4, a été établie par l'IUPAC12 dès 1985 en fonction d'une première classification établie par Brunauer[39].

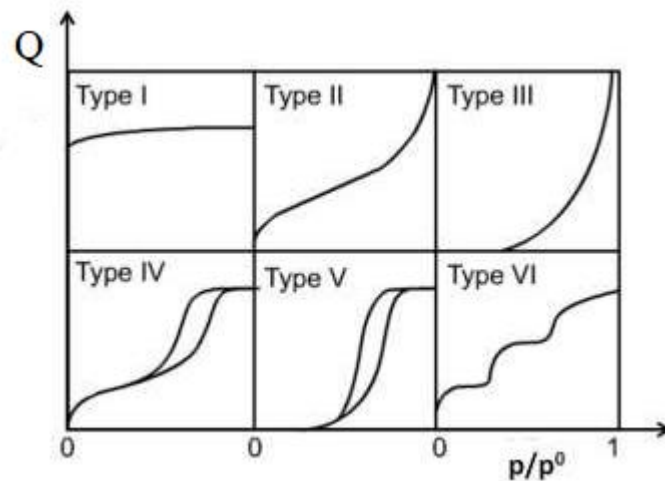


Figure I.4 : Classification des isothermes d'adsorption physique selon l'IUPAC[40].

- L'isotherme d'adsorption de type I est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.
- L'isotherme d'adsorption de type II est caractérisée par une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue pour des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface des quels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Cette isotherme d'adsorption est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.
- L'isotherme d'adsorption de type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II pour les pressions relatives les plus basses ($< 0,42$ dans le cas de l'adsorption de diazote à 77K). Mais pour les pressions relatives les plus élevées l'isotherme de type IV est caractérisée par un palier de saturation de longueur variable pouvant être parfois réduit à un point d'inflexion. Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible et une hystérèse est généralement observée.
- Les isothermes de type III et V sont rares et diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme est interprété comme la faiblesse des interactions adsorbant/adsorbable. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

➤ L'isotherme d'adsorption de type VI présente des "marches". Cette isotherme est observée dans le cas de formation de couches adsorbées successives sur des surfaces énergétiquement homogènes.

Les isothermes réelles obtenues expérimentalement ne correspondent que rarement à l'un des types précités[41]. Une interprétation d'isotherme expérimentales est faite donc par portions en fonction de ces isothermes types.

1.4.7. Modèles d'adsorption

Différents modèles ont été proposés pour décrire une isotherme d'adsorption expérimentale. Ces modèles diffèrent entre eux par les hypothèses faites sur la nature des sites, ou encore sur la prise en compte de paramètres tels que les interactions des molécules adsorbables entre elles. Les plus utilisés sont des modèles, qui ne sont valables que sur une portion de l'isotherme d'adsorption. Le plus connu est sans doute le modèle développé par Irving Langmuir en 1916[42] (Prix Nobel de chimie en 1932). Parmi les différents modèles on site les plus couramment rencontrer.

1.4.7.1. 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).

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + C_e}$$

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

K_L : la constante de l'équilibre d'adsorption.

1.4.7.2. 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 :

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

Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide,

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption,

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[43].

1.4.8. Travaux réalisés sur l'adsorption

Au niveau de notre département, plusieurs travaux sur l'adsorption ont été réalisés pour éliminer les différents polluants organiques et inorganiques à phase aqueuse (tableau 1.3).

Adsorbant	Polluant	Auteurs
Surfactants modifiés à base d'une bentonite algérienne	Dérivés phénoliques	O. Bouras <i>et al.</i> 1999 [44]
L'argile pontée et de matériau inerte	Jaune Basique 28	B. Cheknane <i>et al.</i> 2010 [45]
L'argile modifiée à base d'une bentonite algérienne	Caesium	A. Ararem <i>et al.</i> 2011 [46]
Résidus de café	Vert Malachite	Z. Benmaamar <i>et al.</i> 2016 [47]
NanoTube	Cadmium	K. Seffah <i>et al.</i> 2017 [48]

Tableau 1.3 : Quelques travaux sur l'adsorption réalisés au niveau du département de Génie Des Procédés à l'université de Saad Dahleb Blida

1.5. Généralité sur les adsorbants

1.5.1 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 côté 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.

1.5.2. 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 1-4.

Tableau 1-4 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels[49].

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

1.6. Les coquillages

1.6.1. 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[51].

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[52].

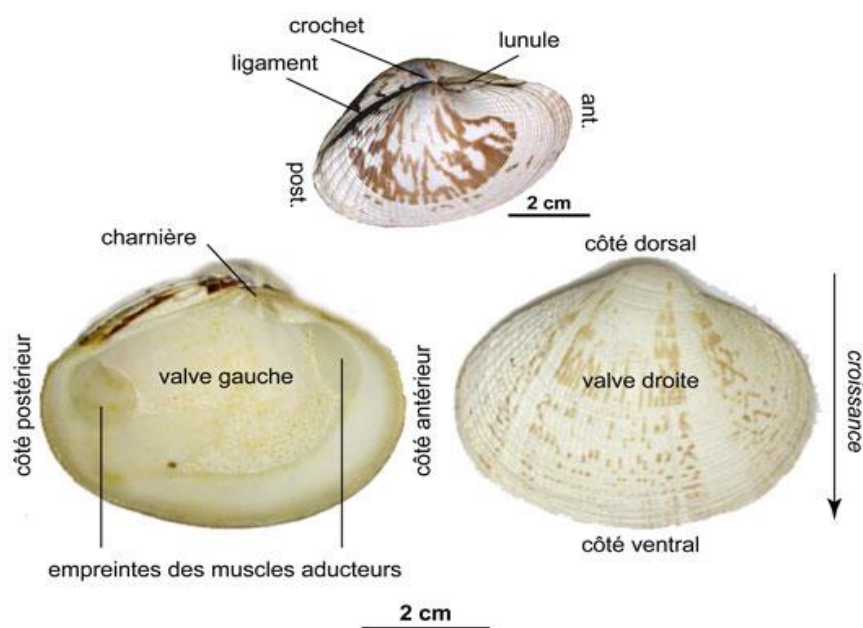


Figure 1.5 : Représente un côté postérieur et antérieur d'une bivalve.

1.6.2 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 sécrété par l'organisme. On parle de biominéral ou bio carbonate. 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[52].

A. 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 coquille 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.

B. 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 bio carbonaté).

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 fait près des bords du manteau et l'épaississement fait sur tout l'intérieur de la coquille[52].

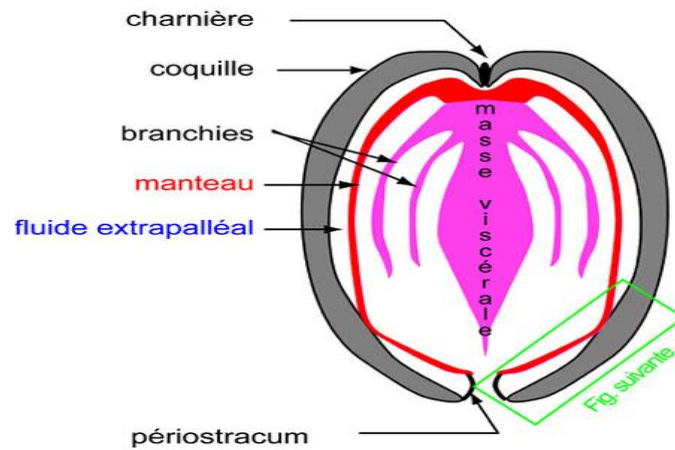


Figure 1.6: Représente une coupe schématique d'un bivalve montrant le manteau qui entoure le corps de l'animal[52].

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 péri ostracum (fine couche de protéines qui couvre la surface externe de la coquille), se trouve un fluide appelé fluide extra palléal au sein duquel la fabrication de la coquille a lieu ; c'est la bio minéralisation[52].

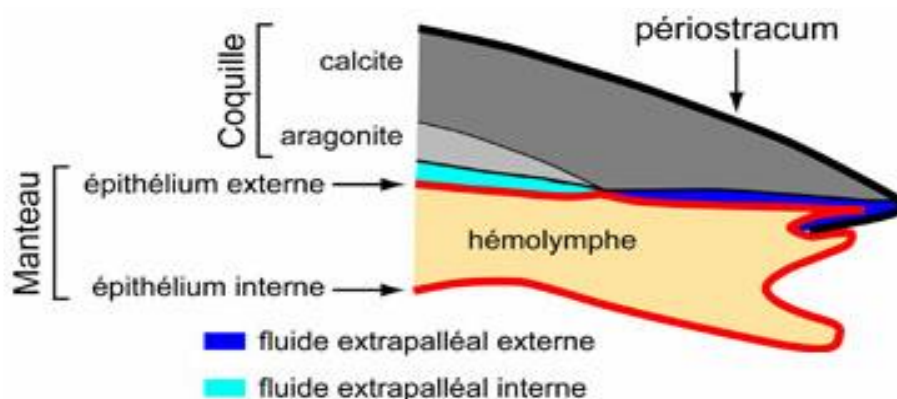


Figure 1.7 : Schéma du bord ventral d'un bivalve de type moule montrant l'anatomie(simplifiée) du manteau et la localisation du fluide extra palléal[52].

CHAPITRE 2

MATERIEL ET METHODES

2.1. Introduction

Ce chapitre expose les procédures de préparation de l'adsorbant, la nature et les propriétés de l'adsorbant et les réactifs utilisés, 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 Rouge Congo (RC).

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 (2,5-12), la température (30-50 °C), le temps de contact (0-1440 min), la concentration initiale du colorant (100-1000 mg /L), la masse initiale de l'adsorbant (5-120 mg./L), la concentration initiale de NaCl (5-23.9 g/L), la taille de particule (<32 µm à 70-100µm], la dose [5-120 mg] et la vitesse d'agitation (200-500 tr/min).

2.2. Matériel

2.2.1. Petit matériel

- A. Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, spatule, barreau magnétique, flacons.
- B. Filtre à seringue ($\emptyset = 0.45\mu\text{m}$).
- C. Mortier.
- D. Barreau magnétique.
- E. Creuset en porcelaine.

2.2.2. Appareillage

- 1. Four (Nabertherm, Appendice).
- 2. Etuve (Kottermann 2712, Appendice).
- 3. Microscope électronique à balayage.
- 4. Spectromètre de fluorescence X.
- 5. Spectrophotomètre Infrarouge FT-IR (JASCO 4200).
- 6. Balance de précision (Sartorius).
- 7. Spectrophotomètre UV-vis (Shimadzu UV Sepctrophothmeter, UV-1700, Appendice).
- 8. Centrifugeuse (SIGMA 2-6, Appendice).

9. pH mètre (HANNA HI 2211, Appendice).
10. Plaque chauffante (IKA RH- KT/C).
11. Diffraction rayon x (Perkin Elmer).
12. Secoueur (Edmund Bühler GmbH, Appendice).
13. Bain marie de marque (Huber, Appendice).
14. Tamiseuse (Retsch AS 200, Appendice).

2.2.3. Produits utilisés

1. Coquillage de moule (*Perna perna*, Appendice).
2. Rouge Congo.
3. Acide nitrique (HNO₃, 65%, PRS Panreac).
4. Hydroxyde de sodium (NaOH, 98%, PRS Panreac).
5. Nitrate de potassium (KNO₃, 99%, Sigma- Aldrich).
6. Eau distillé, (pH (6.7), conductivité (0,5 µS/cm)).
7. Chlorure de sodium (NaCl, 98%, PRS Panreac).
8. Sulfate de magnésium (MgSO₄, 99,5%, Sigma- Aldrich).
9. Sulfate de sodium (Na₂SO₄, 99%, Sigma- Aldrich).
10. Chlorure de potassium (KCl, 99%, Sigma- Aldrich).
11. Bromure de potassium (KBr, 99%, Sigma- Aldrich).
12. Bicarbonate sodium (NaHCO₃, 99.7%, Sigma- Aldrich).
13. Acide borique (H₃BO₃, 99.5%, Sigma- Aldrich).
14. Fluorure de sodium (NaF, 99%, Sigma- Aldrich).
15. Chlorure de magnésium Hexahydrate (MgCl₂.6H₂O).
16. Calcium Chloride Dihydrate (CaCl₂. 2H₂O, 99%, Sigma- Aldrich).

2.3. Méthodes

2.3.1. 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 de la moule 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 en 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 [>32 - <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 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 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.



Figure 2.1 : étapes de préparation de la poudre à base de coquillage de moules.

2.3.2. Méthodes et techniques de caractérisation de l'adsorbant

La caractérisation du matériau adsorbant s'est faite par plusieurs techniques à savoir : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Microscopie électronique à balayage (MEB), Fluorescence des rayons X (XRF), Diffractomètre Rayons X (DRX) et Point de zéro charge (pHpzc).

2.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau[54].

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.

2.3.2.2. 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 $K\alpha$, $2\theta = 0,154 \text{ nm}$, 40 k, 100 mA).

2.3.2.3. Le pH de point de charge nulle (pHpzc)

Le pHpzc 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 NaCl (0.1 M) dans des flacons fermés en 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 pHpzc.

2.3.2.4. La Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Dans la pratique, au XXI^e siècle, un grand nombre de constructeurs proposent des microscopes à balayage de

série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 1nm à 20 nm[55].

2.3.2.5. La Fluorescence des rayons X (FRX)

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide. Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et surtout reproductibles[56].

2.4. Adsorption en réacteur discontinu

2.4.1 Le choix du polluant

Pour évaluer l'efficacité des supports adsorbants, sous formes de poudre à base de coquille de moule dans le traitement des eaux usées, Nous avons utilisé comme essai préliminaire différents colorants tel que le Bleu de Méthylène, Vert Malachite, Orange de Méthyl puis on a opté pour le Rouge Congo en raison de sa disponibilité et des résultats favorables obtenues.

2.4.2. Caractéristiques physicochimique du Rouge Congo

Nous avons choisi comme polluant le rouge congo qui est généré par certaines industries, y compris les textiles, l'impression et la teinture, le papier, le caoutchouc et les industries plastiques. Il est toxique pour de nombreux organismes et est un cancérigène douteux et un colorant mutagène[57], Ce colorant a reçu son nom en hommage à l'exploration du fleuve Congo par Stanley l'année de sa découverte.

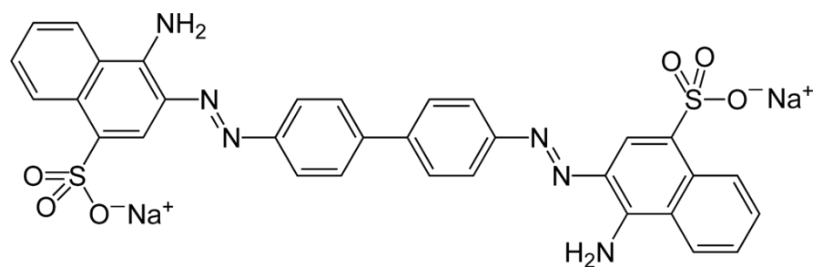


Figure 2.2 : Structure de la molécule de rouge de Congo.

Tableau 2.1 : Les propriétés physicochimiques du Rouge Congo.

Nom	Rouge Congo
Formule brut	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Masse molaire (g/mol)	696,665
λ_{max} (nm)	496
Solubilité dans l'eau	25g/L dans l'eau à 20 °C
pKa	Environ 4
T° fusion	>360°C

2.4.3. 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 (Rouge Congo) est obtenue par balayage entre 400 et 800 nm.

2.4.3.1. Préparation de solution du polluant

La solution de colorant organique utilisé (rouge congo) est préparée à des concentrations différentes. La méthode consiste à préparer une solution mère de concentration égale à 100 mg/L 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]. Et par la suite, nous avons analysé les échantillons par UV-vis à longueur d'onde appropriée pour établir la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de concentration de la solution.

2.5. 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.

2.5.1. 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 rouge congo.

Le protocole expérimental de la cinétique d'adsorption consiste à introduire dans une série de tube à essai des mêmes masses de la poudre de coquillage, 5 mg auxquelles sont ajoutés des mêmes volumes de la solution fille de rouge congo $C = 100\text{mg/L}$ L'ensemble des tubes est placé sous l'agitation, à une température ambiante, dans un secoueur à une vitesse de 200 tours par minute (Figure 2.3).

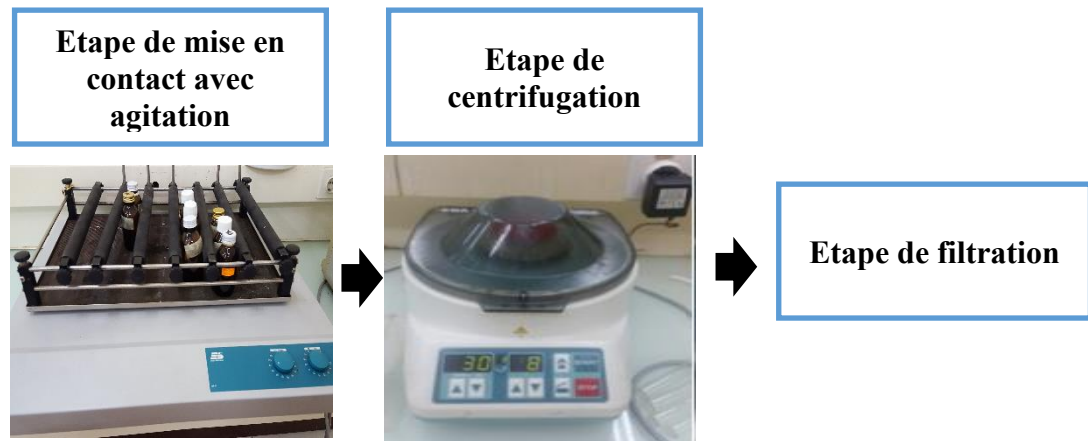


Figure 2.3 : Photo montrant le cycle d'adsorption en mode statique.

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 5 à 1440 minutes de contact. Après centrifugation puis filtration à l'aide de filtre a seringue, les solutions sont analysées directement par spectrophotomètre UV-visible.

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 du rouge congo 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 calculée par :

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

Avec :

R : Rendement d'élimination du polluant (%) ;

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

C_0 et C_e : Concentration initiale et à l'équilibre (mg/L) respectivement ;

V : Volume de la solution (L) ; M : masse de l'adsorbant (g).

2.5.2. Effet de la dose

Pour examiner l'effet de la dose (dose d'adsorbant) sur la capacité d'adsorption du RC, 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 200 mg]. La concentration initiale du rouge congo égale à 100mg/L.

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

C_0 (mg/L)	100
V (mL)	10
m (mg)	[5 à 200]
Temps d'agitation (min)	50

2.5.3. 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 suit : [<32, 32-36, 36-40, 40-75, 75-100 μ 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 2.3 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet des particules.

C_0 (mg/L)	100
V (mL)	10
Diamètre (μ m)	[<32 jusqu'à 75-100 μ m]
Masse optimale (mg)	50
Temps d'agitation (min)	50

2.5.4. 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, 700, 800, 1000mg/L) et qui sont préparées par dilution à partir de la solution mère de Rouge Congo. 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 et la température, qu'on a testés.

Tableau 2.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration initiale.

C_0 (mg/L)	[100 - 1000] mg/L
V (mL)	10
Temps d'agitation (min)	50
Masse optimale (mg)	50
Diamètre (μm)	<32

2.5.5. L'effet de pH

Le pH est un facteur important dans tout processus d'adsorption. C'est pour cela que nous avons examiné l'évolution de l'adsorption en fonction de pH. Ce dernier est ajusté par NaOH (0.1M) et HCl (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 (voir tableau 2.4).

Tableau 2.5 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de pH.

C_0 (mg/L)	100
V (mL)	10
pH	[2,5 jusqu'a12]
Temps d'agitation (min)	50
Masse optimale (mg)	50
Diamètre (μm)	<32

2.5.6. Effet de la vitesse d'agitation

Dans ce paramètre nous avons varié la vitesse de l'agitation [200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 tr/min], en utilisant un secoueur de marque EDMUND BÜHLER GMBH. 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)	100
V (mL)	10
Vitesse d'agitation (tr/min)	[200 à 500]
Temps d'agitation (min)	50
pH optimale	2,5
Masse optimale (mg)	50
Diamètre optimale (μm)	<32

2.5.7. 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 du rouge congo par la poudre à base de coquillage, nous avons utilisé les concentrations suivantes : (5, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 23,9 g/L). Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C_0 , V, temps d'agitation, température, masse d'adsorbant, concentration de NaCl, qu'on a pris.

Tableau 2.7 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration de (NaCl).

C_0 (mg/L)	100
V (ml)	10
pH optimale	2,5
Temps d'agitation (min)	50
Vitesse d'agitation (Tr/min)	300
Masse optimale (mg)	50
Concentration de NaCl (g/L)	(5 jusqu'à 23.9)

2.5.8. 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 303 et 323 K). Le temps de contact est de 50 min.

Le tableau ci-dessous représente les valeurs de C_0 , V , temps d'agitation, la température), qu'on a pris.

Tableau 2.8 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la température.

C_0 (mg/L)	100
V (mL)	10
Température (K)	[303 à 323]
Temps d'agitation (min)	50
pH	2,5
Vitesse d'agitation (Tr/min)	300
Diamètre (μm)	<32
Masse optimale (mg)	50

2.6. 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).

2.6.1. Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible[58].

L'expression est donnée par Lagergren[59]:

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

Où :

K_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du RC en (min^{-1}).

Q_e : quantité du RC adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

Q_t : quantité du RC adsorbée à l'instant t en (mg/g).

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

2.6.2. Le modèle pseudo-second ordre (PSO)

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible[58] :

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante[60] :

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

On trace $\frac{t}{Q_t} = f(t)$, on obtient une droite qui donne K_2 et Q_e

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

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

2.6.3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption[60]. 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'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption[61]. 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-adsorbat. 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 choisi 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.

2.6.4. 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.

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K \cdot C_e}{1 + C_e}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation[62] :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{K \cdot Q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$$

En portant $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{K \cdot Q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et K qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire.

2.6.5. Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich [63] est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes

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

Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide,

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption,

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[43].

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique

$$\ln Q = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

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

2.7. 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[64] :

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

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

Où :

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

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 en (K),

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,

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

Q_e : la quantité adsorbée (mg/g)

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L).

A partir du graphe $\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$, on trouve une droite de pente ΔH° et d'ordonnée à l'origine ΔS° .

2.8. Application de l'adsorption du rouge congo

2.8.1. Préparation de l'eau de mer artificielle

L'eau de mer artificielle est préparée par la méthode de Grasshoff (1976) décrite dans Aminot et Chauss Pied, 1983. Les sels suivants ont été nécessaires à la préparation d'1L d'eau de mer artificielle :

Tableau 2.9 : Le dosage nécessaire à la préparation de l'eau de mer artificielle selon la méthode de Kester et al (1967), Grasshoff (1976).

	<i>Kester et al (1967)</i>	<i>Grasshoff (1976)</i>
Sel	Dissoudre dans 750 ml d'eau déminéralisée :	Dissoudre dans 500 ml d'eau déminéralisée :
NaCl	23,926 g	23,9 g
Na ₂ SO ₄	4,008 g	4,00 g
KCl	0,677 g	0,7 g
NaHCO ₃	0,196 g	0,2 g
KBr	0,098 g	0,1 g
H ₃ BO ₃	0,026 g	0,03 g
NaF	0,003 g	0,003 g
	Ajoutée les solutions titrées	Dissoudre dans 455 ml d'eau déminéralisée
MgCl ₂ , 6H ₂ O	1 mol/L : 53,27 ml	10,8 g
CaCl ₂ , 2H ₂ O	1 mol/L : 10,33 ml	1,5 g
	Compléter à 1000 ml avec l'eau déminéralisée S = 35,00	Mélanger les deux solutions S ~ 35

2.8.2. Application de l'adsorption du RC dans l'eau de mer artificielle et 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 préparées dans différents solvants. Les solutions aqueuses de 100 mg/L de RC qui a été réalisé en dissolvant une quantité correspondante appropriée de RC 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 naturelle (EMN)

prélevée au site de référence ou zone d'activité aquacole (ZAA) à Ain Tagourait-Tipaza plage Suisse (Solution 4), respectivement.

L'adsorption en batch a été réalisée 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 2.10 : Conditions opératoires utilisées pour l'application de l'adsorption de RC dans l'eau de mer naturelle.

Conditions opératoires	Solution 1 (EMA)	Solution 2 (ED)	Solution 3 (SS)	Solution 4 (EMN)
C_0 (mg/L)	100	100	100	100
V (ml)	10	10	10	10
Température (°C)	25	25	25	25
Temps d'agitation (min)	50	50	50	50
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 rouge congo. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption : le temps de contact (5-1440 min), la concentration de l'adsorbant (5-200 mg), le pH (2,5-12), la concentration du polluant (100-1000 mg/L), l'agitation (200-500 tr/min), la température (30-50°C) et la salinité (5-23.9 g/L). Après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les lois de Freundlich et Langmuir qui sont les plus utilisés. Puis nous avons fait différentes applications sur l'eau salée, eau de mer artificielle et eau de mer naturelle.

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 suivantes :

3.2.1. Par 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[65]. L'examen du spectre fait apparaître les bandes d'absorption suivantes.

- ❖ Une bande d'adsorption située vers $875,524 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux vibrations de déformation des groupements C-H (groupement aromatique)
- ❖ Une large bande située entre $1160,18 \text{ cm}^{-1}$ et $1333,24 \text{ cm}^{-1}$ centré vers $1457,921 \text{ cm}^{-1}$ 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 d'adsorption située vers $3448,09 \text{ cm}^{-1}$ indique le H_2O absorbé dans les échantillons.
- ❖ Une bande intense située entre 3788 cm^{-1} et 3588 cm^{-1} centrée vers $3644,80 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux groupes hydroxyles (O-H). Ce résultat est comparable à celui trouvé par EL OUAHABI *et al*, EL HADAD *et al*. [66, 67].

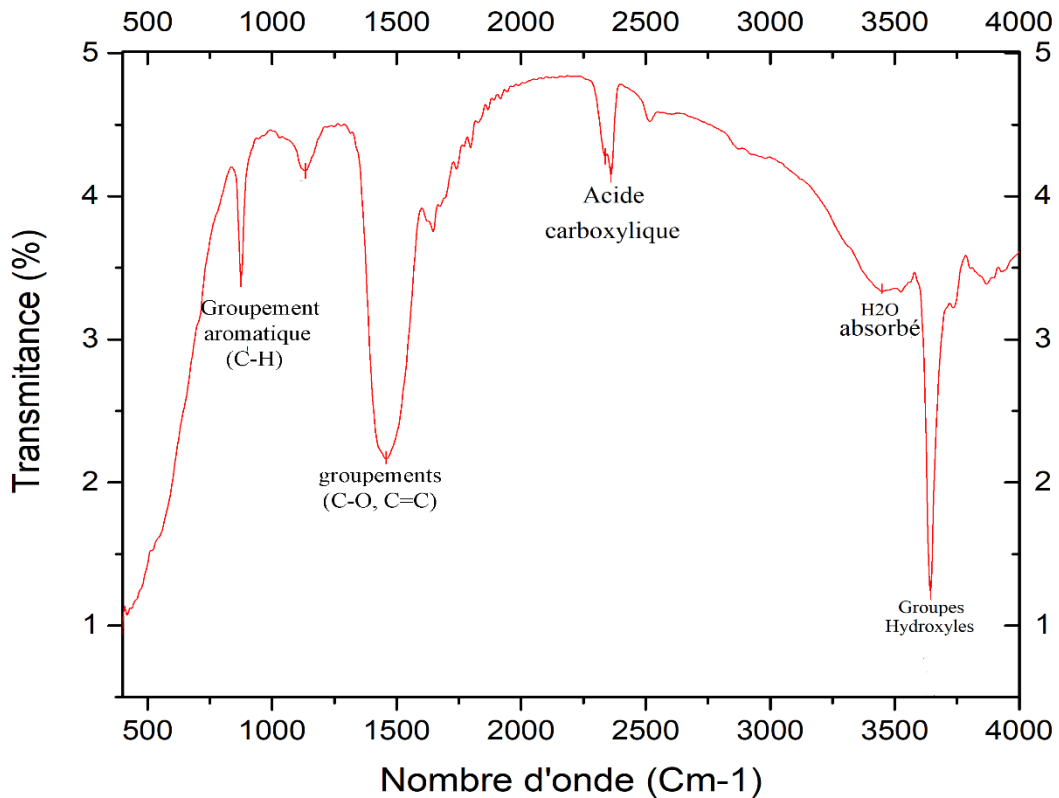


Figure 3.1 : Spectre FTIR de la poudre à base de coquillage de moule.

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 les coups en fonction de 2θ .

- ❖ 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 composée de calcaire et d'aragonite (CaCO_3) caractérisées par les pics situés aux angles suivants : $2\theta = 23.14^\circ, 29.42^\circ, 39.42^\circ, 43.16^\circ, 47.15^\circ, 57.40^\circ$.

- ❖ Et d'autres pics correspondent à l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{HO})_2$) caractérisés par les pics situés aux angles suivants : $2\theta = 18.141^\circ, 28.729^\circ, 34.10^\circ, 50.77^\circ, 54.36^\circ, 56.20^\circ, 59.40^\circ, 62.62^\circ, 64.25^\circ$. Notre résultat est également comparable de celui d'EL HADAD *et al.*[67].

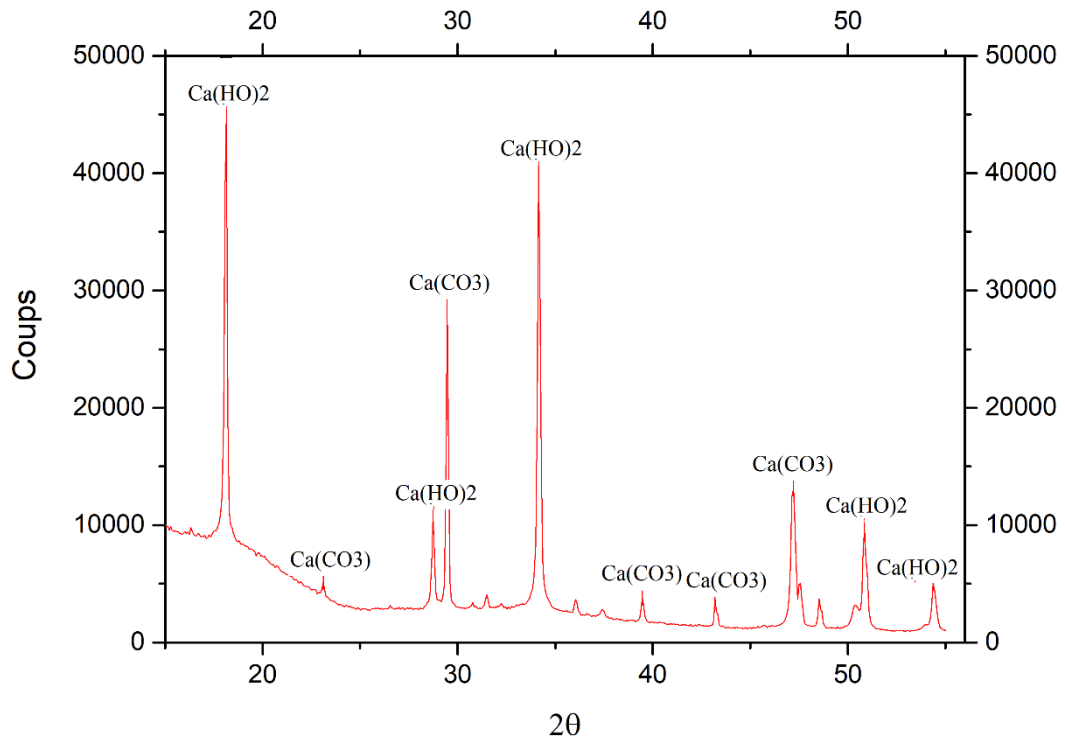


Figure 3.2 : Diffractogramme de la poudre à base de coquillage de moule.

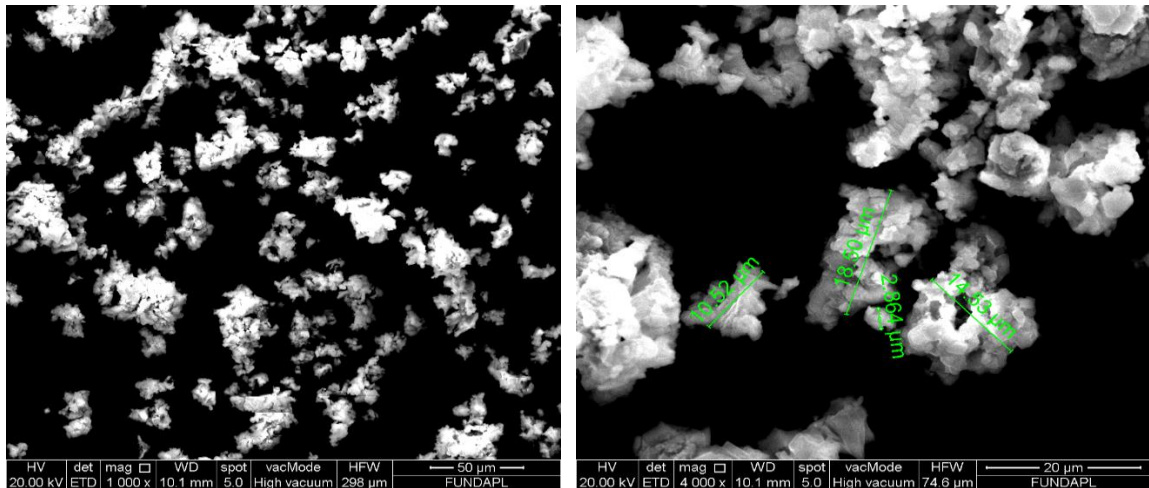
3.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la poudre à base de coquillage de moule est montrée à la figure 3.3 a été observé à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type HITACHI SC-2500. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30.000 fois.

Plusieurs photographies ont été enregistrées pendant les observations au MEB, sur différentes zones visualisées et avec différents grossissements.

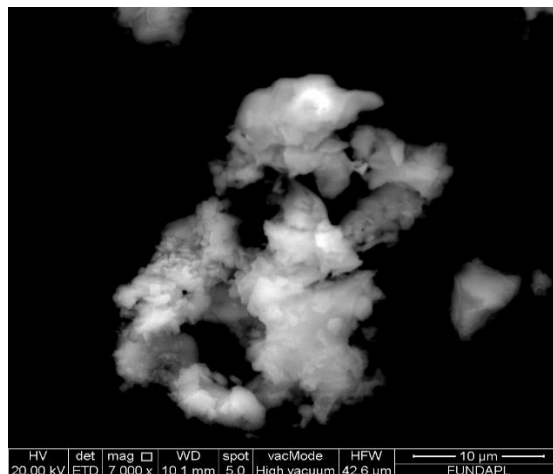
La Photographie (A) avec un grossissement 1000x montre une population de particule de différente taille et différente forme, La Photographie (B) avec un grossissement

4000x met en évidence la taille de quelque particule comprise entre 2 et 18 μ m. La Photographie (C) avec un grossissement 7000x montrent une surface hétérogène d'une particule.



(A)

(B)



(C)

Figure 3.3 : MEB Micrographe de la poudre à base de coquillage de moule.

3.2.4. Fluorescence des rayons X (FRX)

La composition chimique de la poudre à base de coquillage de moule est représentée dans le tableau 3.1. Le principal composant minéralogique est le Ca avec une concentration de 74,473%. Et aussi d'autres composants chimiques d'une faible concentration (ppm) comme le Al, Si, S, Cl, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr, Sn, Re. Il y a des différences dans la composition chimique parce que les moules sont des filtres à eau[68].

Un certain nombre de facteurs influent sur la composition chimique et le profil des oligo-éléments des coquilles de mollusques marins, y compris les espèces, la géochimie régionale et la température et la salinité de l'eau dans l'environnement en croissance[69].

Tableau 3.1 : La composition chimique de la poudre à base de coquillage de moule.

Compound	Al	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn
Conc	432.1	692.5	1050.9	367.3	74.473	16.2	79.2	24.3	29.2
Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm
Compound	Br	Rb	Sr	Zr	Sn	Sm	Re		
Conc	100.3	1.5	1888.2	4.4	81.7	0.0	3.4		
Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm		

3.2.5. 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 3.4 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 12,5 ainsi pour des pH supérieurs au pH_{pzc}, la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs à 12,5 la surface est chargée positivement.

Ce résultat est différent de celui trouvé par EL HADDAD *et al*[53]. Cela est peut-être dû à la composition chimique de la coquille de moule utilisée, d'autres résultats déjà trouvés par EL OUAHABI *et al*, sont presque identiques aux nôtres.

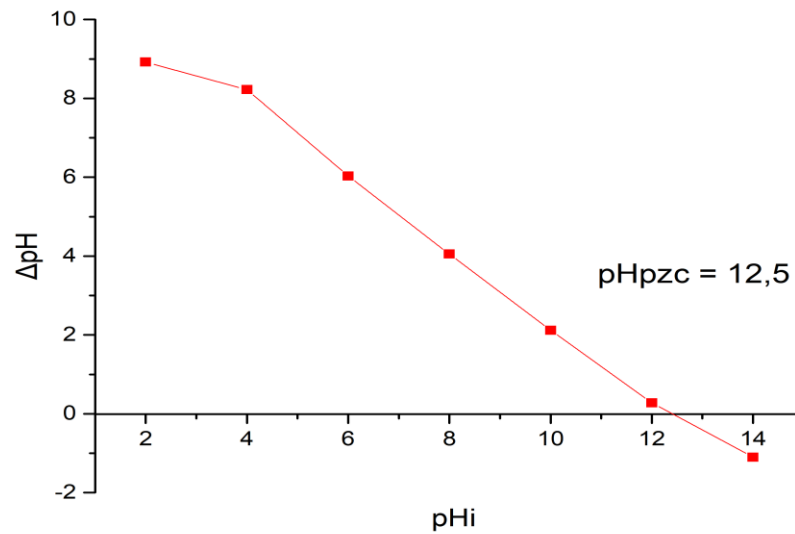


Figure 3.4 : Détermination du pH_{PZC} de la poudre à base de coquillage de moule.

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

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

La figure 3.5, nous permettent d'identifier de bande maximale du RC dans l'eau distillée. Le tableau 3.2 indique la longueur d'onde maximum (λ_{max}) pour ce colorant.

Tableau 3.2 : Représente la valeur de λ_{max} (nm) du RC.

Adsorbant	Rouge Congo
λ_{max} (nm)	496

Ainsi, les résultats de l'analyse de solution nous ont permis de tracer la courbe d'étalonnage représenté par les figures 3.6.

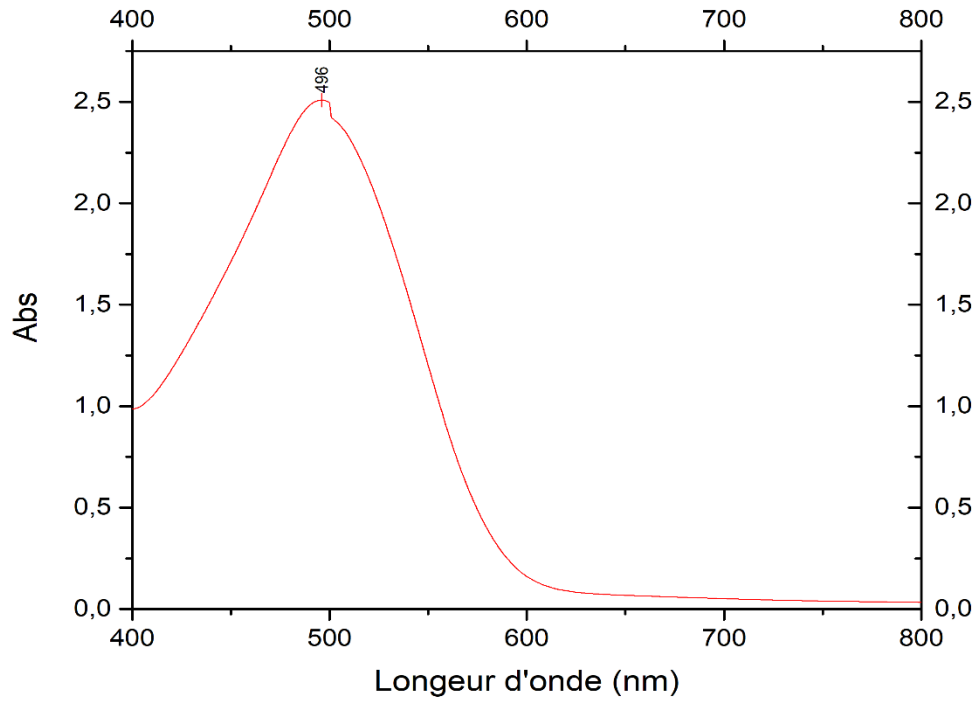


Figure 3.5 : Spectre visible du colorant rouge congo étudié.

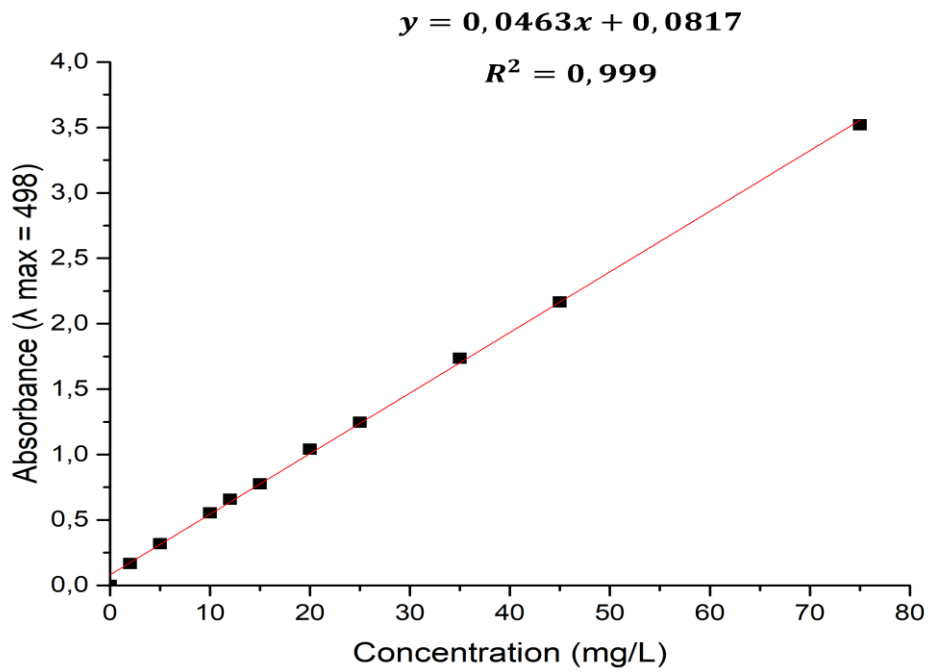


Figure 3.6 : Représente la courbe d'étalonnage du RC.

3.4. Etude de l'adsorption du RC 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 à 1440 min) 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 sont présentés dans la figure 3.7 donnant l'évolution de Q (mg/g) 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 palier).

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

- Une première zone rapide située entre 5 min et 50 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 50 et 1440 minutes, 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 de 50 minutes de contact sera appliquée dans les différents tests d'adsorption ultérieurs. Ces résultats obtenus sont presque comparables à celui d'*EL HADAD et al.*[67], qui a trouvé que l'adsorption atteint la saturation à 60 minutes, par contre *EL OUAHABI [66] et al* à trouver un temps plus élevé qu'elle a estimé de 120 à 150 minutes.

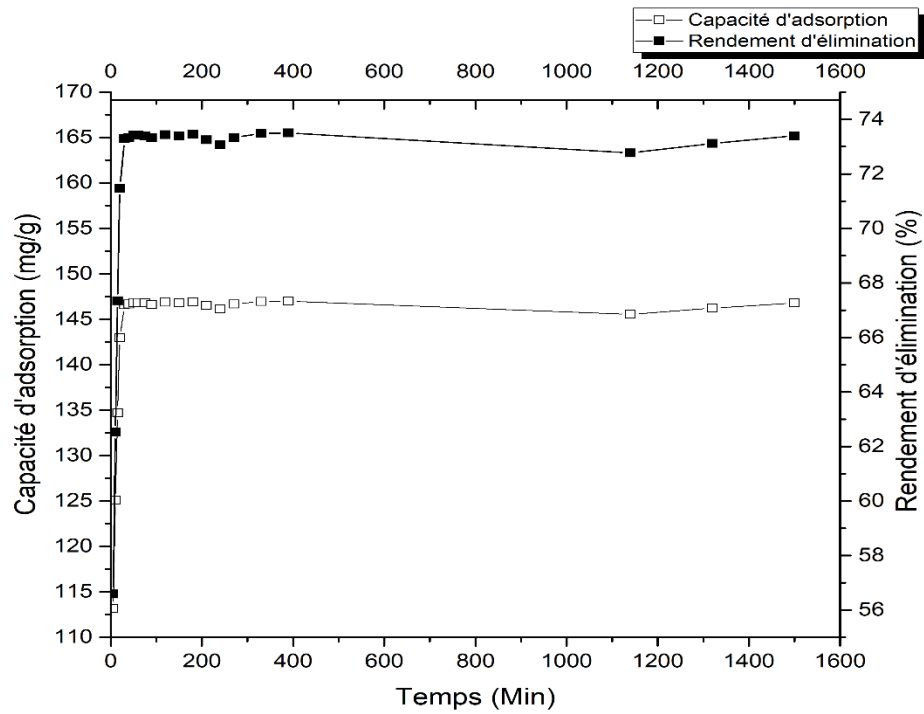


Figure 3.7: Effet de temps sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg/g) ($V_{\text{solution}}= 10 \text{ ml}$, $V_{\text{agitation}}= 200 \text{ tr/min}$, temps [5min - 24h], $T = T_{\text{ambiante}}$, $m= 5 \text{ mg}$, [RC] $C_0=100\text{mg/L}$).

3.4.2. Effet de la masse

Pour examiner l'effet de la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du RC, on fait varier la quantité initiale de l'adsorbant de [5 jusqu'à 200 mg]. La courbe ci-dessous représente les résultats obtenus.

Les résultats de la figure 3.8 montrent que la quantité adsorbée diminue jusqu'à atteindre une valeur de 4,97 mg/g, 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 99,61% avec une quantité adsorbée de 19,92 mg/g pour une quantité de la poudre à base de coquillage de moule de 50 mg, puis qu'il se stabilise. La diminution de la quantité adsorbée peut être expliquée par l'encombrement et la non-saturation des sites d'adsorption. Ce résultat est comparable avec EL HADAD *et al.*[67].

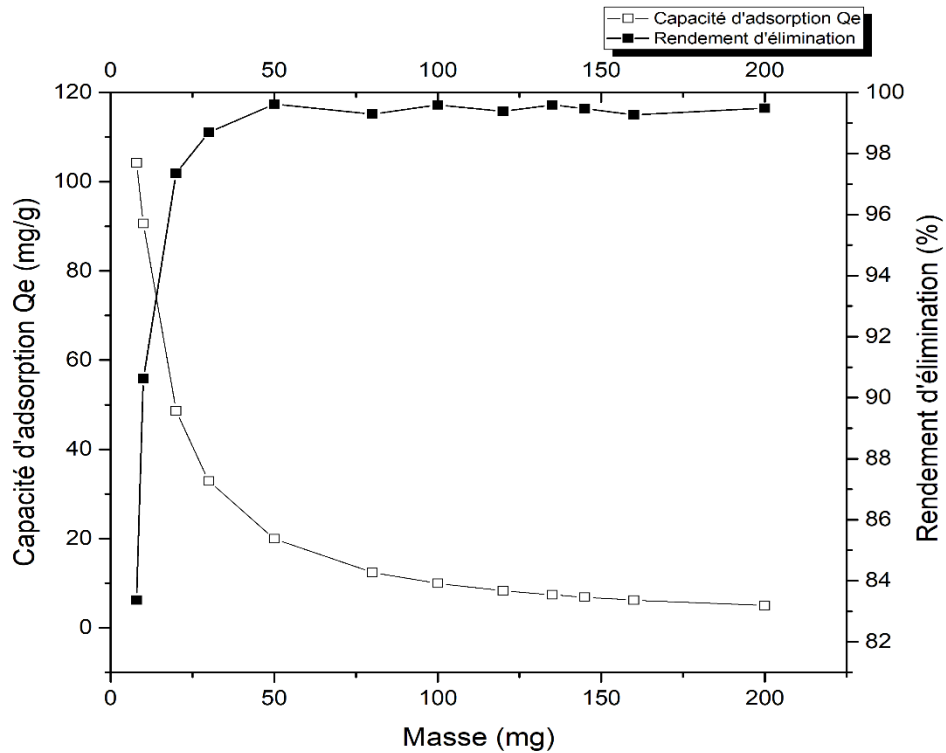


Figure 3.8 : Effet de masse sur la biosorption (%) et la quantité Adsorbée de RC (mg/g)
 ($V_{\text{solution}}= 10 \text{ ml}$, $V_{\text{agitation}}= 200 \text{ tr/min}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, $m= [5-200 \text{ mg}]$; [RC]
 $C_0=100 \text{ mg/L}$).

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 suit : [<32 , $32-36$, $36-40$, $40-75$, $75-100\mu\text{m}$].

Les résultats sont donnés sous forme d'histogramme exprimant le rendement d'élimination en fonction de diamètre de l'adsorbant.

La figure 3.9 montre la variation du rendement d'élimination du RC en fonction du diamètre de l'adsorbant. Analysant la figure, on constate une diminution du rendement d'élimination du RC lorsque le diamètre augmente. Le taux d'élimination atteint son maximum au-delà d'une valeur de diamètre $< 32 \mu\text{m}$ avec une valeur de 99,96%.

Cela peut être dû à la surface spécifique de la particule, plus la taille de la particule est petite plus la surface spécifique est grande, donc plus la surface de contacts entre la poudre et le polluant devient grande, Notre résultat est proche d'EL HADAD *et al.*[67].

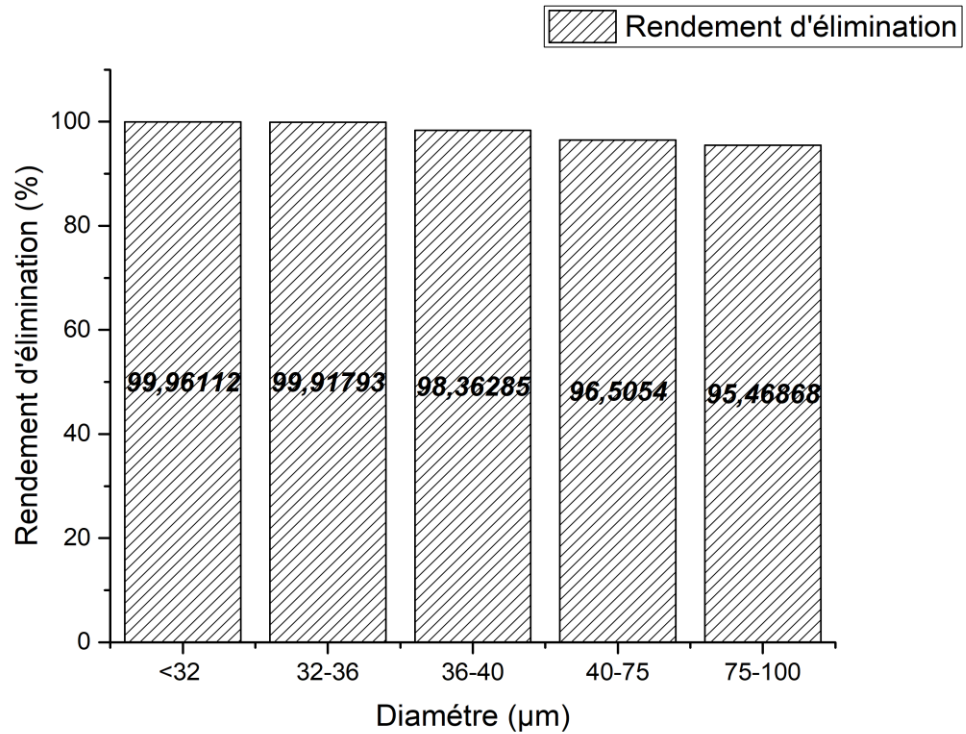


Figure 3.9 : Effet du diamètre sur la biosorption (%) ($V_{\text{solution}}= 10 \text{ ml}$, $V_{\text{agitation}}= 200 \text{ tr /min}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, $m= 50 \text{ mg}$, $C_0=100\text{mg/L}$, Diamètre [<32 jusqu'à $75-100 \mu\text{m}$]).

3.4.7. Effet de la concentration

Dans la présente étude nous avons travaillé avec les concentrations suivantes : (100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 ,800, 1000mg/L) et qui sont préparées par dilution à partir de la solution mère de rouge congo. La courbe ci-dessous représente les résultats obtenus.

Selon la figure 3.10, nous constatons que la quantité adsorbée du RC augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de ce dernier, parallèlement nous observons un rendement maximal égal à 99,65% d'élimination dans une concentration égale à 100mg/L, Le rendement diminue avec l'augmentation de la concentration jusqu'à ce qu'il atteigne un taux égal à 94.23 % dans la concentration égale à 800mg/L, puis nous obtenons presque un palier qui indique le début de saturation des sites d'adsorption.

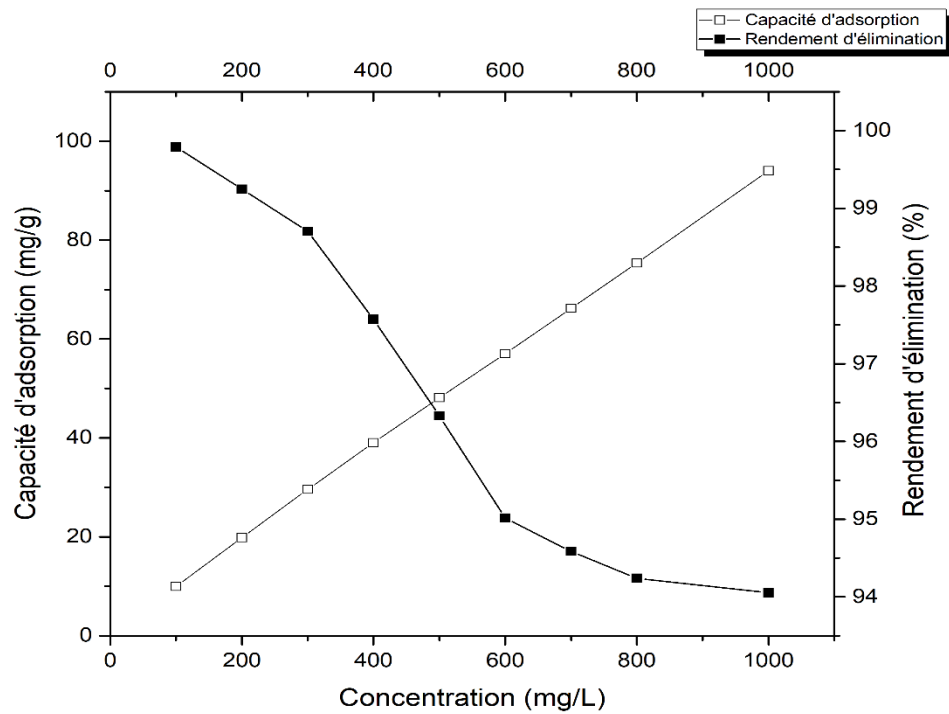


Figure 3.10: Effet de la concentration du polluant sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg/g) ($V_{\text{solution}} = 10$ ml, $V_{\text{agitation}} = 200$ tr/min, $T = T_{\text{ambiante}}$, $m = 50$ mg, Diamètre $< 32\mu\text{m}$, $C_0 = [100-1000$ mg/L]).

3.4.8. Effet du pH

Le pH de la solution de colorant joue un rôle important dans l'ensemble du processus d'adsorption et en particulier dans la capacité d'adsorption[70], 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 3.11.

On observe une quantité maximale d'adsorption d'environ $19,93$ mg. g^{-1} avec un rendement de $99,68\%$ dans un pH égale à $2,5$, ensuite la quantité adsorbée et le rendement diminuent légèrement lorsque le pH a augmenté de $2,5$ à 12 jusqu'à attendre une quantité adsorbée égal à $19,72$ mg. g^{-1} et un rendement de $98,62\%$, donc le pH optimal adopté pour le rouge congo est de $2,5$.

L'adsorption la plus faible du colorant RC à pH alcalin est due peut-être à la présence d'ions OH^- en excès, déstabilisant les colorants anioniques et sont en compétition avec les anions colorants pour les sites d'adsorption.

Un pH acide joue un rôle très important dans l'adsorption du colorant sur la poudre à base de coquille de moule, il y a une forte attraction électrostatique entre les surfaces chargées positivement de l'adsorbant, en raison de l'ionisation des groupes fonctionnels de l'adsorbant, et le colorant anionique chargé négativement[71], Lorsque le pH augmente, la répulsion électrostatique augmente et le taux d'adsorption diminue[72], Le résultat que nous avons trouvé est comparable avec celui d'*EL OUAHABI et al*[66].

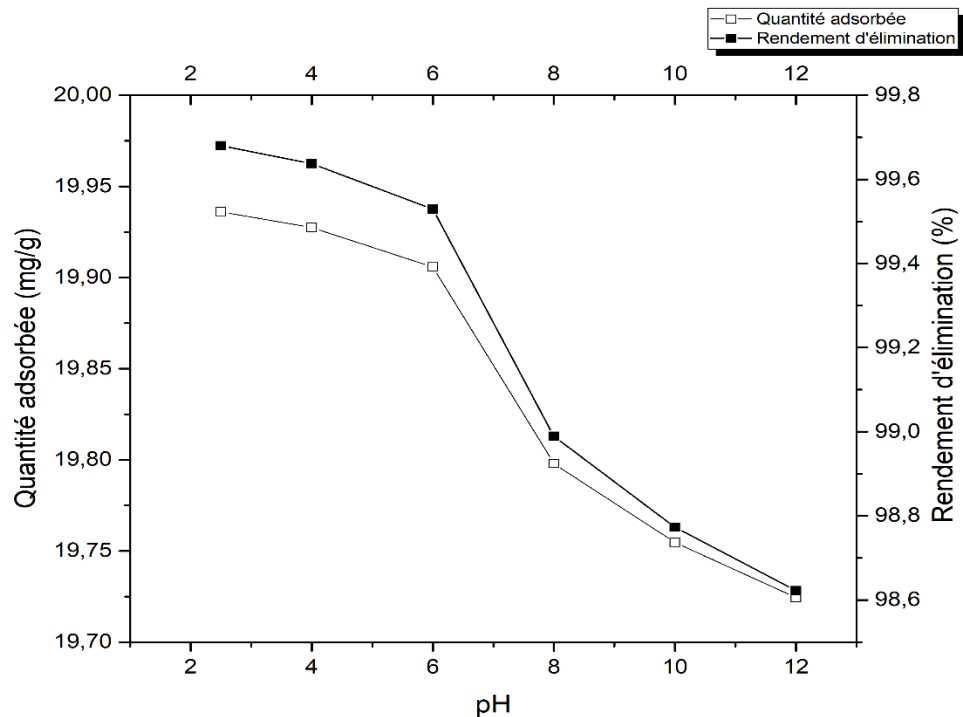


Figure 3.11 : Effet du pH sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg/g) ($V_{\text{solution}} = 10 \text{ ml}$, diamètre $< 32 \mu\text{m}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, $m = 50 \text{ mg}$, $\text{pH} = [2,5-12]$, $[\text{RC}] C_0 = 100 \text{ mg/L}$).

3.4.9. Effet de la vitesse

Dans ce paramètre nous avons varié la vitesse d'agitation [200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$]. Les résultats ont été donnés sous forme de courbe exprimant la quantité adsorbée et le rendement d'élimination en fonction de la vitesse d'agitation.

Selon la figure 3.12, nous constatons que le rendement d'élimination du RC augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation avec un rendement max égale à 99,7%, ainsi nous remarquons que la quantité adsorbée augmente jusqu'à une valeur de vitesse d'agitation qui égale à 300 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une quantité adsorbée de 19,94 mg/g, puis

nous observons une diminution du rendement jusqu'à 99,61% et la quantité adsorbée jusqu'à 19,92 mg/g.

L'agitation généralement diminue l'épaisseur de la couche limite autour des particules d'adsorbant qui résulte de l'augmentation du degré de mélange, donc peut être que quand le mélange est agité, les particules solides se déplacent rapidement avec la solution, augmentant ainsi la concentration du colorant au voisinage de leur surface, probablement vers une valeur proche de la concentration au sein de la solution ce qui conduit à une augmentation du rendement d'adsorption.

La diminution du rendement et la quantité adsorbée est due peut-être aux petits grains de la poudre à base de coquille de moule qui se colle au récipient lors ce que la vitesse devient élevée et par conséquent le contacte entre la solution et la poudre diminue ainsi que le rendement et la quantité adsorbée.

Une vitesse d'agitation très élevée fournit une énergie additionnelle suffisante pour briser les liaisons éventuellement formées entre les ions et la surface adsorbant.

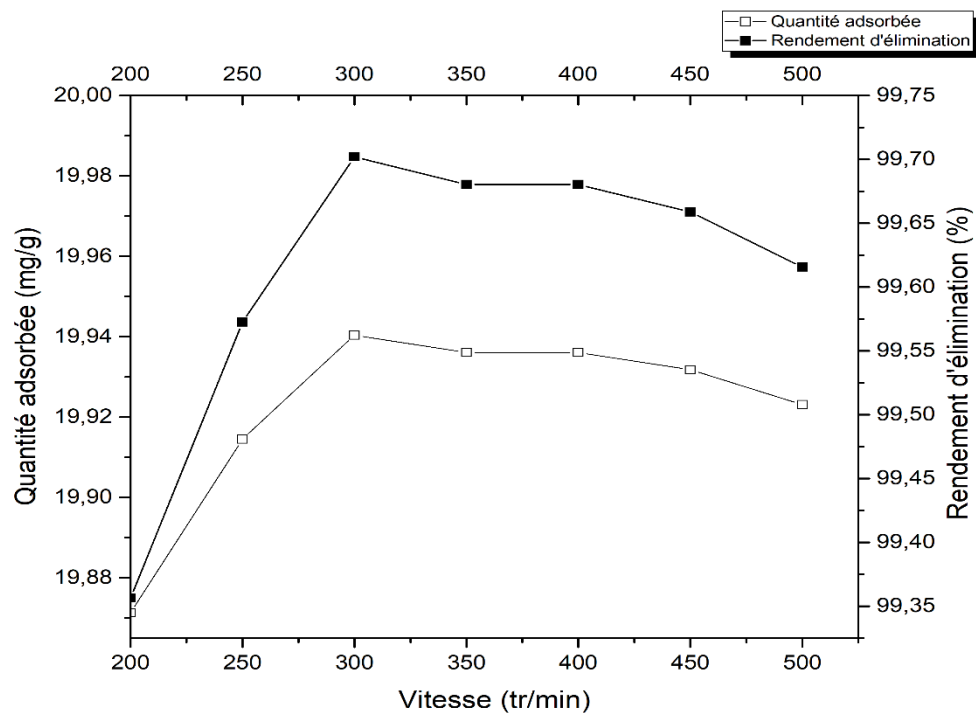


Figure 3.12 : Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg/g) ($V_{\text{solution}} = 10 \text{ ml}$, $V_{\text{agitation}} [200 - 500 \text{ Tr/min}]$, $T = T_{\text{ambiante}}$, $\text{pH} = 2.5$, $m = 50 \text{ mg}$, $[\text{RC}]C_0 = 100 \text{ mg/L}$).

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 du sel (NaCl) sur le rendement d'élimination et la quantité adsorbée de RC par la poudre à base de coquillage nous avons travaillé avec les concentrations suivantes : (5, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 23.9 g/L).

Analysant la figure 3.13, nous observons que l'ajout de NaCl [5 - 23.9 g/L] a conduit à la diminution de l'adsorption de colorant RC, le rendement d'élimination du RC ainsi que la quantité adsorbée diminuent avec l'augmentation de la concentration de sel d'un rendement et quantité adsorbée maximum de 99,68% et 19,93 mg/g respectivement dans 5 g/L de NaCl vers un minimum égale à 75.7% et 15,08 mg/g dans 23,9 g.L⁻¹ de NaCl, ces résultats peuvent être expliqués 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.

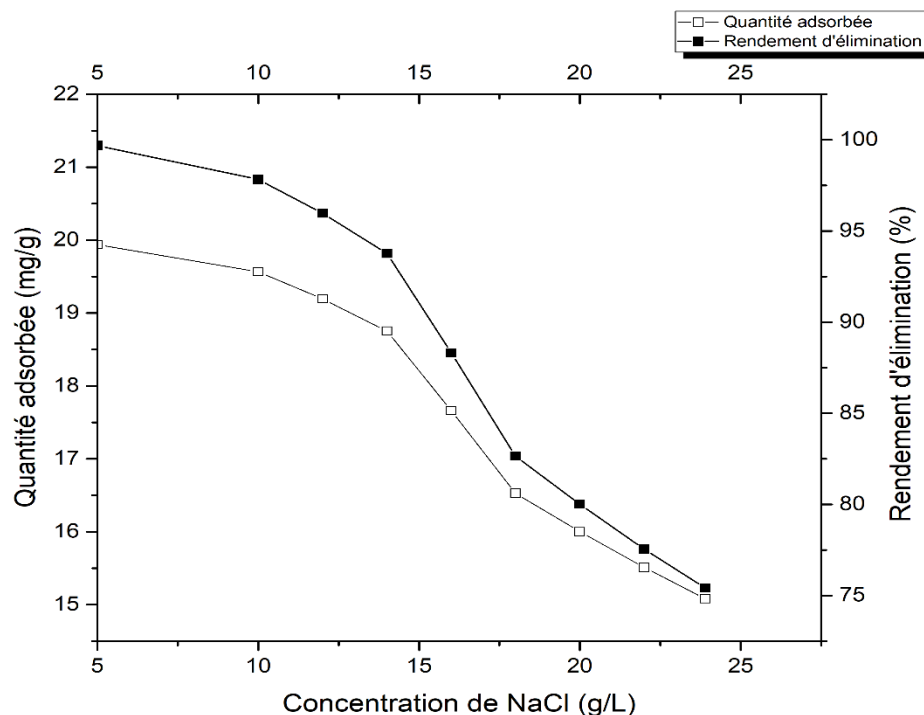


Figure 3.13 : Effet de la concentration de NaCl sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg/g) ($V_{\text{solution}}=10$ ml, $[\text{NaCl}] C = [5- 23.9$ g/L], $T = T_{\text{ambiante}}$, $\text{pH} = 2.5$, $V_{\text{agitation}}= 300$ tr/min, $m= 50$ mg, $C_0=100$ mg/L).

3.4.9. 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 (303-323 K). Le temps de contact est de 50 min. La figure 3.14 représente les résultats obtenus.

Dans la gamme de températures étudiée (303-323K). Cette courbe montre clairement que le changement de température affecte légèrement l'efficacité de l'adsorption de ce colorant.

La courbe montre une augmentation du 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 3.14 que la quantité adsorbée croît avec l'augmentation de la température puis nous obtenons presque un palier qui indique le début de saturation des sites d'adsorption. Notre résultat est comparable de celui d'EL HADAD *et al.* [67].

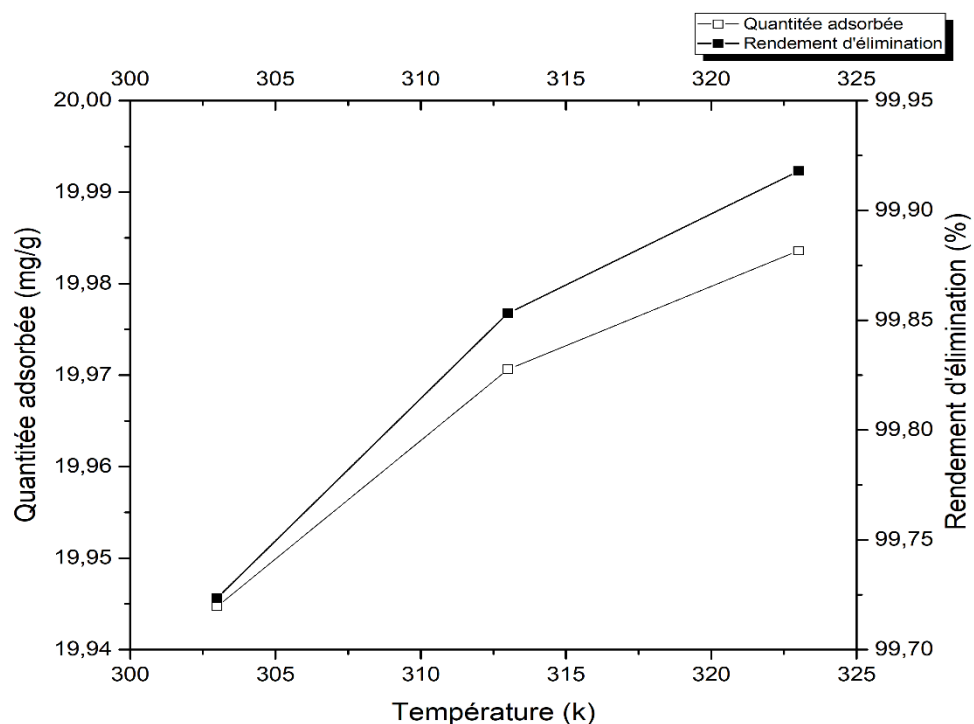


Figure 3.14 : Effet de température sur la biosorption (%) et la quantité adsorbée de RC (mg/g) ($V_{\text{solution}}= 10 \text{ ml}$, $V_{\text{agitation}}= 300 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = [303-323 \text{ K}]$, $\text{pH} = 2.5$, $m = 50 \text{ mg}$, $C_0=100\text{mg/L}$).

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 (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 RC est donné dans Figure 3.15 et 3.16. Aussi, le tableau 3.3 représente les valeurs de K, R, $Q_{théo}$, Q_{exp} de chaque ordre.

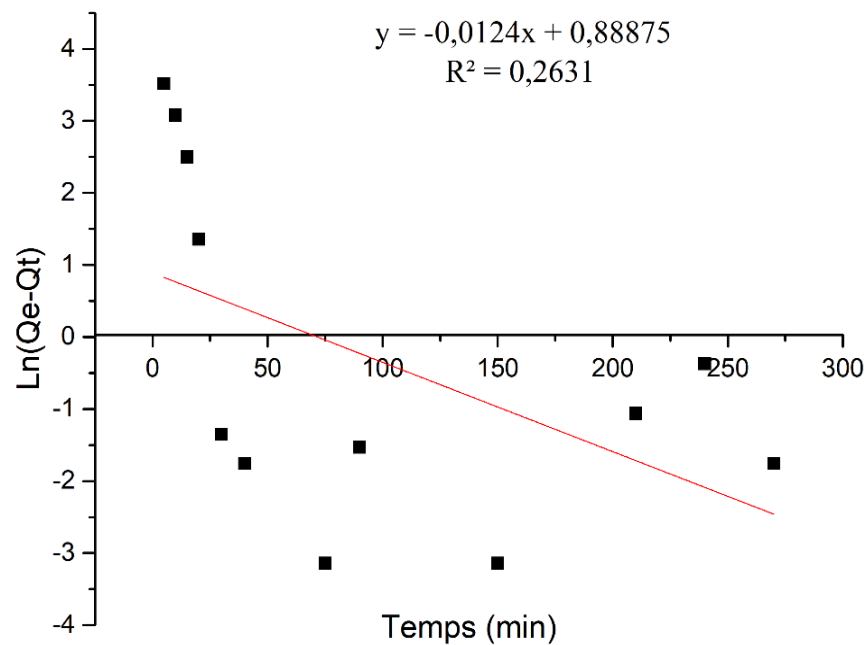


Figure 3.15 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du RC.

3.5.1.1 Modèle de pseudo deuxième ordre

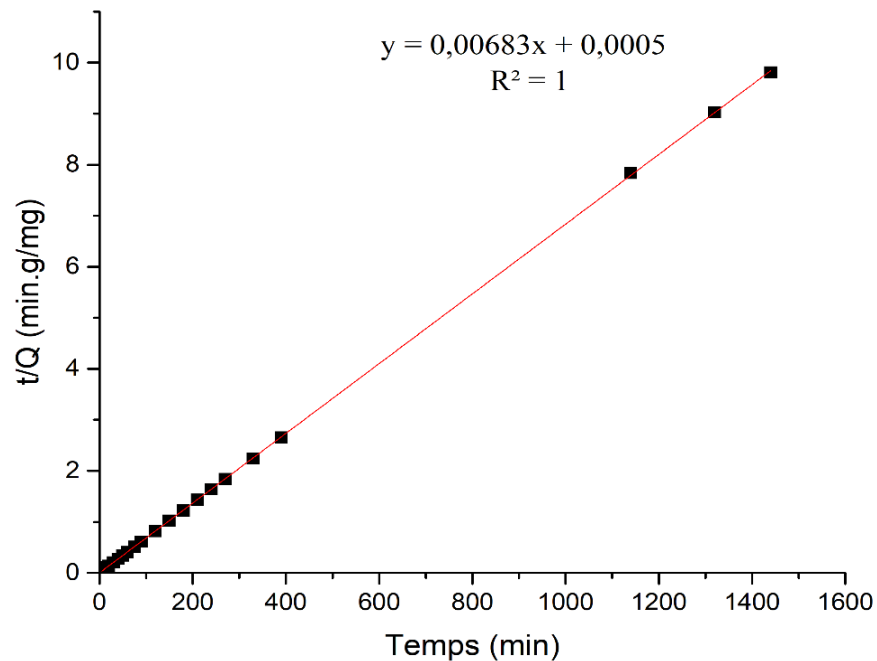


Figure 3.16 : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du RC.

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

pseudo premier ordre				pseudo second ordre			
R^2	K_1 (min^{-1})	$Q_{e.theo}$ (mg/g)	$Q_{e.exp}$ (mg/g)	R^2	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	$Q_{e.theo}$ (mg/g)	$Q_{e.exp}$ (mg/g)
0.2631	0,0124	2,4	146,83	1	0,093	146,41	146,83

- 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 RC 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

En portant $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{K.Q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

La figure 3.17 représente la modélisation linéaire par le modèle de Langmuir.

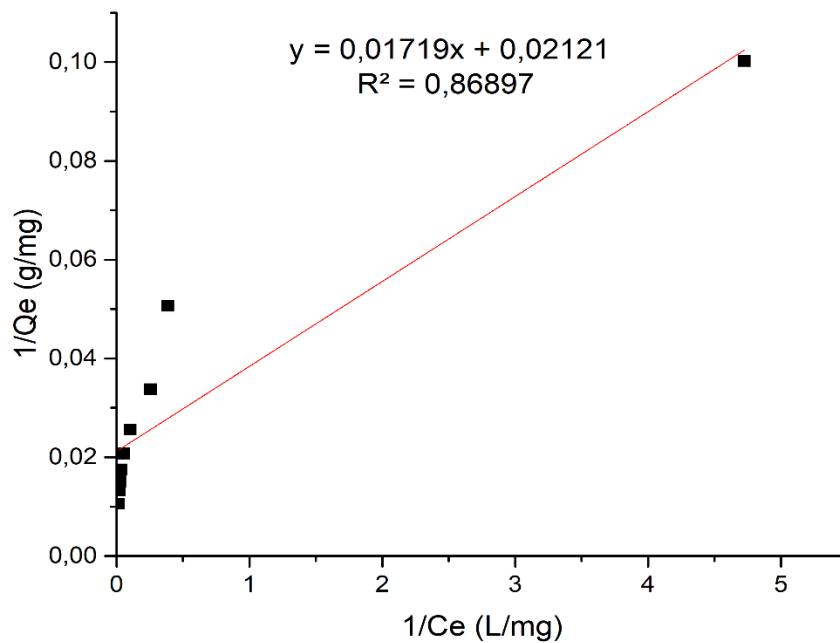


Figure 3.17 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir.

3.5.2.2. Modèle de Freundlich

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$. La figure 3.18 représente la modélisation linéaire par le modèle de Freundlich.

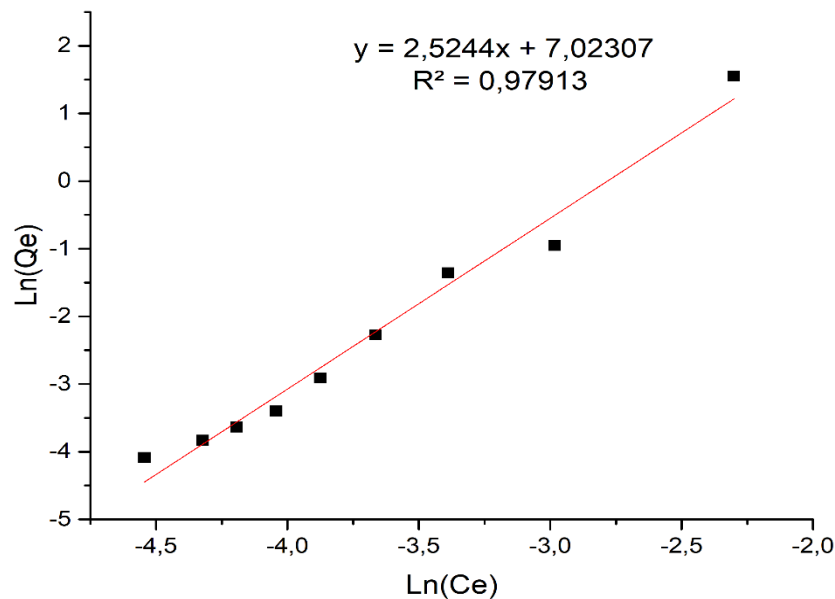


Figure 3.18 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich.

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)	K_L (l/mg)	R^2	k_f	n	R^2
47,15	1,234	0,86897	1122	0,396	0,979

Pour déterminer le mode d'adsorption (Langmuir ou Freundlich) du RC, 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 Freundlich semble être le plus adaptée à la modélisation du phénomène d'adsorption du RC 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 RC 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 3.19 représente la courbe $\ln(Q_e/C_e) = f(1/T)$ pour l'adsorption du RC par la poudre à base de coquillage. Les paramètres thermodynamiques de ce processus sont représentés sur le tableau 3.5. La valeur de l'enthalpie standard de l'adsorption du RC est positive ce qui confirme que le processus d'adsorption est endothermique. La valeur de l'entropie ΔS est positive synonyme d'une bonne affinité du RC vis-à-vis de la poudre 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 RC sont difficilement adsorbées. On remarque aussi une diminution de la valeur de l'enthalpie libre de -10,476 Kj/mol à -14,829 Kj/mol 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[73].

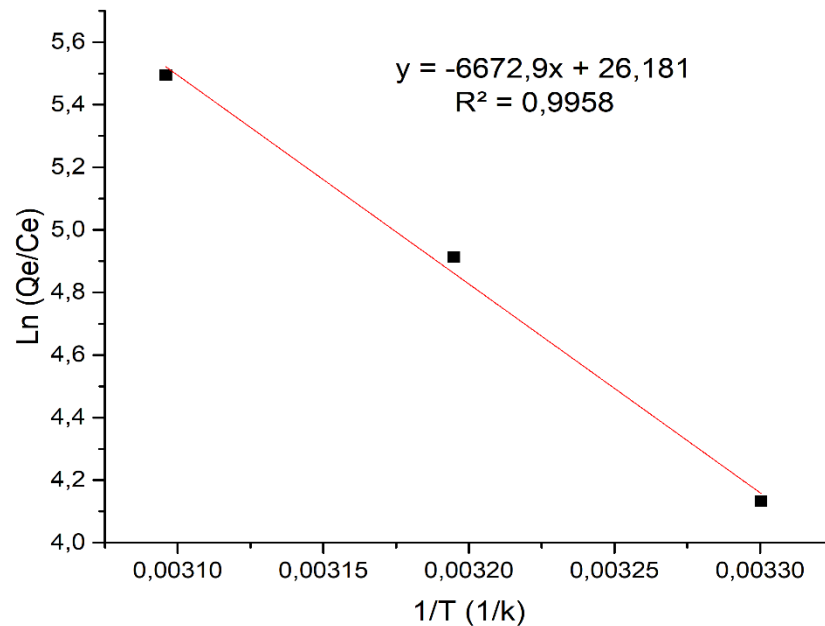


Figure 3.19 : Représente Ln (Q_e/C_e) en fonction de ($1/T$).

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

T (K)	ΔH° KJ/mol	ΔG° KJ/mol	ΔS° J/mol
303	55,478	-10,476	217,67
313		-12,652	
323		-14,829	

3.7. Application de l'adsorption de RC 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 RC de concentration égale 100 mg/L. Les solutions sont préparées 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 rouge congo (RC) 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 RC par U.V visible.

Les figures 3.20, 3.21, 3.22 et 3.23, nous permettent d'identifier des bandes maximales de RC (496 nm, 514 nm, 518 nm, 527 nm) dans l'eau distillé, la solution saline de NaCl, l'eau de mer artificielle, l'eau de mer naturelle, respectivement.

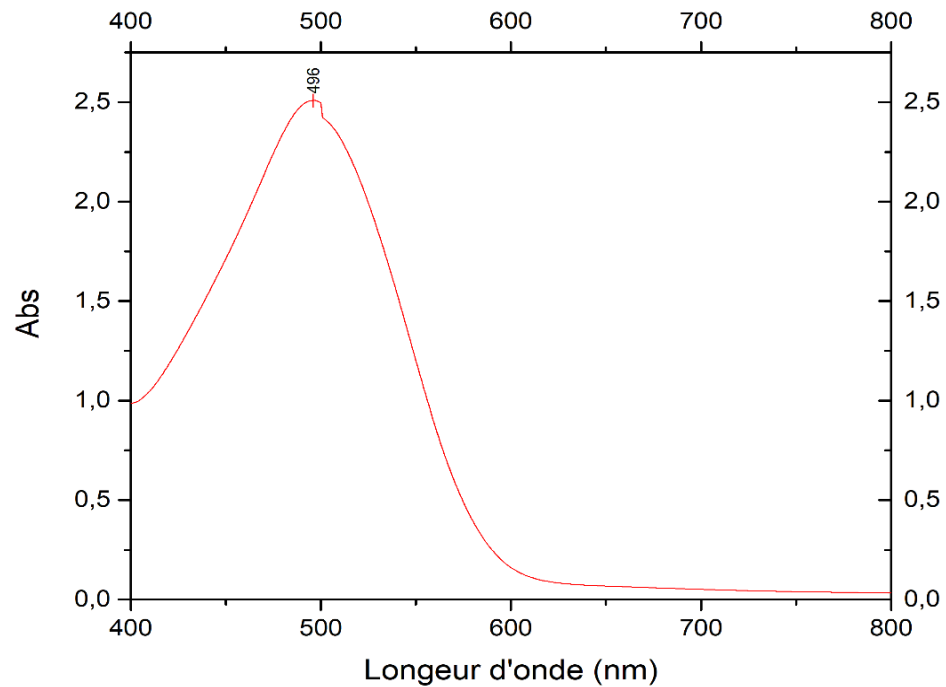


Figure 3.20: Spectre U.V du RC dans l'eau distillé.

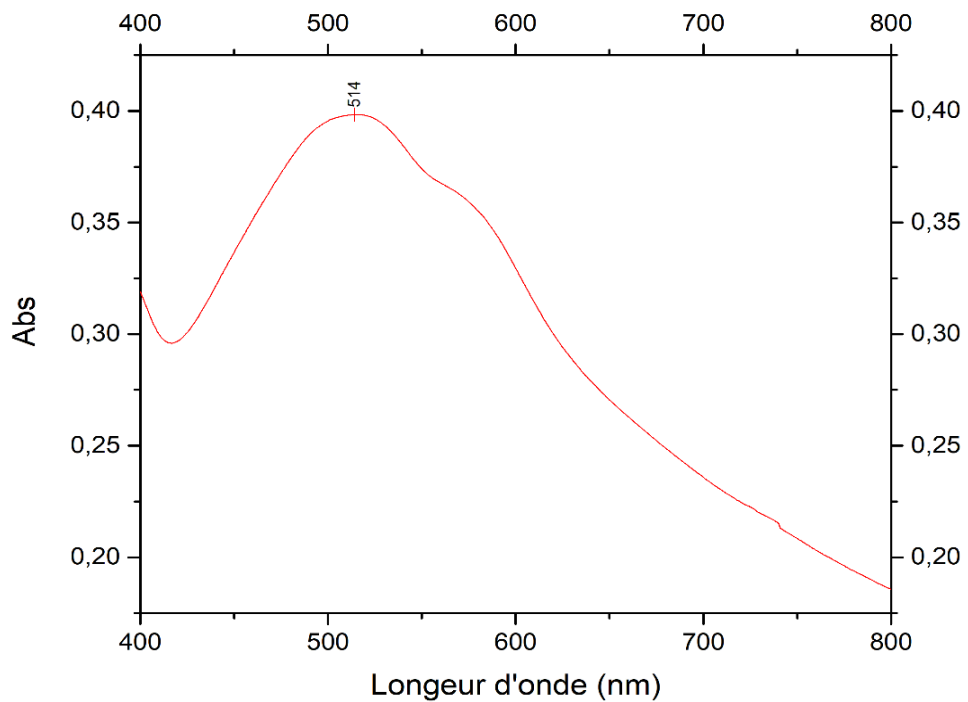


Figure 3.21: Spectre U.V du RC dans la solution saline de chlorure de sodium.

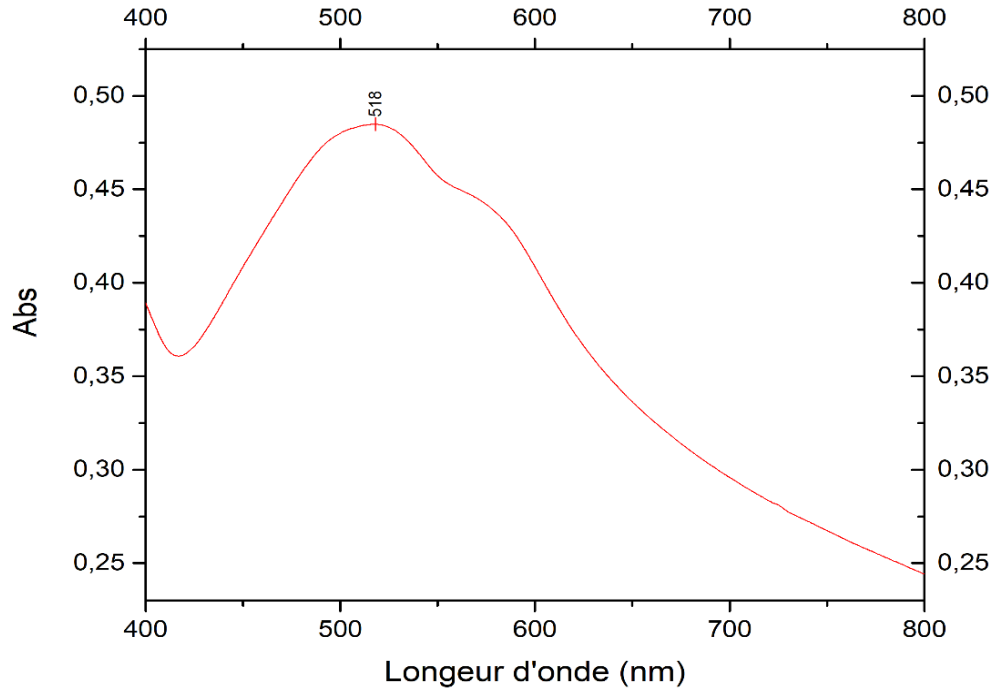


Figure 3.22: Spectre U.V du RC dans l'eau de mer artificielle.

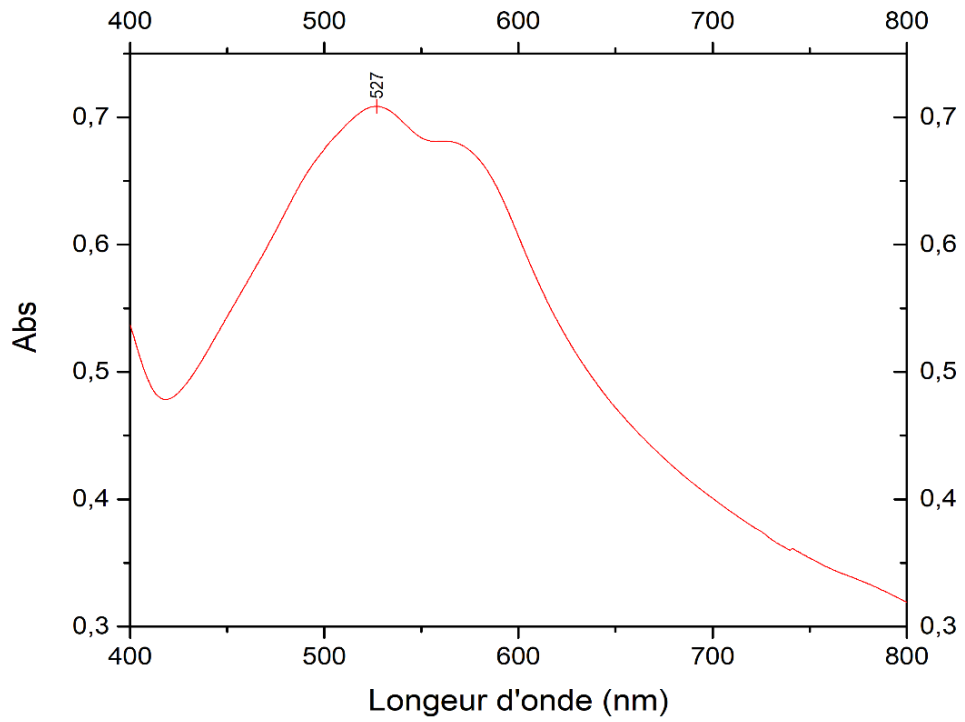


Figure 3.23: Spectre U.V du RC dans l'eau de mer naturelle.

D'après la figure 3.23, nous observons que le rendement d'élimination de RC diminue de 99.68 % à 63.94 %. 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 aux autres milieux, qui est égale à 99.68 % 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 du rendement dans les limites de 74.09% et 69.1 % 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 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.
- Dans le cas de l'eau de mer naturelle nous notons la continuation de la diminution de rendement d'élimination atteint la valeur de 63,94%, cette diminution est due à la forte présence des sels tell que (NaCl, KCl, MgSO_4 , NaHCO_3 , etc...), et donc présence des ions (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^{2-} , Na^+ , etc...). Nous expliquons comme suit :

De la même façon que les chlorures, 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 du RC, observée sur la figure 3.24, ainsi que le piégeage des radicaux hydroxyles, ces ions inhibent la biosorption de RC.

Ce résultat est corrélé avec la forte adsorption de ces ions à la surface de l'adsorbant. Cette adsorption entraîne le blocage des sites actifs de l'adsorbant.

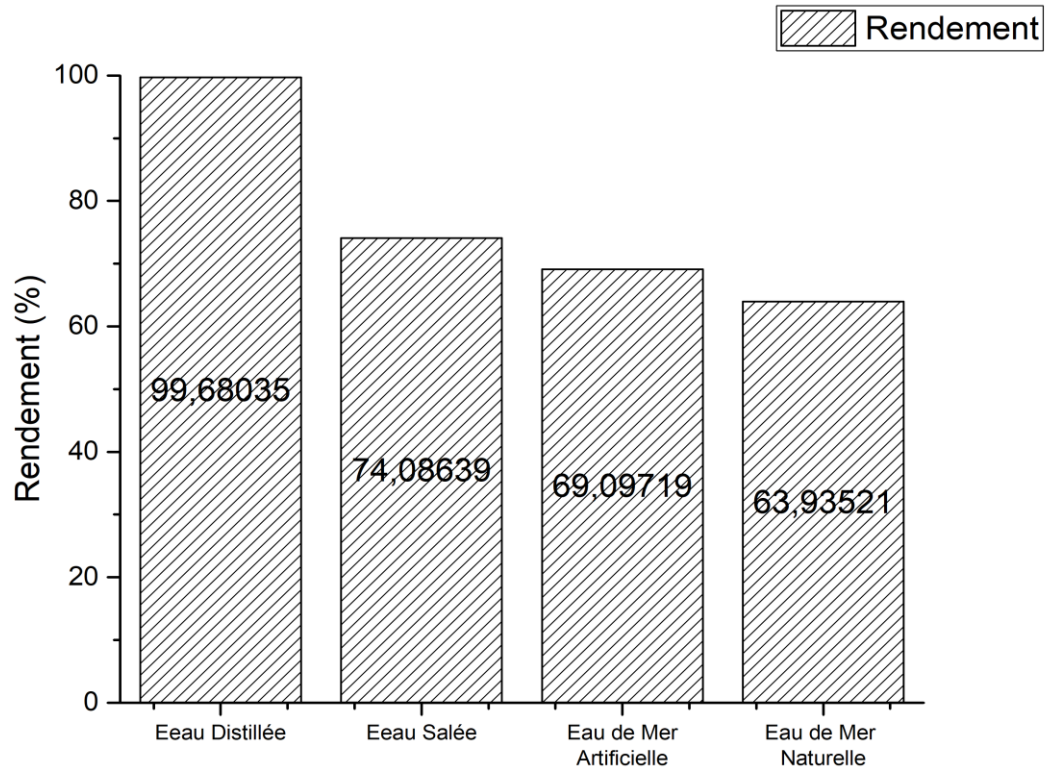


Figure 3.24 : Représente le rendement d'élimination dans chaque milieu.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons fait l'étude de l'adsorption du Rouge Congo sur une poudre adsorbante qu'on a préparé par la valorisation des coquillages des moules de l'espèce « *Perna Perna* ».

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 rouge congo et d'autre part la valorisation d'un déchet. 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 initiale de colorant, la température, le pH et ces derniers ont été étudiés en détails.

L'ensemble des résultats obtenus montre que :

- La valorisation de co-produit marin (coquille de moule) a donné un taux de conversion de 73,7%.
- La cinétique d'adsorption du colorant sur notre adsorbant est très rapide. Un temps de 50 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 à une influence notable sur le taux d'élimination et la quantité adsorbée, 0.05 g de la poudre à base de coquillage de moule est suffisant pour adsorber plus de 99.61% et 19.92 mg/g de colorant.
- L'effet de la taille de particule à une influence positive sur la capacité d'adsorption du RC et que le taux d'élimination atteint un max au-delà d'une valeur de diamètre $< 32 \mu\text{m}$ avec une valeur de 99.96%.
- L'isotherme de Freundlich décrit correctement le processus d'adsorption pour notre adsorbant.
- Les valeurs positives de ΔH montrent que l'adsorption du RC sur la poudre à base de coquillage de moule est un processus endothermique.
- Les valeurs de ΔG sont négatives avec l'augmentation de la température, ce qui montre que le processus est spontané et favorable.
- La valeur de l'entropie ΔS est positive synonyme d'une bonne affinité du RC vis-à-vis de la poudre à base de coquillage.

Aussi dans ce travail nous avons étudié l'influence de la salinité sur l'adsorption, nous observons que le rendement d'élimination du RC ainsi que la quantité adsorbée diminuent avec l'augmentation de la concentration du sel d'un rendement et quantité adsorbée maximum de 99,68% et 19,93 mg/g respectivement dans 5g. L⁻¹ de NaCl vers un minimum égale à 75.7% et 15,08mg/g dans 23,9g. L⁻¹ de NaCl. Car les ions chlorures et les cations de sodium ont un effet inhibiteur sur l'adsorption de ce colorant.

Dans le cas de l'eau de mer artificiel et de l'eau de mer naturelle le rendement d'élimination diminue respectivement jusqu'à 69.1% et 63.94%. Cette diminution est due à la forte présence des sels tel que (NaCl, KCl, MgSO₄, NaHCO₃, etc...), et donc présence des ions (Cl⁻, SO₄⁻², HCO₃⁻², Na⁺, etc...) qui peuvent produire le blocage des sites actifs.

APPENDICE



Coquillage de moules « *Perna Perna* »



Mortier



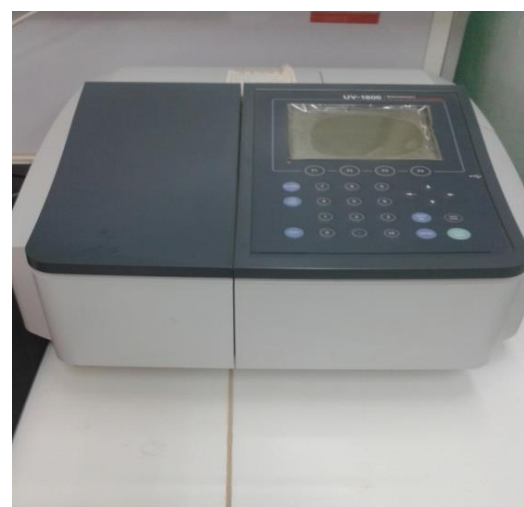
Four



Etuve



Tamiseur



Spectrophotomètre UV Visible



Ph mètre



Centrifugeuse



Bain marie



Secouer



Balance

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

1. Yeh, R.Y.L. and A. Thomas, *Color removal from dye wastewaters by adsorption using powdered activated carbon: mass transfer studies*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1995. **63**(1): p. 48-54.
2. Kacha, S., Z. Derriche, and S. Elmaleh, *Equilibrium and kinetics of color removal from dye solutions with bentonite and polyaluminum hydroxide*. Water environment research, 2003. **75**(1): p. 15-20.
3. Moore, M.N., et al., *An integrated biomarker-based strategy for ecotoxicological evaluation of risk in environmental management*. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 2004. **552**(1): p. 247-268.
4. *L'élimination des déchets ainsi qu'aux installations classées pour la protection de l'environnement*. 1992: France.
5. Belabed, S. *Recyclage des déchets, salon international à Alger le 9 octobre*. 2017.
6. Gouilliard, S. and A. Legendre, *Déchets ménagers*. 2003, Paris: Economica.
7. Vorburger, J., *Ecologie Industrielle & Valorisation des Déchets*, in *Faculté des Sciences de l'Administration*. 2006, Université laval: Canada.
8. Miquel, G. and O.p.d.é.d.c.s.e. technologiques., *Rapport sur les nouvelles techniques de recyclage et de valorisation des déchets ménagers et des déchets industriels banals*. 1999, France: Assemblée nationale.
9. Bécel, A. *Coquilles de moules et d'huîtres : leurs mille et une vies*. 2017.
10. Chaouki, M., *Cours Pollution (Air, Eau, Sol)*, in *Pollution*. 2016: Université Kasdi Merbah Ouargla.
11. Green, N., et al., *Hazardous substances in the European marine environment: Trends in metals and persistent organic pollutants*. 2003, Copenhagen: European Environment Agency.
12. IRIS, *Integrated risk information system*. Environmental Protection Agency Region I, USA, 1998.
13. Sharp, D.W.A., *Dictionary of Chemistry*. 1990, England Penguin Books.
14. Forgacs, E., T. Cserhati, and G. Oros, *Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review*. Environment international, 2004. **30**(7): p. 953-971.
15. Dali-Youcef, Z., H. Bouabdasselem, and N. Bettahar, *Élimination des composés organiques par des argiles locales*. Comptes Rendus Chimie, 2006. **9**(10): p. 1295-1300.
16. Rangabhashiyam, S., N. Anu, and N. Selvaraju, *Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. **1**(4): p. 629-641.
17. Demirbas, A., *Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review*. Journal of hazardous materials, 2009. **167**(1-3): p. 1-9.
18. Abouzaid, A., *Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile: Coagulation-floculation-adsorption-nanofiltration*. 2001, Université Chouaib Doukkali: Maroc.
19. Desoille, H., J. Scherrer, and R. Truhauter, *Précis de médecine du travail*. 1987. **5ème Edition Masson**: p. 838-845.
20. Bliefert, C. and R. Perraud, *Chimie de l'Environnement: Air, eau, sols; déchets 1 ère édition*. De Boeck Université, 2004: p. 234-251.
21. Tooby, T.E., P.A. Hursey, and J.J. Alabaster, *Chemistry*. Vol. 12. 1975, Ind.
22. CAR/PP, *Prévention de la pollution dans l'industrie textile de la région méditerranéenne*. 2002, RAC/CP Publication: Barcelone. p. 97-102.

23. Easton, J., *The dye maker's view*. Colour in dyehouse effluent Vol. 11. 1995, Bradford, England.
24. Harber, F. and J. Weiss, *The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts*. Proc. R. Soc. Lond. A, 1934. **147**(861): p. 332-351.
25. Gallard, H., J. de Laat, and B. Legube, *Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe-II/H₂O₂. Mechanisms and simulation*. New Journal of chemistry, 1998. **22**(3): p. 263-268.
26. Alaerts, L., et al., *Selective adsorption and separation of ortho-substituted alkylaromatics with the microporous aluminum terephthalate MIL-53*. J. Am. Chem. Soc, 2008. **130**(43): p. 14170-14178.
27. Maes, M., et al., *Selective Removal of N-Heterocyclic Aromatic Contaminants from Fuels by Lewis Acidic Metal–Organic Frameworks*. Angewandte Chemie, 2011. **123**(18): p. 4296-4300.
28. Choi, S., J.H. Drese, and C.W. Jones, *Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources*. ChemSusChem, 2009. **2**(9): p. 796-854.
29. Keskin, S., T.M. van Heest, and D.S. Sholl, *Can Metal–Organic Framework Materials Play a Useful Role in Large-Scale Carbon Dioxide Separations?* ChemSusChem, 2010. **3**(8): p. 879-891.
30. SUN, L.-M., F. MEUNIER, and G. BARON, *Adsorption: Procédés et applications*. Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau, 2005. **2**(J2731).
31. Latroche, M., et al., *Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal–Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101*. Angewandte Chemie, 2006. **118**(45): p. 8407-8411.
32. Liu, Y., et al., *Assembly of Metal–Organic Frameworks (MOFs) Based on Indium-Trimer Building Blocks: A Porous MOF with soc Topology and High Hydrogen Storage*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(18): p. 3278-3283.
33. Perrin, R. and J.P. Scharef, *Chimie industrielle*. Masson ed. Vol. 2. 1995, Paris.
34. Wallace, T.H., *Biological treatment of a synthetic dye water and an industrial textile wastewater containing azo dye compounds*, in *ENVIRONMENTAL ENGINEERING*. 2001, Faculty of Virginia Polytechnic Institute Virginia
35. Dumitriu, D., et al., *Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering*. Applied Catalysis B: Environmental, 2000. **25**(2-3): p. 83-92.
36. Lauwerys, R., *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*. Masson ed. Vol. 3. 1990, Paris.
37. Weber, W.J. and B.M. Vanvliet, *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*. I.H. Suffet ed.
38. Cornet, D., *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés in 1J1250, 1J1250*. 1992.
39. Brunauer, S., et al., *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*. Journal of the American Chemical society, 1940. **62**(7): p. 1723-1732.
40. Sing, K.S.W., et al., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure and applied chemistry, 1985. **57**(4): p. 603-619.
41. Rouquerol, F., J. Rouquerol, and K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press. London, 1999.
42. Langmuir, I., Journal of the American Chemical society, 1916. **38**: p. 2221.
43. Dawood, S. and T.K. Sen, *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, 2012. **46**(6): p. 1933-1946.
44. Bouras, O., M. Houari, and H. Khalaf, *Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite*. Toxicological & Environmental Chemistry, 1999. **70**(1-2): p. 221-227.

45. Cheknane, B., et al., *Granular inorgano-organo pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions*. Chemical Engineering Journal, 2010. **158**(3): p. 528-534.
46. Ararem, A., O. Bouras, and F. Arbaoui, *Adsorption of caesium from aqueous solution on binary mixture of iron pillared layered montmorillonite and goethite*. Chemical engineering journal, 2011. **172**(1): p. 230-236.
47. Zoubir, B., et al., *Simulation of Adsorption kinetics of malachite green onto coffee residues*. Science des matériaux (Laboratoire LARHYSS), 2016. **7**.
48. Seffah, K., et al., *ADSORPTION OF CADMIUM IONS FROM WATER ON DOUBLE-WALLED CARBON NANOTUBES/IRON OXIDE COMPOSITE*. CHEMISTRY JOURNAL OF MOLDOVA, 2017. **12**(2): p. 71-78.
49. SUN, L.-M. and F. MEUNIER, *Adsorption. aspects théoriques*. Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés, 2003. **2**(J2730. 1-J2730. 16): p. 1-8.
50. Krou, N.J., *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques*, in *Génie des Procédés et de l'Environnement*. 2010, L'université de Toulouse.
51. Beaudry, A. and A. du Québec, *Modulation immunologique chez les bivalves par l'environnement et la contamination dans l'optique des changements climatiques*. 2016, Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique. p. 3-4.
52. Costi, J., *La coquille des mollusques : mémoire de l'environnement 2008*.
53. El Haddad, M., et al., *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, 2014. **20**(2): p. 717-724.
54. Wojtkowiak, B. and M. Chabanel, *Spectrochimie moléculaire*. Imprimerie Bayeusaine, France 1977.
55. RAHIL, I., *ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE REVÊTEMENTS DURS Mo-Cr et Mo-Cr-N in Département de Physique 2008*, Université Mentouri de Constantine Algérie. p. 91.
56. Thirion-Merle, V., *Spectrométrie de fluorescence X*. 2014, Editions des archives contemporaines.
57. Khaniabadi, Y.O., et al., *Low-cost sorbent for the removal of aniline and methyl orange from liquid-phase: Aloe Vera leaves wastes*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016. **68**: p. 90-98.
58. Aarfane, A., et al., *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium)*. Journal of Materials and Environmental Science, 2014. **5**(6): p. 1927-1939.
59. Lagergren, S., *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*. Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar, 1898. **24**: p. 1-39.
60. Ho, Y.-S. and G. McKay, *Sorption of dye from aqueous solution by peat*. Chemical engineering journal, 1998. **70**(2): p. 115-124.
61. Luo, P., et al., *Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes*. Water research, 2010. **44**(5): p. 1489-1497.
62. W. Stumm and J.J. Morgan, *Aquatic chemistry*. Wiley inter-science J, 1981. **Ed.2**.
63. Baccar, R., et al., *Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product*. Chemical engineering journal, 2012. **211**: p. 310-317.
64. Çolak, F., N. Atar, and A. Olgun, *Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by Paenibacillus macerans: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies*. Chemical Engineering Journal, 2009. **150**(1): p. 122-130.
65. [cited 2018; Available from: <http://webpeda.ac-montpellier.fr/wspc/ABCDORGA/Famille/Tp/TABLE%20IR.htm>.

66. EL Ouahabi, I., et al., *Adsorption of a cationic dye (Yellow Basic 28) onto the calcined mussel shells: Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Parameters*. Mediterranean Journal of Chemistry, 2015. **4**(5): p. 261-270.
67. El Haddad, M., *Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics*. Journal of Taibah University for Science, 2016. **10**(5): p. 664-674.
68. Levin, M., *Fish and shellfish associated disease outbreaks*. Journal (Water Pollution Control Federation), 1978: p. 1377-1381.
69. Sosdian, S., et al., *Strontium to calcium ratios in the marine gastropod *Conus ermineus*: Growth rate effects and temperature calibration*. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2006. **7**(11).
70. Wang, S., Y. Boyjoo, and A. Choueib, *A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods*. Chemosphere, 2005. **60**(10): p. 1401-1407.
71. Arami, M., et al., *Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **135**(1-3): p. 171-179.
72. Baseri, J.R., P. Palanisamy, and P. Sivakumar, *Comparative studies of the adsorption of direct dye on activated carbon and conducting polymer composite*. Journal of Chemistry, 2012. **9**(3): p. 1122-1134.
73. Cione, A.P., et al., *The effect of added salt on the aggregation of clay particles*. Journal of colloid and interface science, 2000. **226**(2): p. 205-209.