



Mémoire de Master

Présenté par :

SAFER LYDIA

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

**Adsorption d'un polluant organique par un bioadsorbant
d'origine marine : optimisation des paramètres et
modélisation des résultats**

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département D'affiliation	Qualité
Mr. ZIDANE Youcef	Chimie	Président
Mme. MEDDOURI Melaaz	Chimie	Examinatrice
Mr. BEZZI Nacer	Chimie	Encadrant
Mme. BOUAOUINA Kenza	Chimie	Co-encadrante

Remerciements

Je commence par exprimer ma gratitude envers le Dieu qui m'a accordé le courage et la patience nécessaire pour mener à bien ce projet de fin d'études.

Tout d'abord, mes sincères remerciements à mon encadreur Monsieur Nacer Bezzi pour son soutien indéfectible, ses précieux conseils et son expertise précieuse qui ont grandement enrichi ce travail. Sa disponibilité et sa patience ont été d'une valeur inestimable.

Je suis également reconnaissante envers Mme Kenza Bouaouina pour ses remarques constructives et ses suggestions qui ont significativement améliorées la qualité de ce projet.

Mes remerciements vont également aux membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail :

A Monsieur ZIDANE Youcef, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury.

A Madame MEDDOURI Melaaz, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

À mes professeurs, pour leur patience et leur aide précieuse.

Je tiens à remercier du fond du cœur toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce projet.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes parents, pour leur soutien indéfectible et leur amour inconditionnel.

A mes amis, pour leur encouragement sans faille et leurs rires qui ont illuminé ce chemin.

A toutes les personnes qui m'ont inspiré et m'ont poussé à repousser mes limites. Ce projet est le fruit de notre collaboration et de notre détermination collective à atteindre les sommets. Merci de m'avoir accompagné dans cette aventure inoubliable.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur la pollution de l'eau	
I. Généralités sur la pollution de l'eau	3
I.1.Introduction	3
I.2. Historique	3
I.3.Les ressources en eau	4
I.4.La pollution de l'eau	4
I.4.1. L'origine de la pollution de l'eau	5
I.4.2. Types de pollution de l'eau	6
I.4.2.1.La pollution organique	6
I.4.2.2. La pollution biologique.....	7
I.4.2.3. La pollution microbiologique.....	7
I.4.2.4. La pollution chimique	7
I.4.2.5. La pollution physique.....	7
I.4.3. Les modes de pollution.....	8
I.4.4. Les principaux polluants de l'eau	8
I.4.4.1. Les polluants organiques.....	8
I.4.4.2. Les polluants inorganiques.....	9
I.5. Généralités sur les colorants.....	10
I.5.1. Les différents types des colorants.....	11
I.5.1.1. Les colorants naturels	11
I.5.1.2.Les colorants synthétiques	11
I.5.2. La classification des colorants	12
I.5.2.1. Les colorants azoïques insolubles	12
I.5.2.2. Les colorants anthraquinoniques.....	12
I.5.2.3. Les colorants phtalocyanines	12
I.5.3. La classification des colorants selon le domaine d'application.....	13
I.5.3.1. Les colorants directs.....	13
I.5.3.2.Les colorants réactifs	13
I.5.3.3. Les colorants acides	13
I.5.3.4. Les colorants basiques	13
I.5.4. La toxicité des colorants	13
I.5.5. Traitement des colorants.....	14
I.5.6. Méthode de traitement biologique	14
I.5.6.1.Le traitement aérobie	15

I.5.6.2. Le traitement anaérobie.....	15
I.6. Les procédés de traitement de l'eau	15
I.6.1. Méthode de traitement physique.....	16
II. Généralités sur la technique d'adsorption	16
II.1. Les types d'adsorption	17
II .1.1. L'adsorption physique (physisorption)	17
II.1.2. L'adsorption chimique (chimisorption)	17
II.2. Types d'adsorbants	18
II.2.1. Les adsorbants conventionnels.....	18
II.2.2. Les adsorbants non conventionnels.....	19
II.3. Méthodes de traitement des adsorbants	19
II.3.1. Le traitement physique	20
II.3.2. Le traitement chimique.....	20
II.4. La cinétique de l'adsorption.....	20
II.4.1. Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre	21
II.4.2. Le modèle cinétique de pseudo –second ordre.....	21
II.4.3. Le modèle cinétique d'Elovich	21
II.4.4. Le modèle de diffusion intra-particulaire.....	22
II.5. Les modèles d'isothermes d'adsorption.....	22
II.5.1. La classification des isothermes d'adsorption de l'IUPAC	22
II.5.1.1. Les isothermes de type I	22
II.5.1.2. Les isothermes de type II.....	23
II.5.1.3. Les isothermes de type III.....	23
II.5.1.4. Les isothermes de type IV	23
II.5.1.5. Les isothermes de type V.....	23
II.5.1.6. Les isothermes de type VI	23
II.5.2. La classification des isothermes d'adsorption de Giles	23
II.5.2.1. L'isotherme de type S	24
II.5.2.2. L'isotherme de type L.....	24
II.5.2.3. L'isotherme de type H	24
II.5.2.4.L'isotherme de type C	24
II.5.3. Modélisation de l'adsorption.....	25
II.5.3.1.Le modèle de Langmuir.....	25
II.5.3.2. Le modèle de Freundlich	25
II.5.3.3. Le modèle de Temkin	26
II.5.3.4. Le modèle de BET	26
II.6. Etude thermodynamique	27

II.6.1. La Variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°)	27
II.6.2. La Variation de l'enthalpie standard (ΔH°)	27
II.6.3. La Variation de l'entropie standard (ΔS°)	27
Chapitre II : Préparation et caractérisation du déchet de la crevette	
II.1. Matériels et produits utilisés	29
II.1.1. Matériels utilisés	29
II.1.2. Produits chimiques utilisés	29
II.2. Préparation de l'adsorbat	30
II.2.1. Présentation de l'adsorbat (réactive Orange 84)	30
II.2.2. Préparation de la solution d'adsorbat	30
II.2.3. Analyse par spectrophotométrie UV-visible	31
II.2.4. Détermination de la longueur d'onde λ_{max}	31
II.2.5. La courbe d'étalonnage	31
II.3. Présentation de l'adsorbant « déchets de la crevette »	33
II.3.1. Préparation de l'adsorbant (déchet de la crevette)	33
II.3.2. Caractérisation de l'adsorbant étudié (DCrvt)	34
II.3.2.1. Analyses physico-chimiques	34
II.3.2.2. Le pH point de charge nulle (pH_{pzc})	35
II.3.2.3. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)	36
II.3.2.4. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	38
II.3.2.5. Analyse par spectrométrie de fluorescence X (FX)	39
Chapitre III : Tests d'adsorption du Bezaktive orange sur le déchet de la crevette	
III.1. Le protocole expérimental	41
III.2. Optimisation des paramètres influençant l'adsorption	41
III.2.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur le DCrvt	42
III.2.2. Influence du pH de la solution	43
III.2.3. Influence de la masse de l'adsorbant	44
III.2.4. Influences de la température	45
III.3. Modélisation cinétique de l'adsorption	45
III.3.1. Le modèle de pseudo premier ordre	46
III.3.2. Le modèle de pseudo-second ordre	46
III.3.3. Le modèle de diffusion intra-particulaire	48
III.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	49
III.4.1. L'isotherme d'adsorption selon Giles	49

III.4.2. Le modèle de Langmuir	50
III.4.3. Le modèle de Freundlich	50
III.4.4. Le modèle de Temkin	51
III.5. Etude thermodynamique de l'adsorption.....	52
Conclusion générale	56
Références bibliographiques	

Liste des figures

Figure 1. Isotherme d'adsorption de Giles	24
Figure 2. Structure chimique du réactive orange	30
Figure 3. Balayage des longueurs d'onde sur UV-vis de l'orange réactive 84 à différents pH.	31
Figure 4. Courbe d'étalonnage du Bezactive orange	32
Figure 5. Déchets de la crevette	33
Figure 6. Crevette a l'état brut.....	33
Figure 7. Variation du pH final en fonction du pH initial de la solution de NaCl en présence de l'adsorbant	36
Figure 8. Spectre DRX du déchet de la crevette avant et après adsorption	37
Figure 9. Spectre d'IRTF du déchet de la crevette avant et après adsorption	38
Figure 10. Influence du temps de contact, concentration initiale sur l'adsorption (RO84) ...	42
Figure 11. Influence de pH sur l'adsorption du (RO 84)	43
Figure 12. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du (RO 84).....	44
Figure 13. Effet de la température sur l'adsorption du (RO 84)	45
Figure 14. Le modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'adsorption de Bezactive orange sur DCrvt.....	46
Figure 15. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre d'adsorption de (RO 84) sur le DCrvt.....	47
Figure 16. Représentation du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour le déchet de la crevette	48
Figure 17. Modélisation du résultat expérimental par l'isotherme de classification de Giles .	49
Figure 18. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir sur le (DCrvt)	50
Figure 19. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich sur le (DCrvt)	51
Figure 20. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin (DCrvt)	51
Figure 21. Variation de Ln Kd en fonction de 1/T sur le (RO84)	53

Liste des tableaux

Tableau1. Les critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	18
Tableau2. Caractéristique des principaux adsorbants industriels	19
Tableau 3. Caractéristiques physico-Chimique de DCrvt.....	35
Tableau4. Analyse de la fluorescence X du déchet de la crevette	39
Tableau5. Les valeurs des constantes K et les quantités adsorbées à l'équilibre (q)	47
Tableau 6. Constantes de vitesse K_2 et quantités adsorbées à l'équilibre de (RO 84) par le DCrvt.....	48
Tableau 7. Les valeurs des constantes de (Langmuir, Freundlich et Temkin).....	52
Tableau8. Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle des températures étudié pour le DCrvt.....	53

Introduction générale

Introduction générale

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète va mal en raison des diverses menaces auxquelles elle est exposée. Celles-ci peuvent être naturelles, mais sont souvent aggravées par notre comportement irresponsable envers la nature, que nous n'avons pas respectée à sa juste valeur. Cela conduit à un problème majeur qui inquiète l'humanité : la pollution.

Diverses activités humaines dans les domaines industriels, urbain et agricole provoquent la pollution des milieux aquatiques. Le déversement de ces rejets dans la nature sans aucun traitement préalable constitue une grande menace pour l'environnement[1].

La pollution de l'eau est un problème d'actualité, divers cours d'eau, lacs et nappes souterraines ont été pollués comme par exemples : le fleuve jaune en chine (pollué par le déversement des déchets toxiques des usines polluantes des régions industrielles de l'est), le Gange en Inde (une part de pollution reviens aux rejets industriels et l'autre part aux pesticides issus de l'agriculture intensive) et les lacs de Brienz et de Thoue en suisse (pollution induite par les explosions de la deuxième guerre mondiale). Cette pollution d'origine diverse résulte principalement du déversement direct des déchets solides et liquides issus des activités humaines dans l'environnement[2].

Dans la région de Bejaia, des quantités importantes en polluants, notamment les colorants, sont identifiés dans l'oued Soummam, en raison de la présence de nombreuses unités industrielles de proximité. Le présent travail a pour objectifs : contribuer à la protection de l'environnement par l'élimination de ce polluant et valoriser les déchets d'origine marine.

Ce travail est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une revue de la littérature sur la pollution et les méthodes de traitement, en mettant particulièrement l'accent sur la technique d'adsorption.

Le deuxième chapitre est consacré à la préparation des systèmes adsorbats/adsorbants ainsi que la caractérisation des biosorbants utilisés par des méthodes de : IRTF, DRX et FRX.

Le troisième chapitre est dédié aux tests d'adsorption du système colorant/biosorbant. Il comprend principalement l'étude des isothermes et de la cinétique d'adsorption, ainsi que

l'optimisation des paramètres expérimentaux tels que le temps de contact, la concentration initiale, la masse d'adsorbant, la température et le pH du milieu.

***Chapitre I : Généralités sur la pollution de
l'eau***

I. Généralités sur la pollution de l'eau

I.1.Introduction

L'eau, un élément vital pour la vie, est de plus en plus menacée par la pollution due aux activités humaines, qu'elles soient industrielles, agricoles ou domestiques. La présence de divers éléments altère sa composition de base par diffusion, dissolution ou simple mélange. Elle est caractérisée par des propriétés physico-chimiques telles que la dureté, la salinité et le pH, qui dépendent de son environnement et de son trajet. Par exemple, lorsque l'eau traverse des terrains perméables, elle se minéralise davantage par lessivage des roches, surtout des nappes libres, entraînant une détérioration de sa qualité due à la contamination verticale.

Dans ce chapitre, nous examinerons les principaux polluants de l'eau, leurs sources et les méthodes de traitement visant à préserver notre environnement.

I.2. Historique

Pendant des millénaires, la pollution de l'eau par des agents pathogènes et des déchets domestiques a posé des défis sanitaires majeurs, en particulier dans les pays en développement où les maladies liées à l'eau restent préoccupantes, telles que les salmonelloses, les hépatites virales et le choléra[3].

Au cours du XIXe siècle, l'avènement de l'industrialisation a entraîné une forte demande en énergie, initialement comblée par le charbon puis par le pétrole. Cependant, l'utilisation généralisée de combustibles fossiles a engendré une pollution considérable de l'air, de l'eau et des sols, depuis leur extraction jusqu'à leur combustion[4].

L'avènement de la civilisation technologique moderne a ajouté de nouvelles sources de pollution, notamment avec la croissance exponentielle de la chimie organique de synthèse et le développement de l'énergie nucléaire à partir des années 1960. En parallèle, l'urbanisation rapide des pays industrialisés a concentré les activités industrielles et résidentielles multipliant ainsi les sources de contamination environnementales.

Le nombre de molécules synthétisées par les chimistes ne cesse d'augmenter avec environ 4000 nouvelles molécules créées chaque jour, en plus des 4300 médicaments différents. Cette diversité de substances, parfois combinées entre elles, peut entraîner des effets synergiques, connus sous le nom d'« effet cocktail », nécessitant une évaluation constante de leur impact sur l'environnement et la santé humaine[4].

Ainsi, la protection de l'environnement nécessite une évaluation rigoureuse de l'impact des nombreuses substances conçues pour améliorer notre confort de vie, ainsi que la définition de seuils de concentration à ne pas dépasser pour limiter les risques pour la santé et l'écosystème.

I.3. Les ressources en eau

L'eau est un corps, incolore, inodore et insipide de formule H_2O . C'est la seule molécule présente sur terre sous trois états : solide, liquide et gazeux. Elle se trouve en général dans son état liquide et possède à température ambiante des propriétés uniques. L'eau est un solvant efficace pour beaucoup de corps solides c'est pour cette raison qu'elle est souvent désignée « solvant universel ». L'eau que l'on trouve sur terre est rarement pure. Les chimistes utilisent l'eau distillée pour leurs solutions, mais cette eau n'étant pure qu'à 99 % ; il s'agit techniquement d'une solution aqueuse (Birech et Messaoudi, 2006)[4]. L'eau est abondante sur notre planète, couvrant environ 70 % de sa surface et totalisant un volume d'environ 1,4 milliard de km^3 . Cependant, la grande majorité de cette eau (97%) se trouve dans les océans et salée, rendant difficile son utilisation par l'homme. Seulement 3% de l'eau sur terre est douce, répartie principalement dans les glaciers, les eaux souterraines, les cours d'eau, les lacs et l'atmosphère [4].

Bien que l'eau soit essentielle à la vie, elle peut également être une source de maladies. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), cinq millions d'enfants meurent chaque année de maladies diarrhéiques causées par la contamination de l'eau ou des aliments. "L'eau, c'est la vie" prend tout son sens lorsque l'on considère que l'eau est bien plus qu'une simple ressource pour les sociétés humaines. Elle est un élément vital de la vie planétaire, un véritable patrimoine commun pour toutes les espèces vivantes [4]. Les défis posés par l'accumulation de polluants dans les réservoirs naturels se manifestent à différentes échelles spatiales et temporelles, avec des conséquences qui peuvent apparaître graduellement au fil du temps.

I.4. La pollution de l'eau

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau ou autres

produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède, les possibilités récréatives du milieu[5].

Les enjeux environnementaux associés aux eaux usées sont essentiels pour la durabilité de notre planète. De nombreuses recherches ont été réalisées pour développer des techniques permettant d'améliorer la qualité de l'eau, afin de les réutiliser dans diverses applications. Cela contribue à réduire la demande en eau potable et à protéger l'environnement. Les industriels ont intensifié leurs efforts pour diminuer les rejets d'eaux usées avant leur traitement, bien que des efforts supplémentaires soient encore requis[6].

Dans les secteurs de l'alimentation et de l'agriculture, l'Organisation des Nations Unies prévoit une augmentation de la demande en eau de 60 % d'ici 2050, ce qui posera un défi majeur pour satisfaire ce besoin. De plus, l'industrie utilise une quantité considérable de cette ressource précieuse dans la production de matériaux. Une utilisation irrégulière et inappropriée de l'eau entraînera non seulement une pénurie, mais privera aussi les organismes vivants d'un environnement sain. Cela provoquera un déséquilibre de l'écosystème et une pollution due aux rejets d'eaux usées non traitées, affectant environ 245 000 km² d'écosystèmes marins [7].

I.4.1. L'origine de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau se définit généralement comme l'introduction de substances indésirables (organiques, inorganiques, biologiques ou radiologiques) dans l'eau. Ces substances peuvent altérer ses caractéristiques naturelles, notamment ses propriétés physiques, chimiques ou biologiques, entraînant des dommages environnementaux et des effets nocifs sur la santé humaine et les organismes vivants[8].

L'eau contaminée peut être détectée visuellement, ou par son odeur, sa texture et son goût. Ces caractéristiques peuvent la rendre inutilisable. Des processus naturels, comme la décomposition de matières végétales et animales, ainsi que des phénomènes naturels tels que les éruptions volcaniques et la présence de minerais, peuvent provoquer la pollution de l'eau. La pollution de l'eau due aux activités humaines, appelée pollution anthropique, inclut les rejets industriels, agricoles, urbains, domestiques, radioactifs et miniers. Ces sources contaminent les réservoirs naturels avec des agents nocifs, affectant les écosystèmes et les organismes vivants[9].

La pollution de l'eau résulte de la présence de micro-organismes, de substances chimiques et de déchets industriels qui impactent diverses sources d'eau, telles que les rivières, les nappes phréatiques, les eaux saumâtres, ainsi que l'eau de pluie, la rosée, la neige et la glace polaire.

Cette pollution a des origines variées :

- La pollution industrielle : causée par les rejets de produits chimiques comme les hydrocarbures et les polychlorobiphényles (PCB) des installations industrielles, ainsi que par les eaux usées des usines.
- La pollution agricole : provient des déjections animales et des produits phytosanitaires/pesticides (herbicides, insecticides, fongicides) utilisés en agriculture, qui contaminent les sols et les eaux souterraines.
- La pollution domestique : résulte des eaux usées domestiques provenant des toilettes, des produits d'entretien ou cosmétiques (savons, détergents), des peintures, solvants, huiles de vidange et hydrocarbures.
- La pollution naturelle : englobe des phénomènes tels que les pluies acides, les remontées de roches souterraines, les éruptions volcaniques et d'autres événements naturels.
- La pollution accidentelle : se manifeste par des déversements involontaires de substances toxiques dans l'environnement, entraînant la contamination des écosystèmes.

I.4.2. Types de pollution de l'eau

L'eau, essentielle à la vie et aux activités humaines, est également le foyer d'une diversité d'écosystèmes aquatiques. Cependant, ces écosystèmes sont menacés par la pollution causée aux activités industrielles, agricoles et urbaines, qui déversent des substances nocives dans les milieux aquatiques.

I.4.2.1. La pollution organique

Elle résulte du rejet d'effluents contenant des matières organiques principalement issus des industries alimentaires et agroalimentaires telles que les laiteries, les abattoirs et les sucreries. Ces substances entraînent une diminution de l'oxygène dissous dans l'eau, ce qui peut provoquer la mort des poissons par asphyxie. De plus, elles favorisent le développement de processus de fermentation anaérobie, conduisant à la putréfaction et à la formation de dépôts organiques au fond des cours d'eau, ce qui engendre des nuisances olfactives.

I.4.2.2. La pollution biologique

Elle résulte du déséquilibre du milieu environnant, causé par un surdéveloppement de micro-organismes ou de végétaux micro ou macroscopique. Ce déséquilibre peut entraîner une mortalité élevée chez les autres organismes présents. Ce surdéveloppement est souvent le résultat d'interventions humaines telles que l'enrichissement en nitrates d'un milieu (par des rejets organique), la prolifération de virus ou de bactéries, la modification de la température d'un milieu (par des rejets d'eau chaude) ou encore l'introduction d'espèces invasives.

I.4.2.3. La pollution microbiologique

Elle est causée par la présence d'une variété de microorganismes dans l'eau, responsables de nombreuses maladies hydriques. L'eau peut fournir un environnement propice au développement de bactéries et de virus nuisibles à la santé humaine. Les bactéries pathogènes telles que les Vibrionaceae et les enterobacteriaceae sont à l'origine des principales maladies hydriques, tandis que les parasites peuvent également causer d'autres affections telles que l'hépatite infectieuse et la méningite.

I.4.2.4. La pollution chimique

La pollution chimique résulte de la libération de diverses substances minérales toxiques dans les cours d'eau, telles que les nitrates, les phosphates, l'ammoniac, ainsi que les sels et les ions métalliques. Ces substances peuvent avoir un effet toxique sur les matières organiques présentes dans l'eau, augmentant ainsi leur dangerosité. Actuellement, les polluants chimiques sont généralement classés en cinq catégories distinctes : les substances chimiques considérées comme indésirables, les pesticides et les produits apparentés, les détergents, les colorants, ainsi que d'autres éléments toxiques.

I.4.2.5. La pollution physique

Elle se manifeste par la présence de particules de différentes tailles et natures, ce qui rend l'eau trouble. Cette pollution peut se présenter sous différentes formes, notamment les matières décantées (plus lourdes que l'eau), les matières flottantes (plus légères que l'eau) et les matières non séparables (de même que l'eau). De plus, la pollution physique englobe d'autres types de pollutions, telles que :

- la pollution thermique : qui résulte d'une élévation de la température de l'eau, entraînant une diminution de la teneur en oxygène dissous et une réduction de la solubilité des gaz.

- la pollution radioactive : elle peut également affecter les eaux naturelles, qu'elle soit d'origine naturelle ou artificielle.
- la pollution mécanique : elle provient de la décharge de déchets et de particules solides transportés par les eaux résiduaires industrielles et les eaux de ruissellement. Ces polluants comprennent des éléments grossiers, du sable et des matières en suspension.

I.4.3. Les modes de pollution

Les modes de pollution des milieux aquatiques peuvent être classés selon leur origine et la manière dont les polluants sont transportés :

- la pollution ponctuelle : généralement associée à des sources spécifiques identifiables telles que les rejets domestiques ou industriels.
- la pollution diffuse : résultant des épandages de pesticides et d'engrais sur les terres elle affecte l'ensemble d'un bassin versant et met plus de temps à atteindre les milieux aquatiques.
- la pollution permanente : très répandue ; elle est causée par les rejets domestiques des grandes agglomérations.
- la pollution périodique : survenant périodiquement en raison de l'augmentation des rejets liés au tourisme et aux crues.

I.4.4. Les principaux polluants de l'eau

Les polluants sont des substances introduites dans l'environnement qui causent des effets indésirables ou altèrent les ressources en eau, entraînant des dommages à court ou à long terme. Ces polluants sont classés selon plusieurs critères, notamment :

- leur capacité de dégradation en composés dégradables ou non dégradables.
- leur taille : les matières en suspension de plus de 10 μm , les matières colloïdales de 1 à 100 μm , les matières dissoutes ou solubles de taille nanométrique comme les colorants et les éléments traces métalliques, ainsi que les matières non miscibles telles que les huiles et les hydrocarbures [9].
- la structure chimique : les polluants organiques et les polluants inorganiques[10].

I.4.4.1. Les polluants organiques

La pollution par les matières organiques représente une menace significative pour les écosystèmes aquatiques. Ces matières provenant des déchets domestiques, agricoles et industriels, sont souvent déversées sans traitement préalable, ce qui entraîne une contamination des cours d'eau et des lacs. Parmi ces matières, on trouve des substances telles

que les hydrocarbures, les polychlorobiphényles (PCB) et les composés organiques volatils (COV) [11]. Bien que certains de ces composés soient biodégradables, leur accumulation excessive dans les milieux aquatiques peut provoquer des déséquilibres écologiques graves. Par exemple, la décomposition des matières organiques peut épuiser l'oxygène dissous dans l'eau, ce qui entraîne l'asphyxie de la faune aquatique, en particulier des poissons [12]. De plus, certains polluants organiques, comme les PCB, sont persistants et s'accumulent dans les graisses des organismes vivants, ce qui peut avoir des effets toxiques à long terme sur la faune et la flore aquatiques. Même si la production de PCB a été interdite dans de nombreux pays, ces substances persistent dans l'environnement en raison de leur adsorption par les sédiments[13].

Les composés organiques volatils (COV) et les composés organiques semi-volatils (COsV) constituent une autre catégorie de polluants organiques. Leur caractéristique principale est leur volatilité, ce qui facilite leur dispersion dans l'air et leur transport sur de longues distances. Cependant, ils peuvent également contaminer les eaux souterraines et les sols lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement.

En outre, les polluants organiques peuvent contaminer les sources d'eau potable, posant ainsi des risques pour la santé humaine à long terme. Parmi les nombreux polluants organiques, les colorants et les composés phénoliques sont particulièrement préoccupants en raison de leur toxicité élevée. Malgré cela, ils sont largement utilisés dans divers secteurs industriels, augmentant ainsi leur présence et leur impact dans les écosystèmes aquatiques[14].

Les principaux polluants organiques présents dans l'eau incluent les solvants organiques, les pesticides, les détergents, les déchets pétroliers (hydrocarbures), les produits pharmaceutiques, les colorants, les composés phénoliques, les graisses et les huiles, ainsi que les polluants organiques persistants comme le bi phényle et les dioxines[15].

I.4.4.2. Les polluants inorganiques

Les polluants inorganiques, résultant souvent de processus naturels ou anthropiques, peuvent contaminer les ressources en eau et avoir des impacts significatifs sur les écosystèmes aquatiques ainsi que sur la santé humaine. Les engrais et les produits pharmaceutiques sont des exemples de polluants inorganiques. Ces substances peuvent être non biodégradables et

persister dans l'environnement[16]. Voici une description détaillée des principaux types de polluants inorganiques :

- Les acides : les acides inorganiques, tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide nitrique (HNO_3), peuvent contaminer les eaux de surface et souterrains suite à des activités industrielles, minières ou agricoles. Ces acides peuvent abaisser le pH de l'eau, provoquant une acidification qui nuit à la vie aquatique et peut également affecter la qualité de l'eau potable.

- Les bases : les bases inorganiques, telles que l'hydroxyde de sodium ($NaOH$) et l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$), peuvent également contaminer les eaux par des rejets industriels ou municipaux. Bien que moins courants que les acides, les bases peuvent également altérer le pH de l'eau, entraînant des déséquilibres dans les écosystèmes aquatiques.

- Les déchets chimiques inorganiques : cette catégorie englobe divers composés chimiques inorganiques, tels que les nitrates, les phosphates, les chlorures, les sulfates, et autres substances résultant des processus industriels, agricoles et domestiques. Ces déchets peuvent provenir de sources variées telles que les eaux usées municipales, les effluents industriels et les engrais agricoles. Leur présence excessive dans l'eau peut entraîner une eutrophisation, perturbant l'équilibre biologique des écosystèmes aquatiques.

- Les métaux lourds : tels que le plomb, le mercure, le cadmium, le zinc et autres, peuvent être présents dans l'eau en raison de l'activité minière, industrielle et urbaine. Ces métaux peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques et à des concentrations élevées, peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire, posant ainsi des risques pour la santé humaine[12].

En résumé, les polluants inorganiques représentent une gamme diversifiée de substances qui peuvent altérer la qualité de l'eau et compromettre la santé des écosystèmes aquatiques ainsi que la sécurité des approvisionnements en eau potable. La gestion et le contrôle de ces polluants sont essentiels pour préserver la santé et la durabilité des ressources en eau[12].

I.5. Généralités sur les colorants

Un colorant est un composé chimique capable d'absorber sélectivement de l'énergie électromagnétique, principalement dans la région du spectre visible (400 à 700 nm) ou dans

les ultraviolets proches (100 à 400 nm). Ce processus d'absorption d'énergie entraîne une excitation des atomes ou des molécules du colorant[17].

Les premières substances colorées utilisées par l'homme remontent à environ 12 000 ans avant J-C, notamment dans des grottes décorées telles que Lascaux ou Altamira. À cette époque, ces colorants étaient principalement constitués de charbon de bois ou d'argiles. Plus tard, vers 2000 ans avant J-C, des colorants naturels tels que la garance et l'indigo ont été utilisés en Inde, en Palestine et en Égypte. Jusqu'au XIXe siècle, la palette de colorants se limitait à une quinzaine, tous extraits de produits naturels, souvent d'origine végétale et animale[18].

Aujourd'hui, l'industrie des colorants constitue un secteur chimique majeur dans divers domaines tels que l'impression et la teinture des textiles, la coloration du papier, du cuir, du bois, des matières plastiques, des encres d'imprimerie, des vernis, etc. Cependant, les rejets de colorants industriels dans l'eau posent un sérieux problème environnemental en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité[19].

I.5.1. Les différents types des colorants

I.5.1.1. Les colorants naturels

Ce sont des extraits de matières minérales ou organiques. Avant 1850, les colorants alimentaires utilisés étaient principalement d'origine naturelle. Les colorants organiques naturels proviennent de différentes sources telles que : les végétaux comestibles : comme la carotte (orange), la betterave (rouge), la peau de raisin (noir), etc.

Les extraits d'origine animale ou végétale non habituellement consommés tels que : la rouge cochenille, provenant d'un insecte d'Amérique centrale appelé *Coccus Casti*, le safran des stigmates de crocus, la pourpre issue de mollusques, etc. Les résultats de la transformation de substances naturelles par exemple, le caramel qui donne une teinte marronne.

I.5.1.2. Les colorants synthétiques

Ils sont largement remplacés par les colorants naturels en raison de leur coût inférieur et les recherches menées depuis le XIXe siècle ont conduit à la production d'un grand nombre de familles de colorants, souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Le développement de la chimie organique et la compréhension de la nature des molécules ont joué un rôle essentiel dans la synthèse de ces colorants.

En 1862, les premiers colorants azoïques ont fait leur apparition, ayant une formule générale -N=N-, unissant deux groupements alkyle(A) et aryle (B), constituant ainsi le groupe le plus important de colorants synthétiques. Aujourd'hui, la quasi-totalité des colorants utilisés sont d'origine synthétique. Cependant, il est important de noter que le nombre de colorants naturels n'a jamais dépassé quelques dizaines, tandis que les colorants synthétiques sont beaucoup plus nombreux, totalisant plus de sept mille variétés.

I.5.2. La classification des colorants

La classification des colorants est liée à leur structure chimique et à leurs groupements actifs. On distingue plusieurs types de colorants.

I.5.2.1. Les colorants azoïques insolubles

Ces colorants se caractérisent par la présence d'un ou de plusieurs groupes azoïques (-N=N-) ainsi que des groupes fonctionnels comme l'hydroxyle (-OH) ou l'amine (-NH₂). Ils sont souvent utilisés dans le traitement des textiles, où des réactions de dilatation-copulation[20].

Dans ce processus, l'une des substances est un naphthol ou copulant, imprégnée dans la fibre textile, tandis que l'autre substance est une base aromatique aminée sous l'action de l'acide nitreux. Lorsque la matière naphthalène entre en contact avec la solution de sel d'ionium, un colorant azoïque insoluble se forme immédiatement. Ce processus nécessite généralement des températures basses, d'où le terme "couleurs à la glace". Les composés azoïques sont des substances caractérisées par la présence du moins un groupe -N=N- attaché à un ou deux groupes aromatiques. Ils sont couramment utilisés dans diverses industries, notamment dans les secteurs textiles, pharmaceutiques, des plastiques, du cuir et de la papeterie[20].

I.5.2.2. Les colorants anthraquinoniques

C'est la deuxième catégorie de colorants après les colorants azoïques. Ils ont été découverts dans les emballages de momies datant de 4000 ans [20]. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, révèle que le chromophore est un noyau qu'ionique auquel peuvent se lier des groupes hydroxyles ou amines [21]. Cette catégorie constitue le groupe le plus important des colorants carbonyle [22].

I.5.2.3. Les colorants phtalocyanines

Leur représentant le plus utilisé est la phtalocyanines de cuivre, largement employée dans le domaine des pigments. Leur structure moléculaire complexe et leur capacité élevée de transfert d'électrons rendent utiles dans diverses applications telles que la catalyse,

l'enregistrement optique, les matériaux photoconducteurs, la thérapie photo dynamique et les sondes chimiques.

I.5.3. La classification des colorants selon le domaine d'application

Même si la classification chimique est avantageuse pour le fabricant de colorants, l'utilisateur à privilégie un classement selon le domaine d'application.

I.5.3.1. Les colorants directs

Ces colorants, de nature anionique, sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. Leur solubilité diminue avec l'ajout de sels neutres. Les colorants les moins résistants à la lumière sont employés pour teindre les doublures, les fils de laine destinés aux tapis, et divers articles.

I.5.3.2. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs, récemment arrivés sur le marché, ont rapidement gagné en popularité, surtout dans le secteur de l'habillement. Leur capacité à créer des liaisons covalentes avec les fibres textiles leur confère une solidité exceptionnelle des couleurs et une grande résistance au lavage. Ils sont particulièrement adaptés à la teinture du coton et d'autres fibres naturelles, garantissant durabilité et éclat des couleurs. Cela les rendent indispensables pour la fabrication de vêtements de haute qualité[23].

I.5.3.3. Les colorants acides

Grâce à leurs groupements sulfonâtes, ils sont solubles dans l'eau. On les nomme ainsi car ils permettent de teindre les fibres animales ainsi que certaines fibres acryliques modifiées dans des bains légèrement acides[21].

I.5.3.4. Les colorants basiques

Ces substances sont des sels d'amines organiques, ce qui leur donne une excellente capacité de dissolution dans l'eau. Leur attrait a été ravivé avec l'introduction des fibres acryliques, car ils permettent de créer des teintes extrêmement éclatantes et résistantes sur ce type de matériau[24].

I.5.4. La toxicité des colorants

Chaque année la production mondiale de colorants atteint environ 700 000 tonnes, La surutilisation des colorants, particulièrement dans l'industrie textile mais aussi dans d'autres

secteurs, a conduit à la formation d'effluents contenant une forte concentration de ces substances. Ces effluents sont souvent évacués dans les écosystèmes aquatiques, tels que les rivières, les lacs et les océans. Malheureusement, une partie importante de cette production, soit environ 15 %, est déchargée directement dans l'environnement sans subir de traitement préalable pour en retirer les substances nocives. Cette pratique contribue à la pollution de l'eau et à la détérioration des écosystèmes aquatiques, et affectant la santé humaine[25].

Certains colorants présentent un risque même à des concentrations minimales en raison de leur couleur vive et intense, particulièrement les colorants basiques. D'autres sont dangereux en raison de la présence d'éléments métalliques comme le chrome dans les colorants complexes, ou d'amines toxiques, telles que celles présentes dans les colorants anthraquinoniques[26].

D'autres colorants sont connus pour leur durabilité et leur extrême toxicité, ainsi que pour leurs impuretés potentiellement cancérigènes et mutagènes. Ils ont la propension à se concentrer dans la chaîne alimentaire et, par conséquent, à s'accumuler dans l'organisme humain[27]. En outre, ces substances peuvent causer des dysfonctionnements des reins, du foie, du système reproducteur et du système nerveux central[28].

I.5.5. Traitement des colorants

Ce processus se déroule généralement dans des bassins d'aération ou des réacteurs biologiques où les eaux usées sont en contact avec les microorganismes pendant une période spécifiée. La conception et l'exploitation de ces systèmes peuvent varier en fonction de divers facteurs, notamment la taille de l'installation, la qualité des eaux usées entrantes et les exigences réglementaires. L'avantage majeur de ce traitement est son efficacité à éliminer une large gamme de contaminants organiques et à réduire les concentrations d'azote et de phosphore dans les eaux traitées. De plus, comparé à d'autres méthodes de traitement des eaux usées, telles que les procédés chimiques, le traitement biologique est souvent considéré comme plus durable et respectueux de l'environnement.

I.5.6. Méthode de traitement biologique

C'est un processus qui consiste à éliminer les polluants organiques biodégradables qu'ils soient solubles ou colloïdaux, ainsi que l'élimination de composés contenant de l'azote et du phosphore. Ce traitement s'effectue grâce à une série de mécanismes importants qui ont en commun l'utilisation de microorganismes (parmi lesquels signalons les bactéries) pour

effectuer l'élimination des composants solubles dans l'eau. Par ailleurs c'est une application traditionnelle la plus répandue, non seulement pour sa simplicité mais aussi pour son faible coût économique d'exploitation.

I.5.6.1. Le traitement aérobie

Le traitement aérobie implique l'aération et la décomposition des polluants par des bactéries aérobies et d'autres microorganismes. Ce processus utilise des lits bactériens constitués de boues activées. Après l'épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur. Une partie de la boue est recyclée, tandis que l'excédent est évacué après pressage ou centrifugation. Cette technique est largement utilisée sur de nombreux sites contaminés et s'est montrée efficace pour certains rejets textiles. Cependant, des colorants tels que les azoïques, les acides et les réactifs persistent souvent malgré ce traitement. Dans ces cas, la décoloration observée est due à l'adsorption des polluants sur la boue activée plutôt qu'à leur dégradation[29].

I.5.6.2. Le traitement anaérobie

Contrairement à la biodégradation aérobie, le traitement anaérobie se déroule en absence d'oxygène et conduit à la formation de dioxyde de carbone, de méthane et d'eau à partir de la digestion anaérobie des composés organiques. Cette technique est particulièrement efficace pour traiter les effluents très chargés en matière organique avec une DCO élevée. Le méthane produit est souvent utilisé comme source d'énergie pour le chauffage ou l'éclairage. Cependant, la réduction ou la disparition de la couleur n'est pas toujours accompagnée de la minéralisation des colorants, et la dégradation des molécules initiales peut parfois entraîner la formation d'amines plus toxiques que les molécules originales. Selon les recherches de Venceslau et al. la réduction de la coloration par les procédés biologiques n'atteint que 10 à 20%[29].

I.6. Les procédés de traitement de l'eau

La sensibilisation accrue à la protection de l'environnement a fait du traitement des eaux usées une question urgente. Les villes et les municipalités ont tendance à imposer des exigences strictes en matière de qualité des effluents rejetés dans les cours d'eau. Ces dernières années, les procédés de traitement des eaux usées ont donc été améliorés en termes d'efficacité et d'empreinte écologique, En effet plusieurs méthodes sont employées pour le traitement des eaux usées, telles que la séparation membranaire, l'oxydation avancée,

l'échange d'ions et l'adsorption [30, 31]. Ces techniques sont choisies en fonction du type d'eau usée et des contaminants qu'elle contient.

En général, les eaux usées sont le sous-produit d'un processus industriel, d'une activité commerciale ou d'un processus domestique. Le traitement des eaux usées est obligatoire avant de déverser le fluide dans le réseau d'égouts. Cela garantit le respect des règles de santé et de sécurité.

I.6.1. Méthode de traitement physique

Dans ce procédé, une membrane semi-perméable retient les polluants dont les molécules sont plus grandes que les pores de la membrane. Il existe quatre types de filtration : microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. La nano filtration et l'osmose inverse sont particulièrement efficaces pour éliminer partiellement les couleurs et les petites molécules organiques. La nano filtration est principalement utilisée pour filtrer les bains de teinture contenant des colorants réactifs, fonctionnant comme un filtre moléculaire. En revanche, la microfiltration est destinée à retenir les matériaux colloïdaux, comme les colorants dispersés. Parmi les méthodes de traitement physique on cite l'adsorption.

II. Généralités sur la technique d'adsorption

Depuis longtemps, l'adsorption est considérée comme une technologie largement utilisée dans le traitement de l'eau, reconnue pour son prix accessible, son efficacité et sa simplicité d'utilisation. Elle s'avère particulièrement efficace pour éliminer les traces de polluants organiques et inorganiques présentes dans les effluents. En outre, elle peut atteindre des niveaux de performance élevés, pouvant aller jusqu'à 99,9 % [32].

L'adsorption est une méthode efficace pour éliminer les polluants organiques ou minéraux des effluents liquides ou gazeux, y compris ceux contenant des colorants. Cette technique repose sur l'attraction et la rétention des molécules polluantes à la surface d'un matériau solide grâce à des forces physiques et chimiques. L'adsorption peut éliminer différents polluants à savoir : les colorants, les métaux et les aromatiques[33].

Dans cette étude on s'est intéressés au comportement thermique du système polluant organique /biosorbant naturel d'origine aquatique par la technique d'adsorption.

L'adsorption est un processus de transfert de masse où un soluté ou des espèces mobiles passent d'une phase liquide à la surface d'une phase solide. Les interactions physico-chimiques permettent aux espèces adsorbées de se fixer à la surface du solide [32].

L'adsorption est un mécanisme fondamental où les molécules de soluté dans une phase liquide ou gazeuse sont capturées à la surface d'un solide, par le biais de liaisons de van der Waals ou chimiques. Ce processus se poursuit jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint, caractérisé par une concentration spécifique du soluté. L'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat peut être attribuée à deux types de liaisons : la chimisorption, impliquant des liaisons chimiques et la physisorption, basée sur des forces physiques. Dans le domaine du traitement de l'eau, l'adsorption est largement utilisée pour éliminer divers solutés, offrant une méthode efficace et adaptable. Sur le plan thermodynamique, deux types de réactions sont observés : les réactions endothermiques, où l'adsorption nécessite une absorption de chaleur de l'environnement pour se produire, et les réactions exothermiques, où la libération de chaleur accompagne le processus d'adsorption[33].

II.1. Les types d'adsorption

Il existe deux catégories d'adsorption, définies par le type d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

II .1.1. L'adsorption physique (physisorption)

Les interactions faibles entre l'adsorbat et l'adsorbant, telles que les forces de van der Waals, les forces électrostatiques, les liaisons hydrogène, les interactions dipôle-dipôle et les liaisons π - π , aboutissent à la formation d'une ou de plusieurs couches d'adsorption. Ce phénomène, caractérisé par une enthalpie faible, se produit typiquement à basse température [34].

II.1.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption, ou l'adsorption chimique, se caractérise par de fortes attractions, notamment des liaisons covalentes, ce qui rend le processus irréversible. Ce type d'adsorption est associé à des énergies élevées et peut avoir lieu même à basse température. Contrairement à la physisorption, où les forces d'interaction sont faibles et réversibles, la chimisorption implique une transformation chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant, nécessitant souvent des conditions spécifiques pour se dérouler efficacement[35].

Tableau 1. Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique[36].

Physisorption	Chimisorption
Enthalpie d'adsorption inférieure à 40 KJ mol ⁻¹ .	Enthalpie d'adsorption supérieure à 80 KJ mole ⁻¹ .
L'adsorption est favorisée par de basses températures.	L'adsorption se manifeste à haute température.
Accroissement de l'adsorption avec la pression de l'adsorbat.	Diminution de l'adsorption avec la pression de l'adsorbat.
La quantité adsorbée sur la surface dépend davantage de l'adsorbat que de l'adsorbant.	La quantité adsorbée sur la surface dépend autant de l'adsorbat que de l'adsorbant.
Possibilité d'adsorption multicouche.	Une seule couche peut être adsorbée.
Processus généralement réversible.	Processus généralement irréversible.
Pas d'énergie d'activation appréciable impliquée dans le processus.	Une énergie d'activation peut être impliquée dans le processus.

II.2. Types d'adsorbants

Il existe plusieurs matériaux adsorbants cités dans la littérature ; des matériaux conventionnels et non conventionnels selon la classification de Crini [37]. Les adsorbants conventionnels incluent des charbons actifs commerciaux, des résines échangeuses d'ions, des alumines activées, du gel de silice, des zéolithes et des tamis moléculaires. Parmi ceux-ci, les plus couramment utilisés sont les charbons actifs commerciaux, les zéolithes, le gel de silice et les alumines activées. Par ailleurs, les adsorbants non conventionnels comprennent les charbons actifs issus de déchets agricoles et de sous-produits industriels, des matériaux naturels comme les argiles, des sous-produits industriels tels que les boues, ainsi que des biosorbants d'origine biologique et agricole, tels que les bactéries, les algues, les peaux et noyaux de fruits et de légumes[38, 39].

II.2.1. Les adsorbants conventionnels

Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé grâce à sa surface spécifique élevée, pouvant atteindre 2000 m²/g, et sa capacité de régénération. Il peut être fabriqué à partir de diverses substances carbonées, comme le charbon, le bois, la tourbe et les coquilles de noix de coco [40]. Outre sa grande surface spécifique et sa porosité élevée, le charbon actif se distingue par la présence de divers groupements fonctionnels de surface, tels que les

carboxyles, les carbonyles et les phénoliques. Ces groupements facilitent la capture de nombreux contaminants organiques et inorganiques[39]. Cependant, le charbon est une ressource coûteuse et non renouvelable. Pour cette raison, les chercheurs ont choisi de préparer du charbon actif à partir de matériaux moins chers afin de réduire le coût de l'opération d'adsorption, en utilisant deux méthodes d'activation : l'activation physique et l'activation chimique [41].

De nombreuses études ont été réalisées pour remplacer les charbons actifs par d'autres matériaux adsorbants commerciaux. Ceux utilisés à l'échelle industrielle incluent les zéolites, le gel de silice, les alumines activées et les résines absorbantes, qui offrent des rendements d'adsorption intéressants. Cependant, leurs procédés de fabrication et de régénération sont coûteux. Par conséquent, de nouveaux adsorbants à base de matériaux non conventionnels sont développés pour remplacer les adsorbants classiques [39, 42].

Les caractéristiques de certains adsorbants sont présentées dans le tableau 2 suivant :

Tableau2. Caractéristique des principaux adsorbants industriels [43].

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité
Charbon actif	400 – 2000	1,0 –4,0	0,4 – 0,8
Zéolites	500 – 800	0,3– 0,8	0,3 – 0,4
Gel de silice	600 – 800	2,0 –5,0	0,4 – 0,5
Alumine activée	200 – 400	1,0 –6,0	0,3 – 0,6

II.2.2. Les adsorbants non conventionnels

Malgré leur préférence pour l'élimination des polluants, l'utilisation industrielle de ces matériaux commerciaux classiques est limitée en raison de leur coût élevé[37]. La modernisation de la société et le développement industriel ont entraîné la génération de grandes quantités de matériaux inutilisés ou peu utiles. Ces matériaux, sous forme de déchets, sont soit disponibles dans la nature, soit issus des processus industriels. Leur valorisation peut être réalisée dans le domaine du traitement des eaux résiduaires en les utilisant comme adsorbants [8].

II.3. Méthodes de traitement des adsorbants

Dans le domaine du traitement des adsorbants, une variété arêtières premières est utilisée pour purifier les solutions contaminées. Cependant, l'ajout de modifications chimiques à ces

adsorbants peut améliorer leur efficacité dans l'élimination des polluants, ainsi que leur sélectivité, en modifiant leurs caractéristiques physiques et mécaniques. Ces ajustements permettent également de réguler la diffusion des polluants et de réduire la sensibilité de l'adsorption aux conditions environnementales. L'ajout de nouveaux groupes fonctionnels en surface augmente la polarité et la densité des sites d'adsorption, ce qui renforce la sélectivité pour les polluants visés [44]. Parmi les méthodes de traitement des adsorbants les plus répandues pour améliorer l'élimination des polluants, on cite le traitement physique et le traitement chimique.

II.3.1. Le traitement physique

Le traitement physique des adsorbants implique essentiellement des opérations de transformation mécanique de la biomasse, comme le broyage mécanique. Cette procédure réduit les matériaux en poudre fine ou grossière sans altérer leurs propriétés chimiques. Il est important de souligner que les particules de petite taille offrent une surface spécifique plus grande, ce qui leur permet d'adsorber davantage de polluants[45].

II.3.2. Le traitement chimique

Le traitement chimique est une méthode visant à améliorer les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et sa structure. Il débute par une activation à basse température avec l'ajout d'une solution chimique. Après les étapes de préparation habituelles comme le broyage et le tamisage, le matériau est plongé dans une solution chimique de concentration connue, puis séché à haute température et rincé jusqu'à ce que le pH atteigne la neutralité. Cette réaction entre les agents chimiques et les adsorbants augmente leur affinité pour les polluants ciblés en introduisant des groupements fonctionnels organiques (carbonyle, carboxyle, hydroxyle) ou inorganiques. Les composés chimiques utilisés dans ce processus peuvent inclure des bases, des acides, des sels, des aldéhydes, des alcools, voir des gaz [10]. La réaction entre les agents chimiques et les adsorbants accroît l'affinité de ces derniers pour les polluants ciblés en introduisant des groupements fonctionnels organiques (comme les groupes carbonyle, carboxyle et hydroxyle) ou inorganiques[46].

II.4. La cinétique de l'adsorption

Comprendre la cinétique d'adsorption est crucial l'utilisation d'un adsorbant dans une opération industrielle. Cela permet d'identifier les facteurs à améliorer pour préparer un adsorbant approprié afin d'obtenir une cinétique aussi rapide que possible pour interpréter les

données expérimentales. Plusieurs modèles ont été utilisés pour d'écrire la cinétique d'adsorption : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intra-particulaire.

II.4.1. Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre

C'est le modèle le plus fréquemment employé pour les systèmes d'adsorption liquide-solide. Introduit par Lagergren en 1998[47]. Ce modèle postule que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle mesurée à un instant t . Il est couramment utilisé pour déterminer la constante de vitesse à partir des données expérimentales [48].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \text{ (Eq.1.)}$$

Où :

q_t : quantité adsorbée à l'instant t ($mg \cdot g^{-1}$)

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$)

k : constante de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre (min^{-1})

II.4.2. Le modèle cinétique de pseudo –second ordre

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre espèces en solution et adsorbées initialement. Il a été appliqué à divers processus d'adsorption[49]. Ce modèle est décrit par l'équation linéaire suivante [49].

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \text{ (Eq.2.)}$$

Où :

q_t : quantité adsorbée à l'instant t ($mg \cdot g^{-1}$)

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$)

k_2 : constante de vitesse du modèle de pseudo-second ordre ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$)

II.4.3. Le modèle cinétique d'Elovich

Le modèle cinétique d'Elovich se traduit par une équation de vitesse en fonction de la capacité d'adsorption. Initialement développé pour décrire des réactions de chimisorption de gaz sur des surfaces solides, il est également utilisé pour modéliser l'adsorption de polluants à partir de solutions aqueuses [50]. L'équation du modèle d'Elovich s'écrit de façon suivante :

$$q_t = \frac{1}{2} \ln(t) + \frac{1}{2} \ln(\alpha\beta) \text{ (Eq.3.)}$$

Où :

α : constante de vitesse initiale ($mg/g \cdot min$).

β : constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface (g/mg).

II.4.4. Le modèle de diffusion intra-particulaire

Il décrit la diffusion à travers les pores de l'adsorbant, ce qui est souvent l'étape limitant dans le processus d'adsorption. Ce modèle établit la relation entre la capacité d'adsorption et la racine carrée du temps, comme défini par Weber et Morris[51, 52], à l'aide de l'équation suivante.

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{Eq.4.})$$

Où

k_{id} : Constante de diffusion intra-particulaire ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$)

C : Constante reliée à l'épaisseur de la couche ($mg \cdot g^{-1}$)

II.5. Les modèles d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption montrent la relation entre la quantité de substance retenue par unité de masse de l'adsorbant (exprimée en mg/g) et la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. Autrement dit, ces courbes décrivent la variation de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression d'équilibre [53]. Il est crucial de recourir à des modèles d'isothermes pour analyser les données expérimentales. Ainsi, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a subdivisé les isothermes d'adsorption en six types, en fonction du comportement des paires adsorbant/adsorbat [54]. De plus, Giles et ses collaborateurs ont proposé une autre classification spécifique pour les liquides.

II.5.1. La classification des isothermes d'adsorption de l'IUPAC

II.5.1.1. Les isothermes de type I

Les isothermes de type I sont caractérisées par leur réversibilité et se manifestent sous la forme de courbes concaves sur l'axe des pressions relatives[53]. Cela décrit la formation d'une couche mono-moléculaire adsorbée sur un solide, qu'il soit microporeux ou non poreux, avec un diamètre inférieur à 25 Å. Cette formation se caractérise par une augmentation rapide de la quantité adsorbée à de faibles pressions d'équilibre, suivie d'un plateau approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante. L'adsorption peut être de nature chimique ou physique.

II.5.1.2. Les isothermes de type II

Dans ce contexte, une fois que la couche mono-moléculaire est établie, une couche poly-moléculaire se forme, surtout lorsque les adsorbants présentent un volume macroporeux important, avec un diamètre dépassant 200 Å.

II.5.1.3. Les isothermes de type III

Cela indique qu'une couche poly-moléculaire se forme dès le début de l'adsorption, avant que la couche mono-moléculaire ne soit complète. Ce phénomène survient lorsque la surface du solide est hétérogène et que l'adsorption se réalise sur des sites spécifiques.

II.5.1.4. Les isothermes de type IV

Ces isothermes se distinguent par la présence de boucles d'hystérésis, liées à la condensation capillaire qui se produit dans les mésopores et à la limitation de l'adsorption à des pressions élevées. La partie initiale de l'isotherme de type IV correspond à une adsorption en monocouches et en multicouches, car elle suit le même profil que la partie correspondante d'une isotherme de type II obtenue avec le même adsorbant sur une surface non poreuse [55].

II.5.1.5. Les isothermes de type V

L'isotherme de type V est peu fréquente et ressemble à l'isotherme de type III en raison de la faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cependant, elle est observée avec certains adsorbants poreux [55]. Cette isotherme a une forme en S et est caractérisée par la présence d'une boucle d'hystérésis[54].

II.5.1.6. Les isothermes de type VI

L'isotherme de type VI illustre une adsorption par étapes en multicouches sur une surface uniforme et non poreuse. La hauteur de chaque palier correspond à la capacité monocouche pour chaque couche adsorbée et, dans les cas les plus simples, reste presque constante pour deux ou trois couches[54, 55].

II.5.2. La classification des isothermes d'adsorption de Giles

Pour les liquides, Giles et ses collaborateurs ont défini quatre types d'isothermes d'adsorption : S, L, H et C. Elles indiquent la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en relation avec la concentration en phase liquide à l'équilibre du système.

II.5.2.1. L'isotherme de type S

Elle s'appelle aussi isotherme Sigmoide, c'est une adsorption coopérative avec prédominance de l'interaction adsorbat - adsorbat et adsorbat-adsorbant. Cela entraîne la formation de plusieurs couches additionnelles après la première.

II.5.2.2. L'isotherme de type L

L'isotherme de type Langmuir, associée aux adsorbants et aux faibles concentrations de soluté dans l'eau, adopte une forme convexe, signalant une saturation graduelle du solide. À mesure que la concentration à l'équilibre approche zéro, la pente de l'isotherme demeure invariable.

II.5.2.3. L'isotherme de type H

L'isotherme de type H, appelée haute affinité, est une variante de l'isotherme de type L, avec une pente initiale plus prononcée. Cela signifie une affinité très élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant.

II.5.2.4. L'isotherme de type C

L'isotherme de partition constante des adsorbats pour l'adsorbant se présente lorsqu'un solide microporeux est impliqué. Dans ce cas, il existe une relation linéaire entre la quantité de solutés adsorbés et sa concentration à l'équilibre jusqu'à un certain niveau. Au-delà de ce seuil, un plateau horizontal se forme, indiquant que la capacité d'adsorption de l'adsorbant est saturée.

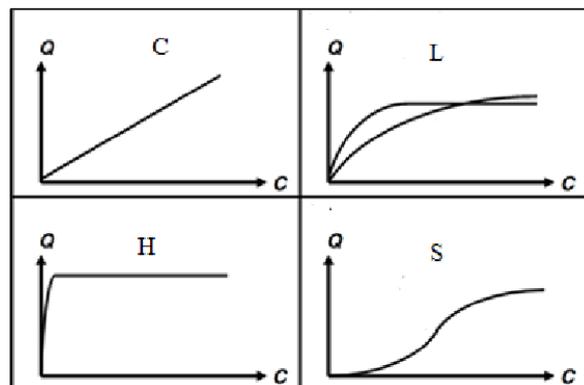


Figure 1. Isothermes d'adsorption selon la classification de Giles [56].

II.5.3. Modélisation de l'adsorption

Le processus d'adsorption a été représenté par divers modèles mathématiques et empiriques, chacun repose sur des hypothèses et des approximations spécifiques. Parmi les modèles les plus couramment utilisés, on trouve ceux de Langmuir, de Freundlich, de Temkin et de BET.

II.5.3.1. Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, un des modèles d'isothermes les plus connus, décrit l'adsorption en monocouche sur des sites homogènes et énergétiquement équivalents, chaque site pouvant accueillir une seule molécule sans interaction entre les molécules adsorbées[54].

L'isotherme d'adsorption est un modèle empirique suggérant que l'adsorption se réalise de façon homogène, avec des sites actifs ayant des énergies d'activation et des enthalpies constantes. Ce modèle affirme également que tous les sites possèdent une affinité identique pour l'adsorbat, permettant ainsi une migration uniforme de celui-ci sur la surface [57].

L'équation du modèle de Langmuir est donnée par :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq.5.})$$

Avec :

q_e : Quantité de substance adsorbée (mg.g^{-1})

q : quantité maximale de soluté adsorbée pour former une monocouche (mg.g^{-1})

C_e : concentration de soluté en solution à l'équilibre (mg.L^{-1})

K_L : Constant de Langmuir (L.mg^{-1})

II.5.3.2. Le modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est l'une des premières équations empiriques utilisées pour décrire les données d'équilibre d'adsorption. Elle doit son nom à Freundlich (1932), bien qu'elle ait été largement utilisée par de nombreux autres chercheurs. Cette équation est exprimée comme suit :

$$q_e = k_F \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq.6.})$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq.7.})$$

Avec :

q_e : Quantité de substance adsorbée (mg.g^{-1})

C_e : concentration de soluté en solution à l'équilibre (mg.L^{-1})

k_F : Constante de Freundlich relier la capacité d'adsorption

$1/n$: Constantes de Freundlich relier l'intensité d'adsorption

II.5.3.3. Le modèle de Temkin

Le modèle de Temkin propose que l'adsorption se fasse en plusieurs couches et prend en compte les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, mais ne considère pas les concentrations extrêmement faibles ou élevées [58]. Ce modèle d'isotherme était employé pour décrire l'adsorption d'hydrogène sur des électrodes de platine en milieu acide. Il est particulièrement bien adapté pour des concentrations modérées [59]. Les équations décrivant le modèle de Temkin sont :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_m C_e) \quad (\text{Eq.8.})$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln k_m + \frac{RT}{b} \ln C_e (\text{Eq.9.})$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits (J/ (mol. K))

T : Température (K)

b: Constante de Temkin reliée à la chaleur d'adsorption (J.mol⁻¹)

k_m : Constante de Temkin (L.g⁻¹)

II.5.3.4. Le modèle de BET

La surface spécifique et la porosité sont cruciales pour une adsorption efficace, car elles indiquent le nombre de sites actifs disponibles pour retenir l'adsorbat. Ces caractéristiques sont évaluées par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET), couramment utilisée pour diverses poudres fines et matériaux poreux.

La méthode BET mesure directement la surface spécifique et la taille des pores des échantillons en analysant les isothermes d'adsorption d'azote à 77K. Pour une analyse BET, le matériau est d'abord dégazé, puis le gaz d'adsorption est introduit, et la quantité adsorbée est mesurée à différentes pressions relatives (entre 0,05 et 0,3). Le modèle BET suppose que le gaz adsorbé forme des couches successives sur la surface du matériau.

L'analyse des isothermes permet de déterminer la surface spécifique (en m²/g) et d'obtenir des informations sur la taille et la distribution des pores. En résumé, la méthode BET est essentielle pour caractériser la surface spécifique et la porosité des matériaux, fournissant des informations clés pour optimiser les processus d'adsorption.

II.6. Étude thermodynamique

Étant donné la dépendance de l'adsorption à la température, l'évaluation des paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°), et l'entropie (ΔS°) est essentielle pour comprendre les processus d'adsorption.

II.6.1. La Variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°)

Elle permet de se prononcer sur la spontanéité et la faisabilité des processus d'adsorption. La valeur négative de ΔG° indique un processus spontané, tandis qu'une valeur positive signale un processus non spontané.

II.6.2. La Variation de l'enthalpie standard (ΔH°)

L'enthalpie standard peut être décrite comme l'énergie fournie sous forme de chaleur à pression constante lorsque le système n'effectue aucun travail supplémentaire. Elle est généralement mesurée à l'aide d'un calorimètre en surveillant le changement de température à pression constante. Dans l'étude de l'adsorption, l'enthalpie standard donne des indications sur la nature et le mécanisme des processus d'adsorption, déterminée par l'équation de Van't Hauff. Une valeur négative de ΔH° implique un processus d'adsorption exothermique, tandis qu'une valeur positive indique un processus endothermique.

II.6.3. La Variation de l'entropie standard (ΔS°)

L'entropie standard au cours d'un processus d'adsorption peut également être déterminée à partir de l'équation de Van 't Hauff. Une valeur positive de ΔS° indique une affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat et suggère une augmentation du désordre à l'interface solide/liquide, avec des changements structurels dans l'adsorbant et l'adsorbat. Les paramètres thermodynamiques sont déterminés à l'aide des équations suivantes :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{Eq.10.})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad (\text{Eq.11.})$$

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

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T\Delta} \quad (\text{Eq.13.})$$

Où :

k_d : Constante d'équilibre thermodynamique

ΔG° : Variation de l'énergie libre de Gibbs (J.mol^{-1})

ΔH° : Variation de l'enthalpie standard ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ΔS° : Variation de l'entropie standard ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$)

***Chapitre II : Préparation et caractérisation
du déchet de la crevette***

Dans ce chapitre, nous nous sommes basés essentiellement sur la préparation de l'adsorbant ciblé d'origine naturelle « le déchet de la crevette » et la préparation de l'adsorbat « Bezaktive orange : réactive orange 84 ». Ensuite, les matériaux préparés sont caractérisés par plusieurs techniques d'analyses avant et après adsorption pour éliminer un polluant organique comme le Bezaktive orange.

II.1. Matériels et produits utilisés

II.1.1. Matériels utilisés

Le pH-mètre : les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA instruments (microprocesseur pH-mètre), muni de deux électrodes combinées, l'une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la lecture de la température. Le pH des solutions aqueuses est ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) ou par la soude (NaOH) de concentrations égales à 0,1N.

La centrifugeuse : la séparation du mélange adsorbat-adsorbant a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH ZENTRIFUGEN EBA20.

La balance : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque KERN ACJ/ACS, de précision égale à ± 0.0001 g.

La plaque chauffante : la température et la vitesse d'agitation ont été contrôlées à l'aide d'une plaque chauffante de marque SI Analytics GmbH.

L'étuve : les échantillons adsorbants ont été séchés dans une étuve de marque BINDER.

Le spectrophotomètre UV-visible : Les absorbances des solutions colorantes ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau de marque SHIMADZU UV-1800 équipé d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou de la transmittance T.

II.1.2. Produits chimiques utilisés

- Hydroxyde de sodium NaOH (99-100%) SIGMA-ALDRICH « d = 1.43 »
- Acide chlorhydrique HCl (36.5-38%) SIGMA-ALDRICH « d = 1.2 »
- Acétone GPR RECTAPUR VWR PROLABO « d = 0.792 »

II.2. Préparation de l'adsorbat

II.2.1. Présentation de l'adsorbat (réactive Orange 84)

Pour lancer les tests d'adsorption sur les déchets de la crevette, nous avons utilisé un polluant organique, le Bezaktive orange, appelé également réactive orange 84 (RO 84). C'est un colorant largement utilisé pour la teinture des tissus en coton et en polyester. Le RO 84 est classé comme un colorant réactif, et fait partie du groupe azoïque caractérisé par la présence de groupes chromophores, halogène (Cl) et sulfonate (SO_3^-). Une autre caractéristique est la présence du groupement $\text{N}=\text{N}$ dans la structure du RO 84 qui se lie à un groupe aromatique.

La présence du RO 84 dans l'environnement aquatique peut entraîner diverses maladies humaines telles que des affections pulmonaires et hépatiques, de l'hypertension artérielle, ainsi que des troubles rénaux et digestifs.

La structure chimique du RO 84 est $\text{C}_{58}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_{14}\text{Na}_8\text{O}_{26}\text{S}_8$ (figure 2) avec une masse molaire de $1850.28 \text{ g mol}^{-1}$. Le colorant est identifié par UV-vis à une longueur d'onde maximale de 490 nm.

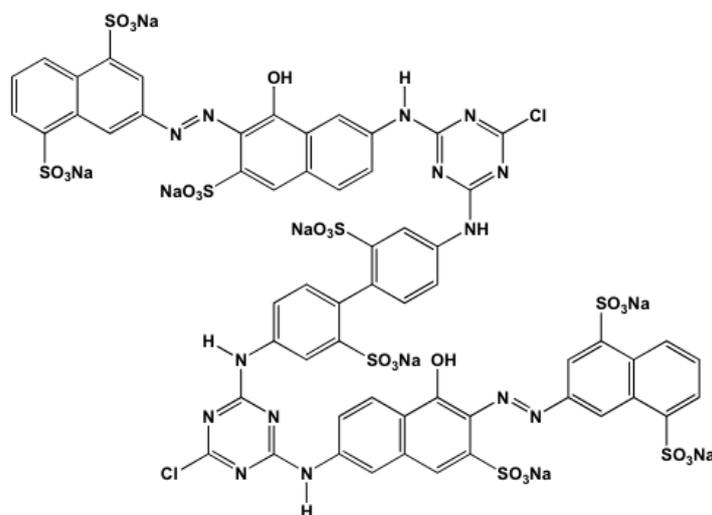


Figure 2. Structure chimique du réactive orange 84.

II.2.2. Préparation de la solution d'adsorbat

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption, une solution mère de colorant Bezaktive orange a été préparée. Un volume de 500 ml avec une concentration de 500 mg/l a été obtenu en dissolvant 250 mg de colorant Bezaktive orange dans une fiole contenant 500 ml d'eau distillée. La solution a ensuite été agitée pendant 24 heures.

Les solutions filles, destinées aux analyses, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'à atteindre les concentrations souhaitées pour les essais d'adsorption (60 -160 mg/L).

II.2.3. Analyse par spectrophotométrie UV-visible

C'est une technique analytique permettant de mesurer les longueurs d'onde spécifiques de la lumière UV ou visible absorbées ou transmises par un échantillon en comparaison avec un échantillon de référence. Cette technique, influencée par la composition de l'échantillon, permet d'identifier ses caractéristiques qualitatives et quantitatives. Les résultats obtenus sont généralement représentés sous forme de graphiques montrant l'absorbance, la densité optique ou la transmittance en fonction de la longueur d'onde. Cependant, il est plus courant de présenter ces informations avec l'absorbance sur l'axe vertical (y) et la longueur d'onde sur l'axe horizontal (x). Bien que cette technique soit appelée UV-vis, elle couvre généralement une plage de longueurs d'onde de 190 à 1100 nm, incluant ainsi le proche infrarouge [60].

II.2.4. Détermination de la longueur d'onde λ_{max}

La détermination de la longueur d'onde λ_{max} a été réalisée par une solution de Bezactive orange préparée par dilution de la solution mère de concentration 500 mg/L. La figure 3 rapporte le spectre obtenu après balayage des longueurs d'onde UV-visible. A partir des spectres enregistrés, il a été observé que la longueur d'onde maximale est la même pour les différentes valeurs de pH étudiées (2-8), soit 490 nm.

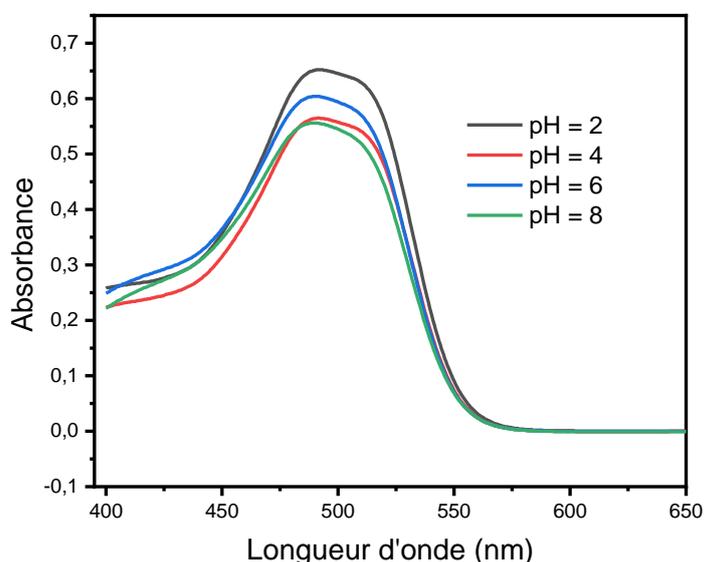


Figure 3. Balayage des longueurs d'onde sur UV-vis de l'orange réactive 84 à différents pH.

II.2.5. La courbe d'étalonnage

Les solutions utilisées ont été obtenues par dilutions successives de la solution mère (500 mg/L). En effet, plusieurs solutions de concentrations différentes (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 mg/L) ont été préparées en prélevant différents volumes de la solution mère (0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ;

2,5 ; 3 ; 3,5 ml), respectivement, et en les diluant dans des fioles de 25 ml. L'équation (Eq.14) nous a permis de déterminer les volumes des solutions préparées :

$$C_1V_1=C_2V_2 \quad (\text{Eq.14.})$$

Avec :

C_1 (mg.l^{-1}) : Concentration de la solution mère

V_1 (ml) : Volume de la solution mère

C_2 (mg.l^{-1}) : Concentration de la solution fille

V_2 (ml) : Volume de la solution fille.

En utilisant un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}}= 490$ nm, on a effectué divers analyses pour ces solution. Après avoir préparé des solutions filles à diverses concentrations, nous avons tracé une courbe d'étalonnage illustrant la densité optique (absorbance) en fonction de la concentration des solutions de réactive orange 84, conformément à la loi de Beer-Lambert. Cette courbe nous a permis de déterminer les concentrations inconnues des solutions après chaque test d'adsorption.

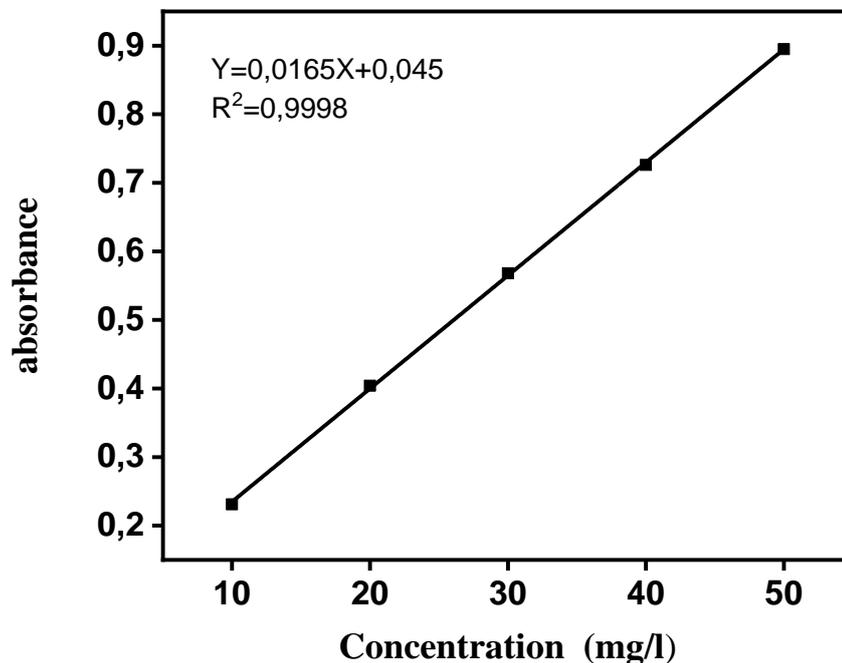


Figure 4. Courbe d'étalonnage du réactive orange 84.

II.3. Présentation de l'adsorbant « déchets de la crevette »

Le nom vernaculaire crevette, aussi connu comme chevrette dans certaines régions de la francophonie, est traditionnellement donné à un ensemble de crustacés aquatiques, essentiellement marins mais aussi dulcicoles. La crevette est une espèce qui fait partie de l'ordre des décapodes. Les crevettes sont présentes dans tous les océans dans les eaux peu profondes ainsi que dans les lacs et cours d'eau douce. Elles se caractérisent par un corps semi-transparent aplati d'un côté à de l'autre.



Figure 5. Déchets de la crevette.



Figure 6. Crevette à l'état brut.

II.3.1. Préparation de l'adsorbant (déchet de la crevette)

Au niveau du Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés, nous avons réalisé une préparation mécanique qui consiste en des opérations suivantes : lavage, séchage et broyage. La première opération consiste à rincer plusieurs fois soigneusement les déchets de la crevette à l'eau froide dans une passoire, en jetant toutes celles qui semblent visqueuses ou décolorées. L'échantillon obtenu a été mis dans un bain à eau distillée préparé à température 80 °C pour éliminer les différentes impuretés. Puis, le matériau a été séché dans l'étuve à une température de 80 °C pendant 24h. Le matériau obtenu après séchage, a été broyé avec un moulin à café jusqu'à l'obtention d'une poudre fine de dimension comprise entre 250 à 800 μm . Ensuite, la poudre obtenue a été lavée une fois avec une solution d'acide chlorhydrique HCl et un second lavage avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration de 0,1 mol/L afin d'éliminer les protéines, les pigments biologiques et pour ouvrir les pores du matériau [61]. Puis, un lavage à l'eau distillée a été réalisé jusqu'à la neutralisation du pH. Enfin, le matériau a été séché à 80 °C pendant 24 h. La poudre obtenue est nommée DCrvt.

II.3.2. Caractérisation de l'adsorbant étudié (DCrvt)

Les échantillons de l'adsorbant obtenus avant et après adsorption sont caractérisés par différentes techniques d'analyses quantitatives et qualitatives : la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la spectrométrie de Fluorescence X (FX).

II.3.2.1. Analyses physico-chimiques

Les échantillons d'adsorbant ont subi des analyses physico-chimiques avant et après adsorption. Ces analyses ont permis de mesurer la masse volumique réelle, la masse volumique apparente, le volume poreux total (V.P.T.) et le taux d'humidité.

- **Masse volumique réelle**

Les masses volumiques réelles et apparentes permettent de déterminer le volume poreux total du matériau utilisé. Pour déterminer la masse volumique réelle, nous avons procédé comme suit : nous avons d'abord séché 1 g de déchets de crevettes à 105 °C pendant 24 heures. Ensuite, nous avons pris 0,5 g de ce matériau, que nous avons placé dans un pycnomètre de 5 ml, puis rempli de méthanol jusqu'au trait de jauge. La masse du matériau et le volume de méthanol utilisé nous ont permis de calculer la masse volumique réelle.

$$\rho_{réelle} = \frac{m}{V_{réelle}} \quad (\text{Eq.15.})$$

Avec :

$\rho_{réelle}$ (g.ml⁻¹) : Masse volumique réelle

m (g) : Masse du matériau

$V_{réel}$ (ml) : Volume réel

Où

$$V_{réel} = V_p - V_m \quad (\text{Eq.16.})$$

V_m (ml) = Volume du méthanol

V_p (ml) = Volume du pycnomètre

- **Masse volumique apparente**

Pour déterminer la masse volumique apparente, nous avons utilisé la méthode suivante : nous avons pris une masse de 0,5 g de matériau, que nous avons introduite dans une éprouvette de 5 ml contenant un volume connu d'eau distillée. La masse volumique apparente est ensuite calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m}{v_{app}} \quad (\text{Eq.17.})$$

On a :

ρ_a (g.ml⁻¹)= Masse volumique apparente

v_{app} (ml)= Volume d'eau distillé ajouté

M (g) = Masse du déchet (DCrvt)

• **Le taux d'humidité**

Le taux d'humidité, ou teneur en eau d'un matériau, est cruciale car il influence sa capacité d'adsorption. Pour déterminer le taux d'humidité de notre échantillon, nous avons placé une masse de 0,5 g dans un creuset, puis nous l'avons mis dans une étuve à 105 °C pendant 24 heures. Après le séchage, nous avons pesé les échantillons à nouveau. Le taux d'humidité est ensuite calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \quad (\text{Eq.18.})$$

m_1 (g) : Masse du creuset vide et sec.

m_2 (g) : Masse du creuset vide + matériau avant le séchage.

m_3 (g) : Masse du creuset + matériau après séchage.

• **Le volume poreux total (V.P.T)**

Pour l'unité du volume poreux total c'est en (ml.g⁻¹) on le calcule par l'équation suivant :

$$\text{V.P.T} = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \quad (\text{Eq.19.})$$

Les résultats des analyses physico-chimiques de l'adsorbant (DCrvt) sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3.Caractéristique physico-Chimique de DCrvt.

Paramètres	Valeurs
Masse volumique réelle (g/ml)	1
Masse volumique apparente (g/ml)	0,111
Volume poreux total (V.P.T) (ml/g)	8,09
Taux d'humidité (%)	8

II.3.2.2. Le pH point de charge nulle (pH_{pzc})

Il correspond à la valeur du pH, pour laquelle, la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption. Pour déterminer le point de charge nulle (pH_{pzc}), nous avons préparé 500 ml d'une solution de NaCl 0,01 M. Ensuite on a préparé cinq solutions de 50 mL à différents pH (2, 4, 6, 8, et 10). Ensuite nous

avons ajouté une quantité de 0,05 g d'adsorbant dans chaque fiole. Les suspensions obtenues ont été maintenues sous agitation à une vitesse de 300 rpm et à une température ambiante pendant 24h. A la fin de la manipulation, nous avons mesuré le pH final de chaque solution. Le point d'intersection de la courbe $\text{pH final} = f(\text{pH initial})$ et la bissectrice représente le (pH_{pzc}) [62].

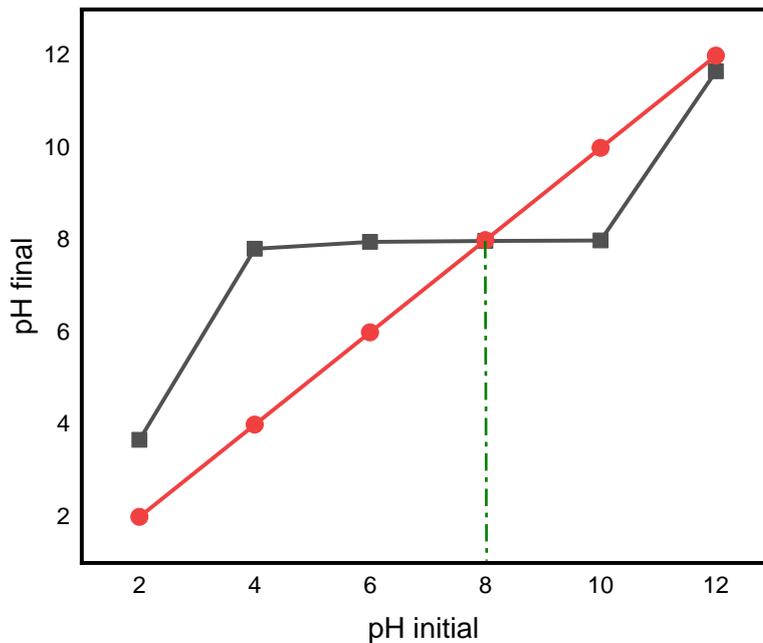


Figure 7. Variation du pH final en fonction du pH initial de la solution de NaCl en présence de l'adsorbant.

Il a été déduit de la figure 7 que le pH du point de charge nulle (pH_{pzc}) de la surface du déchet de crevette est égal à 8. Cela implique qu'à un pH inférieur au pH_{pzc} , la surface est chargée positivement, tandis qu'à un pH supérieur au pH_{pzc} , elle est chargée négativement.

II.3.2.3. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode analytique polyvalente et non destructive qui permet d'analyser les propriétés des matériaux telles que la composition de la phase, la structure et la texture d'un échantillon. La diffraction se produit lorsque la lumière est diffusée par un réseau périodique avec un ordre à longue distance, produisant des interférences constructives à des angles spécifiques. Les atomes d'un cristal sont disposés périodiquement afin de diffracter la lumière. La longueur d'onde des rayons X est similaire à la distance entre les atomes. Les techniques de Diffraction des Rayons X sur poudre utilisent

ce principe pour élucider la nature cristalline des matériaux. La diffusion des rayons X des atomes produit un diagramme de diffraction qui trace l'intensité en fonction de l'angle du détecteur, 2θ (le diffractogramme) et qui contient des informations sur l'arrangement atomique dans le cristal. Ils ne produisent pas de pic significatif dans le diagramme de diffraction. Les diffractogramme des adsorbants préparés ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Mini Flex et les rayons X sont produits par un tube en cuivre. La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg [63] est :

$$2dhklsin\theta = n \lambda \quad (\text{Eq.20.})$$

Avec :

$dhkl$: Distance entre deux plans cristallographiques (distance inter-réticulaire hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X.

n : Ordre de réflexion (nombre entier).

λ : Longueur d'onde des rayons X.

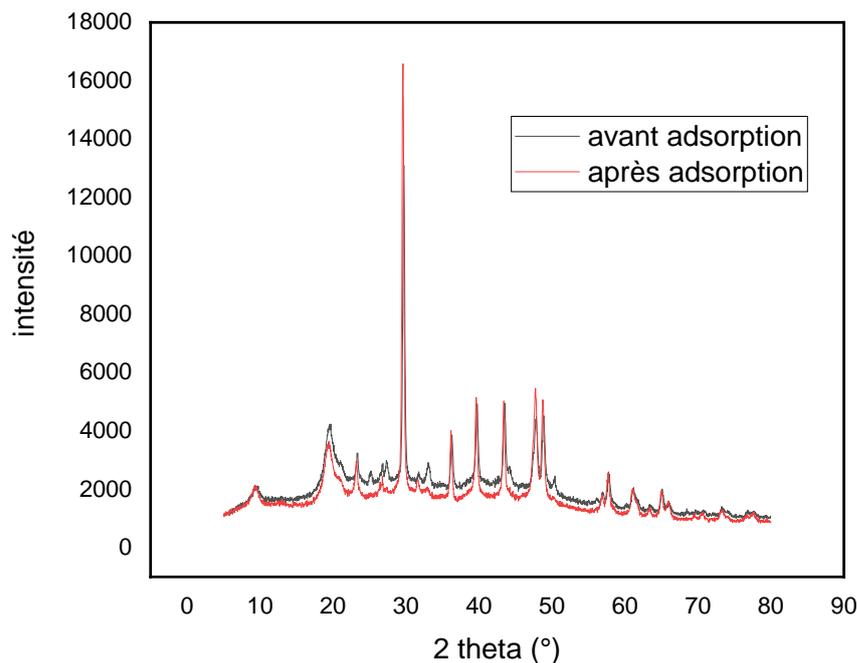


Figure 8. Spectre DRX du déchet de la crevette avant et après adsorption.

Les résultats de l'analyse DRX sont présentés dans la figure 8. On y observe deux pics à 9° et 19° associés à la chitine, ainsi que deux autres pics à 29° et 39° attribués à la calcite, dont les éléments majoritaires sont le carbone, l'oxygène et le calcium. De plus, il a été noté que

l'intensité de certains pics a augmenté tandis que celle d'autres a diminué, ce qui indique l'adsorption du colorant RO 84.

II.3.2.4. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est l'un des outils d'analyse pour la détermination des groupements fonctionnels d'un matériau ainsi que des liaisons moléculaires possibles entre les composés chimiques des matériaux. Cette technique est basée sur l'absorbance de la lumière lorsqu'un échantillon est soumis à un rayonnement Infrarouge. La compréhension des positions des bandes d'absorption IR dans le spectre en tant que nombres d'ondes pourrait être utilisée pour l'identification des divers composants chimiques. Généralement, la spectroscopie IR est applicable à une large gamme de matériaux et de conditions et elle pourrait être utilisée pour des analyses qualitatives et quantitatives[64]. Les analyses qualitatives des principaux groupements chimiques sur les adsorbants préparés ont été déterminées dans la plage de nombres d'ondes de 500 à 4000 cm^{-1} à l'aide du spectrophotomètre Nicolet IS5, avec une résolution de 0,4 cm^{-1} et une vitesse d'acquisition de 40 scan.min^{-1} .

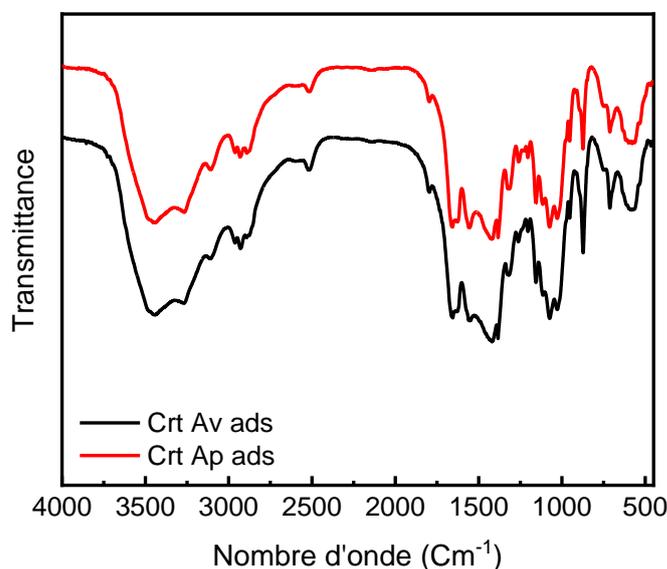


Figure 9. Spectres IRTF du déchet de la crevette avant et après adsorption.

Le spectre infrarouge de DCrvt a révélé la présence de plusieurs groupements fonctionnels caractéristiques de la chitine et de la calcite. Les pics enregistrés à 1655, 1319, 1057 et 568 cm^{-1} sont associés à la calcite, tandis que ceux observés à 2517, 1418 et 873 cm^{-1} sont attribués à la chitine. En particulier, les bandes à 3446 et 3258 cm^{-1} sont attribuées aux

groupements OH et N-H, tandis que le pic enregistré à 2923 cm^{-1} est associé au groupement C-H. Par ailleurs, le pic observé à 1655 cm^{-1} correspond au groupement C=O de l'amide.

II.3.2.5. Analyse par spectrométrie de fluorescence X (FX)

C'est une technique d'analyse élémentaire qui permet l'identification des éléments chimiques contenus dans un échantillon. Le principe de cette technique consiste à bombarder l'échantillon à analyser par des rayons X de façon que les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. Comme ce dernier est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon (analyse qualitative) ainsi que leur concentration massique [65].

Les résultats de l'analyse par fluorescence des rayons X obtenues pour le déchet de crevette étudié sont présentés dans le tableau 4. Il en ressort que la composition majoritaire du déchet de crevette est constituée d'éléments organiques légers (61,3 %) et de calcium (32,96 %), présents respectivement dans la structure de la chitine et de la calcite. Par ailleurs, l'analyse a révélé la présence du phosphore, du silicium, du soufre, du fer, du zinc, d'aluminium et de strontium à des teneurs très faibles.

Tableau 4. Analyse par fluorescence X du déchet de la crevette.

EL (%)	Ca (%)	P (%)	Si (ppm)	S (ppm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Al (ppm)	Sr (ppm)	Zn (ppm)
61,30	32,96	3,13	3548,7	9675,9	802,6	390,1	8818,6	2388,4	431,5

***Chapitre III : Tests d'adsorption du
Bezactive orange sur le déchet de la crevette***

Dans ce chapitre, nous avons utilisé un biosorbant, les déchets des crevettes bruts, pour éliminer le colorant Bezaktive orange par la technique adsorption. Nous avons d'abord étudié l'influence de divers paramètres, tels que la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact, le pH, la masse d'adsorbant et la température. En appliquant différents modèles pour les cinétiques et les isothermes d'adsorption, nous avons évalué leur validité et leurs limites. De plus, une analyse thermodynamique a été menée pour déterminer l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie de la réaction. Enfin, le traitement des résultats et la caractérisation de l'adsorbant ont permis de proposer un mécanisme d'adsorption du Bezaktive orange par les déchets de crevettes.

III.1. Le protocole expérimental

Les tests d'adsorption ont été réalisés en utilisant la méthode « batch », connue et couramment employée en raison de sa simplicité de conception. Les essais ont été effectués dans des bichers contenant des solutions de Bezaktive orange, en faisant varier le pH, la masse d'adsorbant la concentration de l'adsorbat jusqu'à l'obtention du temps d'équilibre. A température ambiante, la vitesse d'agitation est fixée à 300 tr/min. Pour chaque expérience, un volume de 3 ml de la solution a été prélevé, puis centrifugé à 6 000 tr/min pendant 6 minutes. Ensuite, le surnageant a été analysé par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde maximale de 490 nm, pour évaluer la concentration résiduelle en polluant. Les résultats obtenus pour chaque analyse permis de calculer la capacité (q_t , mg/g) et le rendement d'adsorption (R %) de Bezaktive orange en utilisant les équations suivantes :

$$q_t = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad (\text{Eq.21.})$$

$$R_{\%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (\text{Eq.22.})$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de Bezaktive orange (mg.L^{-1})

C_e : Concentration de Bezaktive orange à l'équilibre (mg.L^{-1})

V : volume de la solution (ml)

m : Masse de l'adsorbant (g)

III.2. Optimisation des paramètres influençant l'adsorption

Les tests d'adsorption du chrome ont été réalisés sur les échantillons de déchets de la crevette à l'état brut (DCrvt). Afin d'aboutir à de meilleures capacités et de rendements d'adsorption, nous avons procédé à l'optimisation des principaux paramètres expérimentaux tels que : le pH

et la concentration initiale de la solution, le temps de contact, la masse de l'adsorbant et la température.

III.2.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur le DCrvt

L'influence du temps de contact sur l'adsorption du Bezaktive orange par les déchets des crevettes a été réalisée à différentes concentrations initiales de l'adsorbat. Ce processus permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les tests d'adsorption du reactive orange appliqués sur le déchet de la crevette à l'état brut ont été réalisés dans les conditions expérimentales suivantes : concentrations de 60 à 120 mg/L, pH égal à 2, masse égale à 0,3 g, température ambiante, dans un volume de 50 ml. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 10.

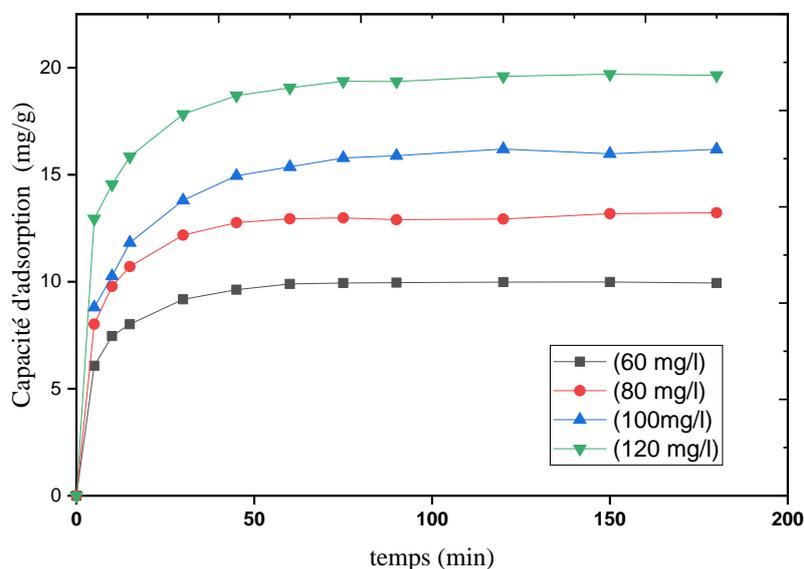


Figure 10. Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption (RO84).

D'après les courbes présentées dans la figure 10, le processus d'adsorption connaît une augmentation rapide dès les premières minutes pour les quatre concentrations examinées. Ce qui s'explique par la disponibilité complète des sites actifs. Après cette phase initiale, jusqu'à environ 150 minutes, l'adsorption est ralentie et la capacité d'adsorption se stabilise presque entièrement. Ce qui indique que les sites actifs sont saturés. Cette étude a révélé que l'équilibre est atteint après 150 minutes. Ainsi, la concentration initiale optimale de la solution de Bezaktive orange (RO84) pour l'analyse des autres paramètres est de 60 mg/l, avec un rendement optimal de 99,37 %.

III.2.2. Influence du pH de la solution

Le pH initial joue un rôle crucial dans l'adsorption car il affecte à la fois la charge de surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation des molécules à adsorber. En ajustant le pH de la solution d'adsorption, on peut optimiser les interactions entre l'adsorbant et les molécules à adsorber. Ce qui permet d'améliorer l'efficacité du processus d'adsorption et la sélectivité des substances ciblées [66, 67]. L'adsorption du colorants Bezaktive orange a été étudiée dans la gamme de pH de 2 à 10.

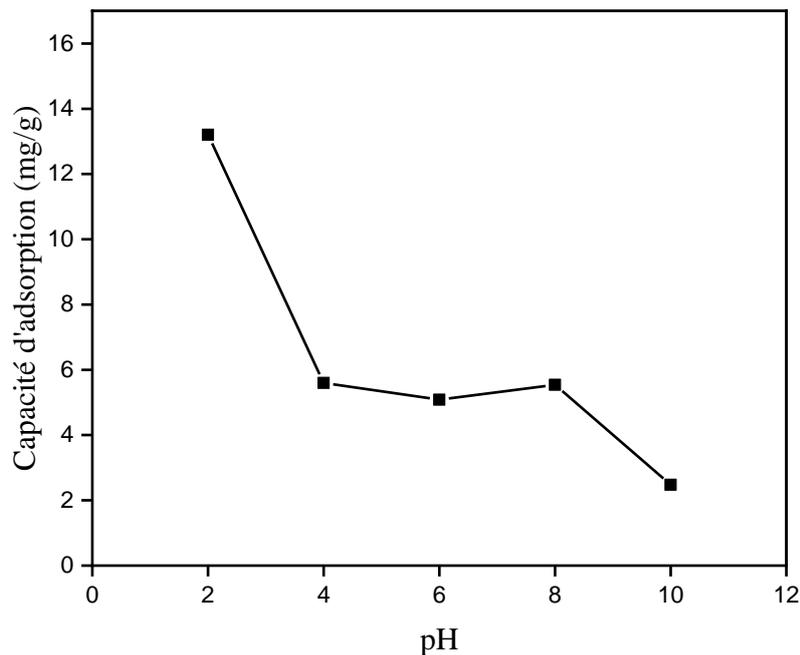


Figure 11. Influence de pH sur l'adsorption du (RO 84).

D'après la figure précédente, le pH optimal est de 2, avec une capacité d'adsorption de 9,99 mg/g et un rendement de 99 %. Cela s'explique par les forces d'attraction entre les groupements hydroxyle et amine protonés de la surface, et le colorant anionique via son groupement sulfonique (SO_3^-). À un pH supérieur à 2, le groupement sulfonique acide est moins ionisé, ce qui réduit les forces d'attraction et augmente les forces de répulsion entre les ions OH^- de la surface et le colorant anionique et par conséquent diminuer la capacité d'adsorption.

III.2.3. Influence de la masse de l'adsorbant

L'influence de la masse du déchet de la crevette sur l'adsorption du polluant RO 84 a été étudiée dans les conditions expérimentales suivantes : concentrations 60 mg/L, pH = 2, température ambiante, V (ml)= 50, temps d'équilibre 150 min et masses de l'adsorbant : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5(g).

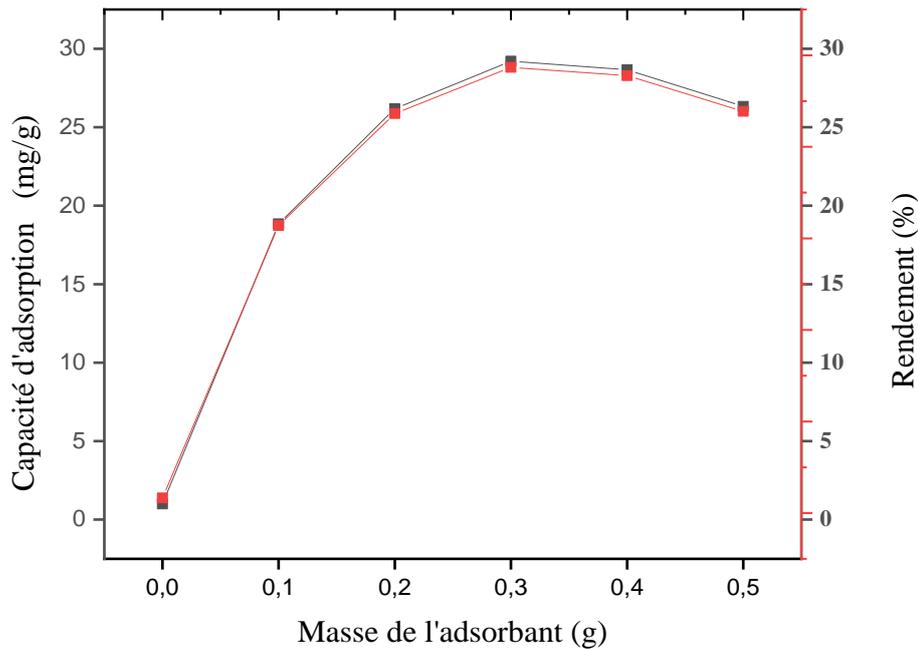


Figure 12. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du RO 84.

Selon les résultats de cette étude, il a été observé que la quantité et le rendement de l'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à 0.3 g. En augmentant la quantité d'adsorbant, plus de surface devient disponible pour l'adsorption, en offrant plus de sites actifs et une meilleure diffusion des molécules d'adsorbat. La masse optimale enregistrée pour le processus d'adsorption est égale à 0,3 g pour un rendement de 98 %. Au delà de cette masse, nous avons enregistré une chute considérable de la capacité et du rendement d'adsorption. Ceci est dû à la formation d'agglomérats dans les pores permettant de réduire les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

III.2.4. Influences de la température

L'étude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Bezaktive orange sur les déchets de la crevette a été réalisée pour déterminer à des différentes températures, sous les conditions opératoires suivantes : concentration 100 mg/L, V (ml)=500ml, temps d'équilibre 150 min, pH de l'eau distillé =2 et avec des températures : 20, 30, 40, 50 °C.

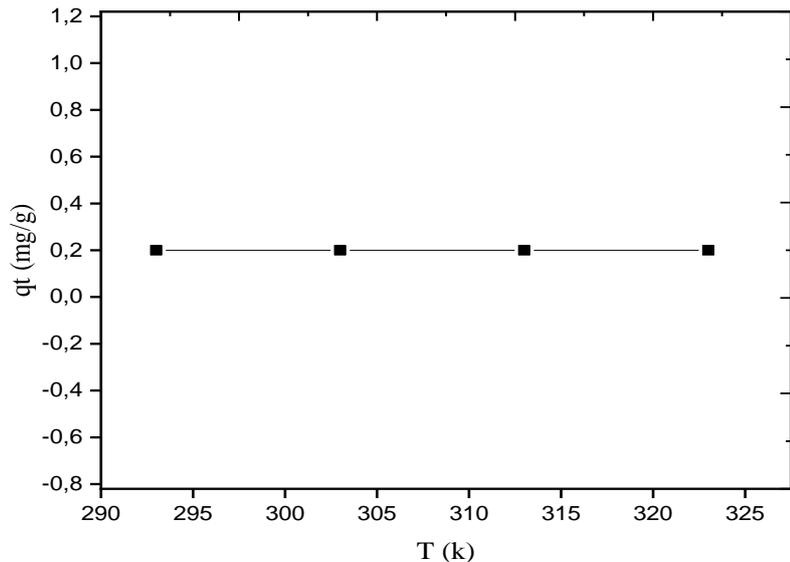


Figure 13. Effet de la température sur l'adsorption du (RO 84).

D'après les résultats de l'influence de la température, on remarque que la température de la solution ne présente pas un effet important sur l'adsorption de RO84 par le DCrvt car les valeurs des capacités d'adsorption, à différentes températures, sont très proches. Les résultats obtenus indiquent que dans ce cas la température la mieux adaptée pour ce processus est 20°C car elle permet de suivre l'évolution instantanée de l'adsorption.

III.3. Modélisation cinétique de l'adsorption

La cinétique et les isothermes d'adsorption ont été étudiées, à une température ambiante, en utilisant le mode opératoire suivant : dans des béchers de 250 ml on a introduit un volume de 50 ml de solution d'orange Bezaktive de concentration variant de 60 à 120 mg/L. Ensuite, on introduit dans ce mélange une masse de 0,3 g du biosorbant (DCrvt) en ajustant le pH jusqu'à pH 2. Ensuite, nous avons fait des prélèvements de 3 ml de la solution à différents intervalles de temps pour étudier la concentration du RO 84 résiduelle par la même méthode (UV-visible) mentionnée précédemment.

Cette étude vise à modéliser la cinétique d'adsorption du reactive orange, sur les déchets de crevettes. Nous avons examiné les modèles cinétiques proposés par Lagergren, notamment le modèle du pseudo-premier ordre et le modèle du pseudo-second ordre.

III.3.1. Le modèle de pseudo premier ordre

Ce modèle a été sélectionné en raison de son efficacité dans le processus d'adsorption des composés naturelle sur divers adsorbants. La figure 14 présente la validation de l'équation de Lagergren en traçant $\ln (q_e - q_t) = f(t)$.

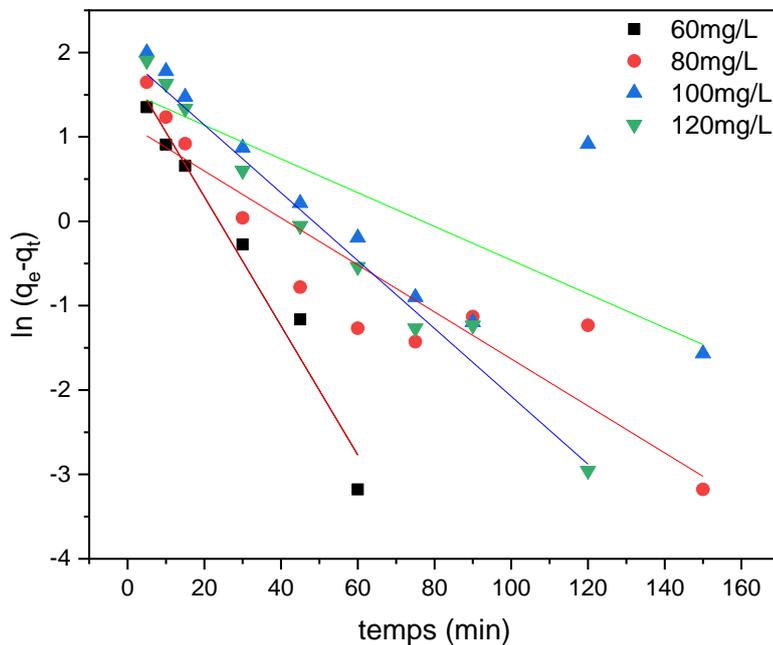


Figure 14. Le modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'adsorption de RO 84 sur DCrvt.

D'après ces résultats, on observe que les points ne forment pas des droites linéaires, ce qui nous indique que la cinétique d'adsorption dans ce cas ne peut pas être décrite comme étant du pseudo-premier ordre.

III.3.2. Le modèle de pseudo-second ordre

A partir de la linéarisation de l'équation représentative de la cinétique de pseudo-second ordre, il est possible de calculer la constante de vitesse K_2 et q_e en traçant $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps.

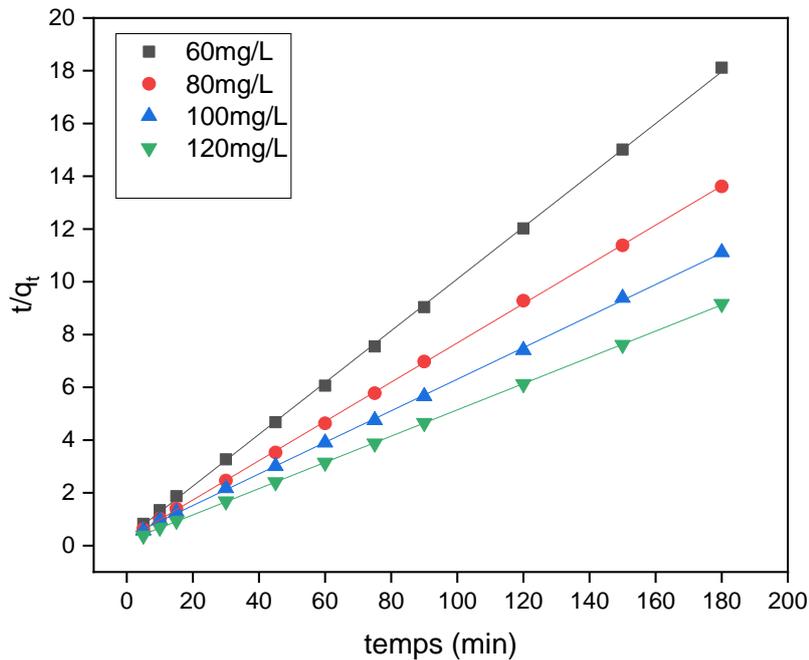


Figure 15. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre d'adsorption de RO 84 sur le DCrvt.

Tableau 5. Les valeurs des constantes K2 et les quantités adsorbées à l'équilibre (q) de colorants RO 84 sur DCrvt.

Co (mg/l)	R ²	Q2 cal (mg/g)	q exp (mg/g)	K2 (g/mg.min)
60	0.999	10,204	9,989	5,911
80	0.999	13,441	13,177	7,437
100	0.999	16,722	15,979	7,172
120	0.999	20,080	19,698	10,868

D'après la Figure15 du modèle cinétique pseudo-second ordre et le tableau 5, on observe que tous les points forment des droites. Les pentes de ces droites nous ont permis de déterminer les constantes de vitesse K2 du modèle cinétique de pseudo-second ordre. Le tableau 5 présente les valeurs de la constante K2 ainsi que les quantités q_e adsorbées à l'équilibre. Il apparaît que le modèle de pseudo-second ordre est le plus approprié pour le matériau DCrvt. Les courbes obtenues ont montré une excellente description de la cinétique d'adsorption du réactive orange (RO 84) sur DCrvt, car le coefficient de corrélation est très proche de 1. De

plus, les valeurs expérimentales sont très proches de celles calculées, ce qui confirme encore davantage que la cinétique d'adsorption suit un modèle de pseudo-second ordre.

III.3.3. Le modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire a été également appliqué aux résultats expérimentaux en traçant $qt = f(t^{1/2})$. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 16.

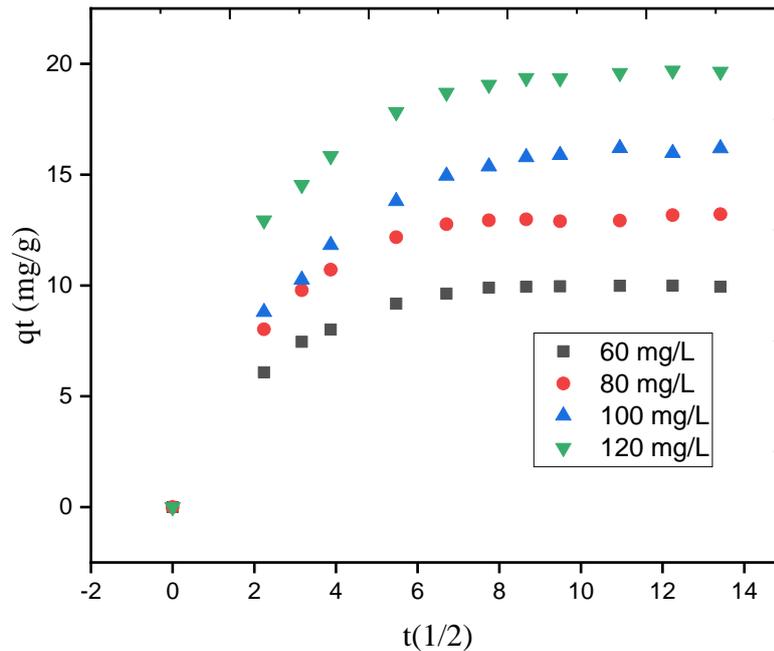


Figure 16. Représentation du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour le (DCrvt).

La figure 16 et le tableau 6, montrent deux segments de droite distincts, le premier implique l'adsorption immédiate à la surface externe, suivie d'une phase d'adsorption graduelle contrôlée par la diffusion intra-particulaire. Tandis que le second se caractérise par un équilibre, ou le soluté passe progressivement des pores plus grands aux micropores, entraînant un taux d'adsorption plus lent.

Tableau 6. Constantes de vitesse K_2 et quantités adsorbées à l'équilibre de RO 84 par le DCrvt.

C (mg/g)	K_{id}	R^2	K_{2a}	R^2
60	0,047	0,962	0,035	0,452
80	0,621	0,964	0,09	0,779
100	0,861	0,987	0,150	0,767
120	0,813	0,993	0,137	0,720

III.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

La caractérisation des interactions entre un adsorbat et un adsorbant peut être réalisée en étudiant les isothermes d'adsorption. Les données expérimentales obtenues lors de l'adsorption sont ensuite ajustées aux modèles mathématiques décrivant les isothermes d'adsorption[68].

III.4.1. L'isotherme d'adsorption selon Giles

La modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle d'isotherme de Giles est présentée dans la figure 17 sous la forme $q_e = f(C_e)$.

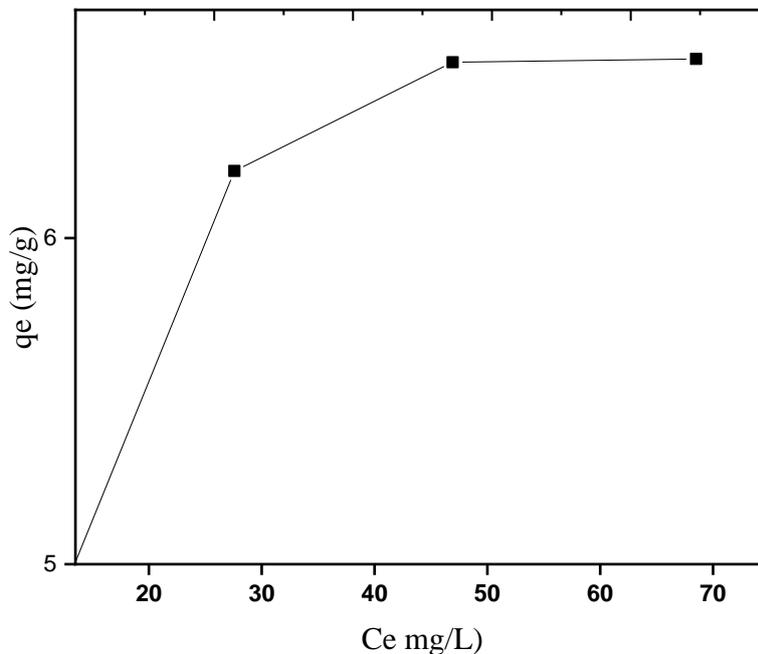


Figure 17. Modélisation du résultat expérimental par l'isotherme de classification de Giles.

D'après le graphe d'isotherme d'adsorption selon Giles, on peut conclure qu'il s'agit d'une isotherme de type L. Ce type d'isotherme indique une adsorption coopérative. Il se caractérise par une adsorption initiale faible, suivie d'une augmentation rapide de l'adsorption avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbat, pour finalement atteindre une saturation. Cela reflète des interactions positives entre les molécules d'adsorbat sur une surface hétérogène.

III.4.2. Le modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Langmuir est présentée dans la figure 18 sous sa forme linéaire $C_e/q_e = f(C_e)$.

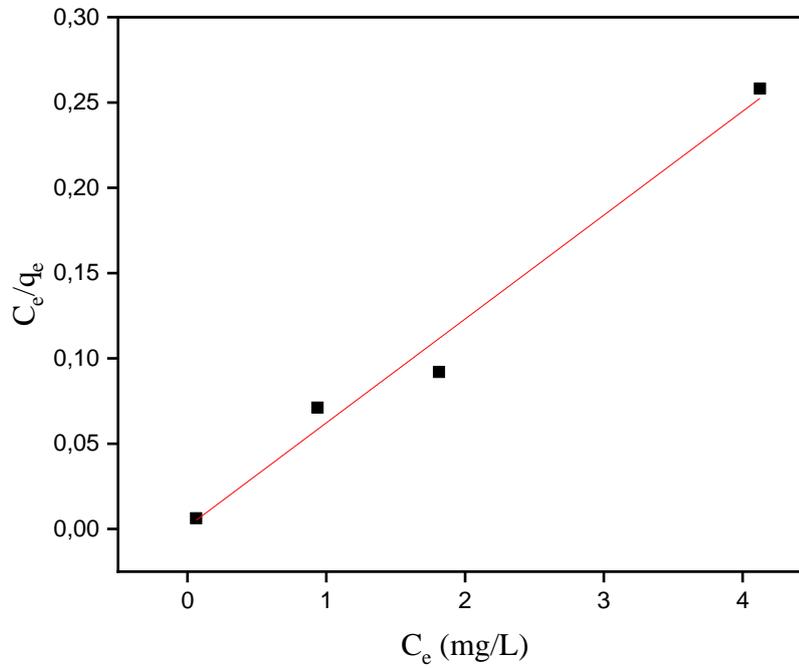


Figure 18. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir sur le DCrvt

La figure 18 montre que la courbe de l'adsorption du RO 84 par le déchet de crevettes (DCrvt) ne présente pas une bonne corrélation, indiquant ainsi un coefficient de corrélation inférieur à celui du modèle de Langmuir. Par conséquent, l'adsorption du Bezaktive orange par le DCrvt ne suit pas le modèle de Temkin.

III.4.3. Le modèle de Freundlich

Nous avons appliqué le modèle de Freundlich pour les résultats expérimentaux d'adsorption de Bezaktive orange par les déchets de la crevette sous sa forme logarithmique. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 19. Ils ont montré que la quasi-totalité des points de cette courbe ne sont pas alignés. Ce qui veut dire que ce modèle n'est pas conforme au processus d'adsorption étudié.

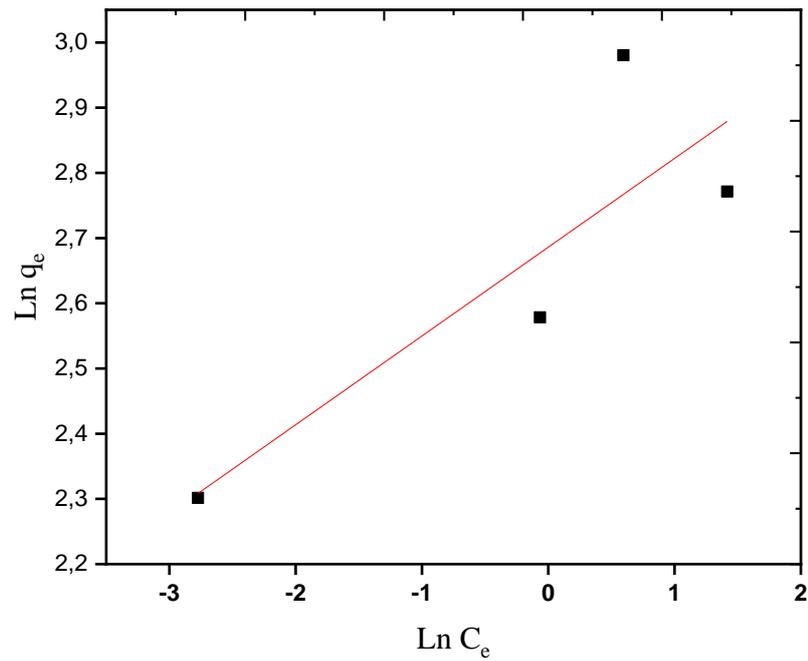


Figure 19. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich

III.4.4. Le modèle de Temkin

Les résultats expérimentaux des tests d'adsorption obtenus ont aussi été modélisés par le modèle de Temkin, sous sa forme linéaire en portant $q_e = f(\ln C_e)$.

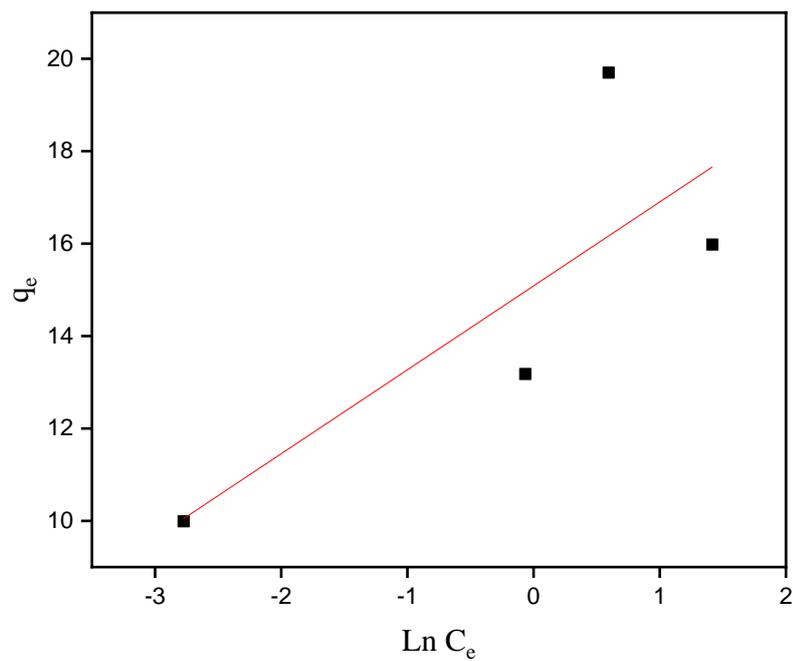


Figure 20. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

La courbe obtenue pour l'adsorption du colorant RO 84 par le déchet de la crevette (DCrvt) ne montre pas une bonne corrélation avec le modèle de Temkin, ce qui est confirmé par un coefficient de corrélation inférieur à celui obtenu avec le modèle de Langmuir. De même, l'adsorption du réactive orange par le DCrvt ne suit pas non plus le modèle de Freundlich. En résumé, l'adsorption de RO 84 par le DCrvt ne correspond ni au modèle de Temkin ni à celui de Freundlich, mais pourrait être mieux décrite par le modèle de Langmuir.

Tableau 7. Les valeurs des constantes des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Modèles	Paramètres	Valeurs
Langmuir	R^2	0,975
	K_L (L/mg)	4,683
	q_m (mg/g)	16,426
Freundlich	R^2	0,598
	K_F (mg/g) (mg/l) ^{1/n}	3,142
	N	7,344
	1/N	0,136
Temkin	R^2	0,638
	A (L/mg)	1,817
	B (KJ/ml)	15,086

III.5. Etude thermodynamique de l'adsorption

La détermination des paramètres thermodynamiques permet de caractériser la nature du processus (exothermique ou endothermique) et d'analyser le comportement des molécules de RO84 sur la surface des biosorbants étudiés [71]. La représentation de $\ln Kd$ en fonction de $1/T$, illustrée dans la figure 21, montre une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer respectivement la variation standard de l'enthalpie (ΔH°), de l'entropie (ΔS°) et de l'énergie libre (ΔG°).

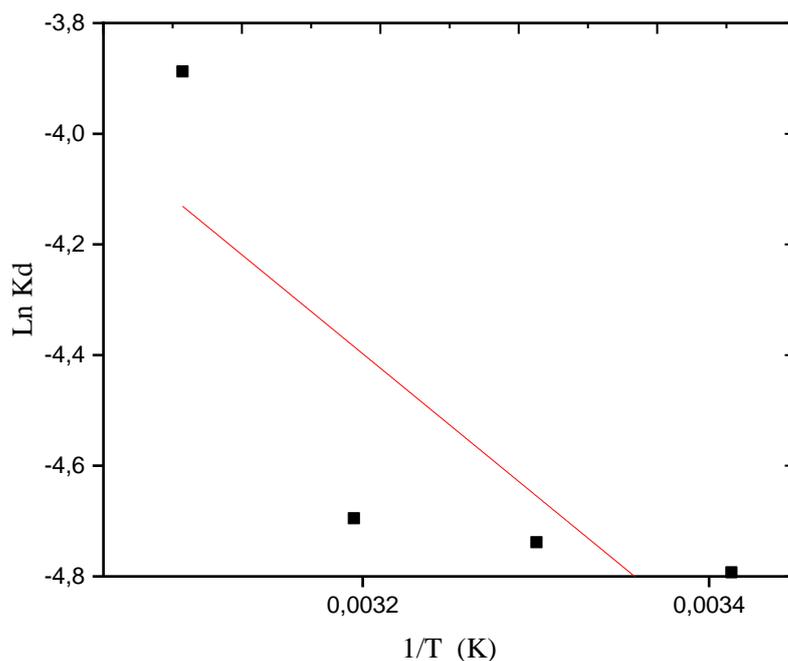


Figure 21. Variation de Ln Kd en fonction de 1/T sur le RO84.

Tableau 8. Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle des températures étudié.

T(K)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)
293	-0,021	0,031	-9,280
303			-9,577
313			-9,912
323			-10,228

D'après la figure 21 et le tableau 7, on remarque que les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie libre standard (ΔG°) dans le cas étudiés (DCrvt), signifient que le processus d'adsorption est spontané. La valeur négative de la variation de l'enthalpie standard (ΔH°) démontre le caractère exothermique de la réaction. Et comme ces valeurs sont inférieures à 50 KJ/mol on peut dire que l'adsorption est physique (physisorption). La valeur positive de l'entropie standard (ΔS°) signifie une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Notre travail a porté sur l'étude de l'adsorption d'un colorant Réactive orange 84 sur un bioadsorbant d'origine marine déchet de la crevette à l'état brut et traité. Il ressort de ce travail les principaux points suivants :

- La caractérisation de l'adsorbant par les techniques d'analyses IRTF, DRX et FX ont montré la présence de plusieurs groupements fonctionnels et éléments présents dans les composants majoritaires du déchet de la crevette, qui sont la calcite et la chitine.
- L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint après environ 150 minutes de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant, avec une concentration initiale optimale de la solution RO 84 de 60 mg/L.
- La meilleure capacité d'adsorption a été enregistrée à un pH acide égal à 2.
- La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du Bezaktive orange.
- La masse optimale d'adsorbant retenue pour l'échantillon DCrvt est de 0,3 g.
- L'étude de la cinétique et d'isotherme d'adsorption ont montré que le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de Langmuir, respectivement décrivent mieux le processus d'adsorption.
- L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption du RO 84 sur DCrvt, est spontanée, exothermique et de nature physique.
- La capacité et le rendement d'adsorption du réactive orange sur les déchets de la crevette sont 17 mg/g et 99 %, respectivement.
- L'isotherme d'adsorption du RO 84 sur DCrvt est de type L selon la classification de Giles.

Sur la base de ces résultats, il a été conclu que le déchet de la crevette pourrait être utilisé comme adsorbant pour l'élimination des colorants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Talidi, A., *Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée*. 2006.
2. Mimanne, G., et al., *Etude de l'adsorption des métaux lourds (pb et cd) en solution aqueuse sur charbon actif et montmorillonite sodée de l'ouest algérien (Study of the adsorption of heavy metals (pb and cd) in aqueous solution on activated carbon and sodium montmorillonite from western Algeria)*. J. Mater. Environ. Sci, 2014. **5**(4): p. 1298-1307.
3. Bouaouina, K., et al., *Adsorption-reduction of Cr (VI) onto unmodified and phytic acid-modified carob waste: Kinetic and isotherm modeling*. Chemosphere, 2022. **297**: p. 134188.
4. Mohamed, A., et al., *République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*. 2020, Université de Mostaganem.
5. Kiliç, Z., *The importance of water and conscious use of water*. International Journal of Hydrology, 2020. **4**(5): p. 239-241.
6. Ryder, G., *Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2017: Les eaux usées: une ressource inexploitée*. 2017.
7. Koncagül, E., M. Tran, and R. Connor, *Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2021: la valeur de l'eau; faits et chiffres*. 2021.
8. Gupta, V.K., et al., *Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review*. Critical reviews in environmental science and technology, 2009. **39**(10): p. 783-842.
9. Sancey, B., *Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: abattement chimique et gain environnemental*. 2011, Besançon.
10. Meniai, A., *Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels*. 2017.
11. Emmanuel, A. and Y. Simon, *Environmental lead exposure and its impact on the health of children, pregnant women and the general population in Haiti*. Haïti Perspectives, 2018. **6**.
12. Rana, T., et al., *Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats*. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2004. **18**(1): p. 1-7.
13. Koller, E., *Traitement des pollutions industrielles: eau, air, déchets, sols, boues*. 2004: Dunod Paris, France.
14. Devi, P., P. Singh, and S.K. Kansal, *Inorganic pollutants in water*. 2020: Elsevier.
15. Rashed, M.N., *Organic pollutants: monitoring, risk and treatment*. 2013: BoD—Books on Demand.
16. Wasewar, K.L., S. Singh, and S.K. Kansal, *Process intensification of treatment of inorganic water pollutants*, in *Inorganic pollutants in water*. 2020, Elsevier. p. 245-271.
17. Jacquot, M., P. Fagot, and A. Voilley, *La couleur des aliments: De la théorie à la pratique*. 2011: Lavoisier.
18. Ngo, C. and A. Regent, *Wastes and pollution: environmental and health impacts; Dechets et pollution: impact sur l'environnement et la sante*. 2004.
19. Sharma, J., S. Sharma, and V. Soni, *Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review*. Regional Studies in Marine Science, 2021. **45**: p. 101802.
20. Gürses, A., et al., *Dyes and pigments: their structure and properties*. Dyes and pigments, 2016: p. 13-29.
21. Mansour, H.B., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau, 2011. **24**(3): p. 209-238.
22. Waring, D.R. and G. Hallas, *The chemistry and application of dyes*. 2013: Springer Science & Business Media.
23. Atheba, G.P., *Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé*. Université Paul Verlaine, 2009.

24. Saidi, F.Z., *Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée*. Mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, 2013.
25. Pourali, P., et al., *Removal of acid blue 113 from aqueous solutions using low-cost adsorbent: Adsorption isotherms, thermodynamics, kinetics and regeneration studies*. Separation Science and Technology, 2021. **56**(18): p. 3079-3091.
26. Yagub, M.T., et al., *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review*. Advances in colloid and interface science, 2014. **209**: p. 172-184.
27. Nizam, N.U.M., et al., *The removal of anionic and cationic dyes from an aqueous solution using biomass-based activated carbon*. Scientific Reports, 2021. **11**(1): p. 1-17.
28. Abdul Rahim, A.R., et al., *Promising low-cost adsorbent from desiccated coconut waste for removal of Congo red dye from aqueous solution*. Water, Air, & Soil Pollution, 2021. **232**(9): p. 357.
29. Belkhier, L. and W. Aoun, *Elaboration d'un matériau organique/inorganique hydrogel nanocomposite à base du chitosane pour éliminer des polluants*. 2020, université ibn khaldoun-tiaret.
30. Halouane, F., et al., *Magnetic reduced graphene oxide loaded hydrogels: highly versatile and efficient adsorbents for dyes and selective Cr (VI) ions removal*. Journal of colloid and interface science, 2017. **507**: p. 360-369.
31. Saravanan, A., et al., *Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development*. Chemosphere, 2021. **280**: p. 130595.
32. Rashid, R., et al., *A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method*. Environmental Science and Pollution Research, 2021. **28**: p. 9050-9066.
33. Aryee, A.A., et al., *A review on functionalized adsorbents based on peanut husk for the sequestration of pollutants in wastewater: Modification methods and adsorption study*. Journal of Cleaner Production, 2021. **310**: p. 127502.
34. Ortega, D.R., *Étude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux: Application au traitement des biogaz*. 2009, Université de Nantes.
35. Sun, L-M. and F. Meunier, *Adsorption: aspects théoriques*. Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau, 2003. **2**(J2730).
36. Sharma, Y. and C. Weng, *Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies*. Journal of hazardous materials, 2007. **142**(1-2): p. 449-454.
37. Crini, G., et al., *Green adsorbents for pollutant removal: fundamentals and design*. Vol. 18. 2018: Springer.
38. Crini, G., et al., *Green adsorbents for pollutant removal*. Environ. Chem. Sustain. World, 2018. **18**: p. 23-71.
39. Burakov, A.E., et al., *Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review*. Ecotoxicology and environmental safety, 2018. **148**: p. 702-712.
40. Boudrahem, N., et al., *Single and mixture adsorption of clofibric acid, tetracycline and paracetamol onto activated carbon developed from cotton cloth residue*. Process Safety and Environmental Protection, 2017. **111**: p. 544-559.
41. Gul Zaman, H., et al., *Produced water treatment with conventional adsorbents and MOF as an alternative: A review*. Materials, 2021. **14**(24): p. 7607.
42. SEBBA, F.Z., *Synthèses et caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de polymères*. 2019.
43. Djelloul, C., *Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles*. 2014, Faculté des sciences et de la technologie UMKBiskra.

44. Crini, G. and P.-M. Badot, *Sorption processes and pollution: conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters*. 2010: Presses Univ. Franche-Comté.
45. Haque, A.N.M.A., et al., *Sustainable adsorbents from plant-derived agricultural wastes for anionic dye removal: A review*. Sustainability, 2022. **14**(17): p. 11098.
46. Schwantes, D., et al., *Research Article Chemical Modifications of Cassava Peel as Adsorbent Material for Metals Ions from Wastewater*. 2016.
47. Lagergren, S., *About the theory of so-called adsorption of soluble substances*. 1898.
48. Ahmad, A., et al., *A comparative study of the removal of Cr (VI) from synthetic solution using natural biosorbents*. New Journal of Chemistry, 2017. **41**(19): p. 10799-10807.
49. Ho, Y.-S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process biochemistry, 1999. **34**(5): p. 451-465.
50. Grabi, H., *Purification d'une eau usée industrielle par des matériaux naturels et valorisation de la boue résultante*. 2021, Université Mouloud MAMMERRI Tizi-Ouzou.
51. Wang, J. and X. Guo, *Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods*. Journal of Hazardous materials, 2020. **390**: p. 122156.
52. Largette, L. and R. Pasquier, *A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon*. Chemical engineering research and design, 2016. **109**: p. 495-504.
53. Ehiomogue, P., I.I. Ahuchaogu, and I.E. Ahaneku, *REVIEW OF ADSORPTION ISOTHERMS MODELS*. Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering, 2021. **14**(4).
54. Rahman, M.M., et al., *A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms*. Energies, 2019. **12**(23): p. 4565.
55. Sing, K.S., *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.
56. Limousin, G., et al., *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. Applied geochemistry, 2007. **22**(2): p. 249-275.
57. Al-Ghouti, M.A. and D.A. Da'ana, *Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review*. Journal of hazardous materials, 2020. **393**: p. 122383.
58. Kalam, S., et al., *Surfactant adsorption isotherms: A review*. ACS omega, 2021. **6**(48): p. 32342-32348.
59. Rajahmundry, G.K., et al., *Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection*. Chemosphere, 2021. **276**: p. 130176.
60. Verma, G. and M. Mishra, *Development and optimization of UV-Vis spectroscopy-a review*. World J. Pharm. Res, 2018. **7**(11): p. 1170-1180.
61. Ramadhani, P., et al., *Shrimp shell (Metapenaeus monoceros) waste as a low-cost adsorbent for metanil yellow dye removal in aqueous solution*. Desalination and Water Treatment, 2020. **197**: p. 413-423.
62. Villacañas, F., et al., *Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons*. Journal of colloid and interface science, 2006. **293**(1): p. 128-136.
63. Chauhan, A. and P. Chauhan, *Powder XRD technique and its applications in science and technology*. J Anal Bioanal Tech, 2014. **5**(5): p. 1-5.
64. Mohamed, M.A., et al., *Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, in Membrane characterization*. 2017, Elsevier. p. 3-29.
65. Thirion-Merle, V.V., *Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes*, 2014.
66. Cheruiyot, G.K., et al., *Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study*. Scientific African, 2019. **5**: p. e00116.
67. Banerjee, S. and M. Chattopadhyaya, *Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product*. Arabian Journal of Chemistry, 2017. **10**: p. S1629-S1638.

68. Bouaifel, F.B. and N. Bezzi, *Chimie des surfaces et catalyse: cours et exercices corrigés*. 2022: Editions Ellipses.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant organique « orange réactive » par un déchet naturel d'origine aquatique « déchets de la crevette ». Il a été montré que le meilleur rendement a été enregistré en milieu acide pH =2. La masse optimale retenue de l'adsorbant est de 0.3 g pour l'échantillon DCrvt. L'isotherme d'adsorption du RO 84 sur DCrvt est de type L selon la classification de Giles. Tandis que, l'application des modèles d'adsorption Langmuir, Temkin et Freundlich a montré que celui de Langmuir décrit mieux le processus d'adsorption étudié. L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption du RO 84 sur DCrvt, est exothermique, de nature physique et les valeurs négatives de ΔG° indiquent que l'adsorption du RO 84 sur DCrvt est spontanée.

Abstract

In this work, we focused on the removal of an organic dye "reactive orange" using a natural aquatic waste "shrimp waste." It was shown that the best yield was recorded in an acidic medium with a pH of 2. The optimal mass of the adsorbent was found to be 0.3 g for the DCrvt sample. The adsorption isotherm of (RO 84) on DCrvt is of type L according to Giles' classification. Meanwhile, the application of the Langmuir, Temkin, and Freundlich adsorption models showed that the Langmuir model better describes the adsorption process studied. The thermodynamic study revealed that the adsorption of RO 84 on DCrvt is exothermic, physical in nature, and the negative values of ΔG° indicate that the adsorption of RO 84 on DCrvt is spontaneous.

ملخص

اهتمنا في هذا العمل بإزالة الصبغة العضوية "البرتقالية التفاعلية" من المخلفات الطبيعية ذات الأصل المائي "مخلفات الجمبري". لقد تبين أن أفضل إنتاجية تم تسجيلها في وسط حمضي pH=2. الكتلة الأمثل المحتفظ بها من الممتزازات هي 0.3 جرام لعينة DCrvt. إن تساوي درجة حرارة الامتزاز RO 84 على DCrvt هو من النوع L حسب تصنيف جايلز. حيث أن تطبيق نماذج الامتزاز لانجميور وتيمكين وفريندليتش أظهر أن نموذج لانجميور يصف بشكل أفضل عملية الامتزاز المدروسة. كشفت الدراسة الديناميكية الحرارية أن امتزاز RO 84 على DCrvt هو طارد للحرارة، ذو طبيعة فيزيائية والقيم السالبة لـ ΔG° تشير إلى أن امتزاز RO 84 على DCrvt هو أمر تلقائي.