

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département de Biotechnologie

Réf :.....

Mémoire

Présenté par

HAROUNE LITICIA

et

MALEK FARAH

Pour l'obtention du diplôme de

Master Académique

Filière : Biotechnologies

Spécialité : Biotechnologie Microbienne

Thème

Valorisation des écorces d'orange et les coquilles d'œuf dans le domaine de traitement des eaux usées

Soutenu le : 07/07/2025

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Qualité

Mme KHEYAR Naoual

MCA

Président

Mme MESKI Samira

MCA

Encadrant

Mme IKHLOUFI Malika

MAA

Examineur

Année Universitaire : 2024/2025.

Remerciements

Avant tout, nous exprimons notre profonde gratitude envers Dieu, source de paix et de force, qui nous a permis de mener ce travail à terme.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie de l'Environnement de l'Université Abderrahmane Mira de Béjaïa, sous la direction de Madame Meski Samira, que nous tenons à remercier du fond du cœur.

Madame, vos conseils, votre accompagnement bienveillant, votre disponibilité constante et votre patience ont été pour nous une source de motivation. Vous nous avez soutenues avec une rigueur scientifique exemplaire et une humanité rare. Que Dieu vous comble de bonheur et vous récompense pour tout le bien que vous semez autour de vous.

Nous tenons également à exprimer notre sincère reconnaissance à Monsieur Slimani Nadir, à Mayssa et à Rehma, doctorants au sein du laboratoire, pour leur précieuse aide, leur gentillesse, leur disponibilité et leurs conseils toujours pertinents.

Nous n'oublions pas l'ingénieur du laboratoire, pour son assistance technique et sa présence bienveillante, également aux ingénieurs des laboratoires de physique et d'analyse chimique (bloc 9 et 11), pour leur soutien matériel.

Nous tenons à remercier les membres du jury Mme KHEYAR et Mme IKHLOUFI d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Ainsi à l'ensemble des enseignants de la Faculté de Sciences de la Nature et de la Vie tout au long de notre parcours.

Tout au long de cette aventure, nous avons partagé des moments vraiment inoubliables, riches en apprentissages, en échanges et en émotions.

Ce travail est bien plus qu'un simple projet de fin d'études : c'est une expérience humaine forte, marquée par des rencontres sincères et un encadrement de qualité.

À chacun d'entre vous, nous disons merci du fond du cœur.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents,

À ma mère, qui a crue en moi dès le début, ses encouragements, sa patience, et surtout son soutien, m'ont poussée à croire en moi, à apprendre à aller jusqu'au bout.

À mon père, pour sa présence discrète mais constante, pour son soutien silencieux.

À mon frère Yacine, malgré la distance, tu as toujours été à mes côtés. Tes mots, ta motivation, même à travers les kilomètres, ont été pour moi un immense réconfort. Que Dieu te récompense pour tout le bien que tu sèmes autour de toi, inch'Allah.

Vous étiez ma force et mon plus grand soutien.

À toutes mes copines chères à mon cœur

Sihem, Laiticia, Hanane, Lyna, Anaïs, Farah, Anya, Yousra, Farah . Merci pour vos sourires, vos messages au bon moment. Vous avez toutes laissé une trace dans ce parcours.

À mes cousines et cousins,

Mayssa, Hania, Lynda, Scheima, Dîna, Rym, Sonia, Nesrine, Rachida, Nihad, Anaïs, Houda, Mehrez, Aissam, Mounir, Nadjim, Aïmed, Axil... Merci pour votre présence et vos encouragements, parfois même à distance.

À Fazil,

Pour ton soutien constant, ta patience, tes encouragements, ta présence à chaque étape, bien au-delà de ce travail.

À mes oncles et tantes, maternelles et paternelles,

avec une pensée particulière à tata Saïda , Chafika et khalti Rebiha.

À toutes la famille Haroune et Rezgui.

À la mémoire de mes grands-mères, mon grand-père, et de khalti Houria. Partis trop tôt mais toujours présents dans mon cœur, qu'Allah vous accorde Sa miséricorde.

À mes collègues et camarades,

Avec qui j'ai partagé non seulement des cours, mais aussi des souvenirs précieux, et particulièrement à ma binôme Farah pour sa sincérité, sa gentillesse, son beau travail, merci.

Liticia...♥

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents,

À ma chère mère,

À mon cher père,

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs, à apprendre à aller jusqu'au bout.

À mon frère et sa femme,

À ma grande sœur et son mari

À mes sœurs Aida, Dyhia et ma petite sœur Melissa,

Pour leur soutiens moraux et leur conseil précieux tout au long de mes études.

À mes chères Luna et Elena,

Qui me donnent de l'inspiration.

À ma chère binôme Leticia,

Pour son entente et sa sympathie, pour son indéfectible soutiens et sa patience infinies.

À mes proches amies,

Anais ,Ahlam ,Tifina , Farah , Lyna et Hana

Et toute la section BM

Pour leurs aide et supports dans les moments difficiles.

Farah...♥

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur la pollution de l'eau et les colorants

I.1 Définition de la pollution	3
I.2 Types de pollution	3
I.2.1 Pollution de l'air.....	3
I.2.2 Pollution de sol.....	4
I.2.3 Pollution de l'eau	4
I.3 Généralité sur les colorants	4
I.3.1 Définition.....	4
I.3.2 Classification des colorants	5
I.4 La tartrazine.....	6
I.4.1 Structure de la tartrazine.....	7
I.4.2 Toxicité des colorants.....	7
I.5. Méthodes de traitement des eaux chargées en colorants	8

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1. Définition de L'adsorption	9
II.2. Types d'adsorption.....	9
II.2.1. Adsorption physique	9

II.2.2. Adsorption chimique.....	9
II.3. Mécanisme d'adsorption	10
II.4. Facteurs influençant sur le procédé d'adsorption.....	11
II.4.1. Facteurs liés à l'adsorbat.....	11
II.4.2. Les conditions opératoires.....	12
II.4.3. Facteurs liés à l'adsorbant.....	12
II .5. Isotherme d'adsorption.....	12
II. 5.1. Classification des isothermes	13
II.5.2. Modèles d'isothermes d'adsorption	13
II.6. Cinétique de l'adsorption	15
II.6.1. Modèles de la cinétique.....	16
II.6.1.1. Modèle cinétique pseudo-premier ordre (modèle Lagergren 1898)	16
II.6.1.2. Modèles pseudo-second ordre.....	17
II.7. Étude thermodynamique	17
II.8. Matériaux adsorbants	18
II.8.1. Charbon actif.....	18
II.8.2. Hydroxyapatite	18

Chapitre III : Élaboration et caractérisation des matériaux adsorbants

III.1. Préparation des matériaux adsorbants.....	20
III.1.1. Préparation de l'adsorbant organique	20
III.1.2. Préparation de l'adsorbant minéral	22
III.1. 3. Préparation du composite (Hydroxyapatite-écorces) d'un matériau hybride	23
III.2. Caractérisation des matériaux préparés	24

III.2. 1. Diffraction des rayons X (DRX).....	24
III.2.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	27
III.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	32
III.3. Le points isoélectrique (point de charge nulle, pH_{PZC})	34

Chapitre IV : Adsorption de la Tartrazine sur les matériaux élaborés

IV.1. Matériels et méthodes.....	35
IV.1.1. Préparation de la solution mère de la tartrazine	35
IV.1.2. Essais d'adsorption	36
IV.2. Comparaison du rendement d'adsorption des matériaux préparés.....	38
IV.3. Effet des conditions opératoires sur le taux d'adsorption des deux matériaux sélectionnés.....	40
IV.3.1. Effet du temps de contact	40
IV. 3.2. Effet du pH	41
IV.3.3. Effet de la concentration initiale en colorant.....	43
IV.3.4. Effet de la masse de l'adsorbant	44
IV.3.5. Effet de la température	45
IV.4. Isothermes d'adsorption	46
IV.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	46
IV.5.1. Modèle de Langmuir	46
IV.5.2. Modèle de Freundlich.....	48
IV.6. Cinétique de l'adsorption.....	49
IV.6.1. Cinétique du premier ordre.....	49
IV.6.2. Modèle de pseudo-second ordre	50
IV. 7. Étude thermodynamique.....	51

IV.8. Préparation des matériaux bioactifs et comparaison de leurs rendements avec ceux.....des matériaux préparés.....	52
IV.8.1. Caractéristiques de la bactérie « <i>Bacillus subtilis</i> »	53
IV.8.2. Préparation de la suspension bactérienne et incorporation des matériaux adsorbants	53
IV.8.3 Vérification de la survie des bactéries immobilisées.....	54
IV.8.3.1. Coloration de Gram	54
IV.8.3.2 Test biochimique (Catalase)	56
IV.9. Tests d'élimination de la tartrazine	57
IV.9.1. Effet de la concentration du matériau bioactif sur le rendement de rétention	57
IV.9.2. Effet de la concentration initiale en colorant.....	57
Conclusion	59
Les références bibliographiques	61
Les annexes	67

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur La pollution de l'eau et les colorants

Figure I.1 : Pollution de l'environnement	3
Figure I.2 : Pollution de l'air.....	3
Figure I.3 : Pollution du sol.....	4
Figure I.4 : Pollution de l'eau	4
Figure I.5 : Structure chimique de la Tartrazine	7

Chapitre II : Généralités sur le phénomène d'adsorption

Figure II.1 : Représentation schématique des différentes étapes du processus d'adsorption.....	11
Figure.II.2 : Aspect visuel de la poudre de charbon.....	17
Figure II.3 : Représentation cristalline de la structure de l'Hydroxyapatite.....	18

Chapitre III : Élaboration et caractérisation des matériaux adsorbants

Figure III.1 : Les étapes de préparation des écorces d'orange.....	20
Figure III.2 : Activation chimique des écorces d'orange.....	21
Figure III.3 : Étapes de synthèse de l'hydroxyapatite à partir des coquilles d'œufs.....	23
Figure III.4 : Diffractomètre à rayons X.....	24
Figure III.5 : Diffractogrammes des matériaux préparés.....	25
Figure III.6 : Spectroscopie infrarouge.....	27
Figure III.7 : Spectre IR de la coquille d'œufs et de l'hydroxyapatite synthétisée et modifiée.....	28
Figure III.8 : Spectre IR des matériaux issus d'écorces d'orange activés chimiquement et thermiquement.....	29

Figure III.9 : Spectre IR des écorces d'orange et du composite	32
Figure III.10 : Analyseur thermogravimétrique	32
Figure III.11 : Analyse thermogravimétrique (ATG) des matériaux préparés.....	34
Figure III.12. Courbe DSC de la poudre d'écorce d'orange et des charbons actifs préparés.....	34
Figure.III.13 : Le pH du point de charge nulle des matériaux utilisés.....	36

Chapitre IV : Adsorption de la Tartrazine sur les matériaux élaborés

Figure.IV.1 : Courbe d'étalonnage de la tartrazine.....	38
Figure IV.2 : Dispositif expérimental.....	39
Figure IV.3 : Évolution du taux d'adsorption de la Tartrazine en fonction du temps pour les matériaux préparés à deux valeurs de pH (3 et 9).....	40
Figure IV.4 : Évolution du taux d'adsorption de la Tartrazine en fonction du temps sur les différents charbons actifs préparés.....	41
Figure IV.5 : Évolution du taux d'adsorption en fonction du temps de contact [Tart] = 40 mg/L, [Susp]= 0,6g/250mL et pH = 3.....	43
Figure IV.6 : Évolution du taux d'adsorption de la Tartrazine en fonction du pH de la solution.....	44
Figure IV.7 : Évolution du taux d'adsorption de la Tartrazine en fonction de concentration initiale de la solution.....	45
Figure IV.8 : Évolution du taux d'adsorption de la Tartrazine en fonction de la concentration de la suspension.....	46
Figure IV.9 : Évolution du taux d'adsorption en fonction de la température de la solution.....	47
Figure IV.10 : Isothermes d'adsorption des deux matériaux ; pH=3, w=250 tr/min, T=22±2°C, [susp]= 2,4g/L.....	48
Figure IV.11 : Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour les deux adsorbants.....	49

Figure IV.12 :Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour les deux adsorbants.....	50
Figure IV.13 : Représentation linéaire de la cinétique du premier ordre pour les deux matériaux.....	52
Figure IV.14 : Représentation de la forme linéaire de la cinétique d'ordre deux pour les deux matériaux.....	52
Figure IV.15 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les deux poudres.....	54
Figure IV.16 : Test de vérification de la viabilité des bactéries immobilisées sur les matériaux étudiés.....	55
Figure IV.17 : Résultats de la coloration de Gram.....	56
Figure IV.18 : Représentation des rendements de rétention obtenus par les différents matériaux étudiés après 2 et 5 jours d'expérimentation.....	56
Figure IV.19 : Représentation des rendements de rétention obtenus par les différents matériaux étudiés après 2 et 5 jours d'expérimentation.....	58
Figure IV.20 : Représentation des rendements de rétention obtenus par les différents matériaux à différentes concentrations initiales en tartrazine	59

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralités sur La pollution de l'eau et les colorants

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	5
Tableau I.2. Classification chimique des colorants.....	6

Chapitre II : Généralités sur le phénomène d'adsorption

Tableau II.1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption.....	10
Tableau II .2 : Classification des isothermes d'adsorption d'après Giles et Coll.....	13

Chapitre III : Élaboration et caractérisation des matériaux adsorbants

Tableau III.1 : Tableau des abréviations des matériaux.....	24
Tableau III.2 : Les points isoélectriques des matériaux préparés.....	35

Chapitre IV : Adsorption de la Tartrazine sur les matériaux élaborés

Tableau.IV.1 : Propriétés physico-chimiques de la tartrazine.....	37
Tableau IV.2 : Les paramètres du modèle de Langmuir caractéristiques de l'adsorption de la Tartrazine sur les deux adsorbants.....	50
Tableau V.3 : Les paramètres du modèle de Freundlich caractéristiques de l'adsorption de la Tartrazine sur les deux matériaux.....	51
Tableau IV.4: Paramètres cinétiques du modèle du second ordre obtenus pour les deux matériaux.....	53
Tableau IV.5: Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 relatifs à l'adsorption la Tartrazine.....	54

Liste des abréviations

APTS (APTES) : 3amino-propyltriéthoxysilane

ATG : Analyse thermogravimétrique

C₀: Concentration initiale en polluant

Ch₁ : Charbon actif (50%)

Ch₂ : Charbon actif (100%)

Ch_{1(Cal)} : Charbon actif calciné (50%)

Ch_{2(Cal)} : Charbon actif calciné (100%)

C_e: Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

Com : Composite

DO : Densité optique

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Éco : Écorce d'orange

HAP : Hydroxyapatite

HAP_M : Hydroxyapatite modifiée

IR : Spectroscopie infrarouge

I₀ : Intensité initiale de la radiation incidente

I_t : Intensité de la radiation transmise après absorption

K° : Température en Kelvin

K₁ : Constante de la vitesse

K₂ : Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

K_e (K_d):Coefficient de distribution

K_F : Constante de Freundlich

k_L : Constante d'adsorption de Langmuir

L : Longueur de la cuve

m: Masse de l'adsorbant

pH : Potentiel d'hydrogène

pH_{PZC} : pH au point de charge nulle

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée

q_{max} : Capacité d'adsorption maximale du solide

q_t:Quantité adsorbée à l'instant t

R² : Coefficient de régression

R : Constante des gaz parfaits

Susp : Suspension

Tart : Tartrazine

T : Température absolue

Y (%) : Le rendement d'adsorption

ΔH° : Enthalpie

ΔS° : Entropie

λ : Longueur d'onde

λ_{max} : Longueur d'onde maximale

θ : Angle de diffraction

ϵ : Coefficient d'absorption spécifique

Introduction

L'eau est la ressource la plus précieuse et le composé le plus abondant sur la surface de la terre, recouvrant plus de 70 % de notre planète. Elle est essentielle à la continuité de la vie, constituant une composante majeure de la masse corporelle des organismes vivants, qu'ils soient humains, animaux ou végétaux. L'eau n'est pas seulement essentielle pour la vie, elle joue aussi un rôle crucial dans de nombreux secteurs industriels, notamment dans la fabrication des objets et la production d'électricité ...ect [1]. Actuellement, les ressources en eau sont sujettes à différentes formes de contaminations provenant des secteurs industriel, agricole et domestique. Près de 80% des eaux usées municipales et industrielles sont rejetées dans les rivières et les mers sans traitement approprié, ce qui engendre des dommages pour la santé humaine et l'environnement [2].

Parmi ces éléments polluants, les colorants qui sont des composés organiques largement utilisés dans diverses industries telles que la papeterie, les cosmétiques ou encore certains diagnostics médicaux. Chaque année, environ 700 000 tonnes de colorant sont produites, dont près de 140 000 tonnes sont rejetées dans les effluents. Cette statistique préoccupante, soulève des questions sur l'influence directe des activités humaines sur les ressources naturelles [3].

Malheureusement, l'élimination de ces colorants constitue l'un des défis majeurs dans le processus de traitement des eaux usées. Beaucoup de ces colorants sont hautement toxiques, résistants à la lumière et difficilement biodégradables. Leur stabilité chimique, ainsi que la grande diversité de structures moléculaires, rendent les traitements biologiques classiques inefficaces [3].

Il est donc essentiel d'éliminer ces polluants organiques (colorants) des rejets industriels. Pour ce faire, plusieurs méthodes de traitement ont été développées, parmi lesquelles on peut citer : la filtration membranaire, la coagulation, les procédés chimique d'oxydation et l'adsorption.

Cependant, l'adsorption demeure la méthode la plus couramment utilisée en raison de ses performances remarquables. Elle permet d'éliminer différents types de substances colorantes, produisant ainsi un effluent traité de haute qualité [4]. Divers matériaux adsorbants ont été proposés dans la littérature, notamment le charbon actif et l'hydroxyapatite qui jouent un rôle significatif.

Le charbon actif est largement utilisé dans le traitement des eaux colorées depuis plusieurs décennies. Il est apprécié grâce à sa grande surface spécifique, sa porosité élevée et sa stabilité chimique, ce qui en fait un adsorbant de choix [5]. Quant à l'hydroxyapatite, bien qu'elle présente une affinité limitée pour les composés organiques, elle peut néanmoins éliminer efficacement certains colorants présents dans les eaux usées, notamment grâce à sa capacité d'échange ionique et à ses interactions électrostatiques avec les molécules organiques.

Ce travail a pour objectif de préparer deux matériaux adsorbants à faible coût, l'un organique (charbon) et l'autre minéral (hydroxyapatite), à partir de déchets naturels valorisables tels que les écorces d'orange, et les coquilles d'œuf. Ces adsorbants seront ensuite utilisés pour l'élimination d'un colorant azoïque largement répandu dans les effluents industriels : la tartrazine.

Nous avons également modifié l'hydroxyapatite synthétisée à l'aide de **3- amino propyltriéthoxysilane (APTES)** afin d'améliorer ses propriétés adsorbantes. Par ailleurs, une tentative d'immobilisation de bactéries (*Bacillus subtilis*) sur les deux adsorbants préparés a été réalisée, dans le but de combiner les mécanismes d'adsorption et de dégradation biologique pour une meilleure efficacité d'élimination du colorant.

Le présent mémoire est structuré en quatre chapitres. Les deux premiers présentent une synthèse bibliographique sur la pollution de l'eau, les colorants, les différentes méthodes de traitement, le procédé d'adsorption ainsi que les matériaux adsorbants. Le troisième chapitre décrit méthodologie adoptée pour la préparation et caractérisation des matériaux. Le quatrième chapitre présente et analyse les résultats des tests d'adsorption réalisés. Enfin, ce travail se conclut par une synthèse générale des principaux résultats obtenus, accompagnée de perspectives de recherche.

Chapitre I : Généralités sur La pollution de l'eau et les colorants

L'eau est une ressource essentielle à la vie, mais elle est actuellement gravement menacée par plusieurs formes de pollution, spécialement d'origine industrielle. Parmi les polluants les plus dangereux figurent les colorants synthétiques, largement utilisés dans des secteurs tels que le textile, la tannerie ou l'impression.

L'utilisation intensive des colorants dans divers domaines industriels contribue fortement à la dégradation de l'environnement. Ces produits transportés par les eaux usées, présentent des risques importants pour les écosystèmes aquatiques et sont ainsi considérées comme des polluants majeurs. Ces industries choisissant l'utilisation des colorants synthétiques en raison de leurs propriétés recherchées : résistance à l'abrasion, stabilité photocatalytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et la persistance face aux attaques microbiennes [6]. Bien que ces caractéristiques améliorent la qualité et la durabilité des produits, elles rendent également ces colorants très peu biodégradables dans l'environnement, ce qui représente une menace pour la santé humaine et les milieux aquatiques.

I.1. Définition de la pollution

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel résultant en totalité ou en partie de l'action humaine. Cette pollution se manifeste par des effets directs ou indirects qui altèrent la composition physico-chimique du milieu naturel, ainsi que de l'abondance des espèces vivantes [7]. Il peut s'agir de particules fines, de gaz à effet de serre, de métaux lourds, de substances chimiques ou de matériaux non dégradables comme les plastiques.



Figure I.1 : Pollution de l'environnement.

I.2. Type de pollution

On distingue plusieurs types de pollution :

I.2.1. Pollution de l'air

La pollution de l'air désigne la présence dans l'atmosphère de substances nocives ou en quantités anormalement élevées, résultant principalement des activités humaines (industries, transports, agriculture, etc.). Ces polluants, qu'ils soient gazeux



Figure I.2 : Pollution de l'air.

liquides ou solides, peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine, les écosystèmes, le climat et la qualité de vie [8].

I.2.2. Pollution de sol

La pollution de sol c'est l'introduction de polluants dans le sol à des concentrations susceptibles de nuire à la santé humaine, à la biodiversité et aux services écosystémiques. Cette pollution peut résulter de rejets provenant de sites de production, ou de polluants provenant d'autres sources telles que l'air ou l'eau [9].



Figure I.3 : Pollution du sol

I.2.3. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau se produit lorsque les propriétés physiques, chimiques ou biologiques de l'eau sont altérées, rendant ainsi son utilisation périlleuse et causant des perturbations à la vie aquatique [10].



Figure I.4 : Pollution de l'eau.

I.3. Généralités sur les colorants

I.3.1. Définition

Un colorant est une matière organique ou inorganique, naturelle ou synthétique, possédant couleur distincte et capable de se dissoudre ou de se fixer de manière permanente sur un substrat, en fonction de sa nature de ses interactions avec l'environnement. Tous les composés aromatiques ont la capacité d'absorber l'énergie électromagnétique, mais seuls eux qui absorbent le rayonnement lumineux dans la région du spectre visible (380 à 750 nm) auront une couleur [11]. Les colorants consistent un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzénique, anthracène, pérylène, ...) classés par intensité décroissante dans le tableau.I.1.

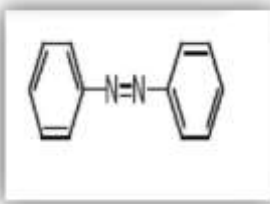
Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [11].

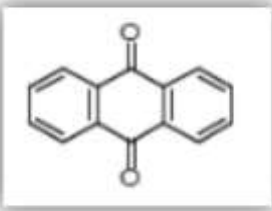
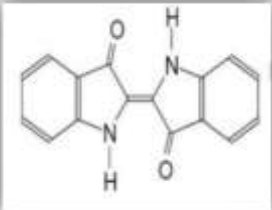
Chromophores	Auxochromes
Azo (-N=N-) - groupe azoïque	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (C=O) - groupe cétonique ou carbonyle	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH) - groupe nitroso	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S) - groupe thio carbonyle	Groupes donneurs d'électrons

I.3.2. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés en fonction de leur structure moléculaire (structure chimique) et des groupes chromophores responsables de leur couleur. Cette classification est présentée dans le Tableau I.2 ci-dessous :

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants [11].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques 	-Les colorants azoïques sont une classe importante des colorants. -Ils peuvent être solubles ou insolubles, sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (symétrique et dissymétrique). -Ces structures, basées sur le squelette de l'azobenzène, forment des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

Anthraquinoniques 	-Les colorants anthraquinoniques sont les plus utilisés après les azoïques dans l'industrie. -Leur structure chimique est dérivée de l'anthracène et comporte un noyau quinonique chromophore, pouvant être substitué par des groupes hydroxyles ou amines. -Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, l'acétate et le tri-acétate de cellulose.
Indigoïdes 	-Les colorants indigoïdes tirent leur nom de l'indigo, dont ils sont dérivés. -Leurs homologues séléniés, sulfurés ou oxygénés induisent des effets hypochromes, générant des teintes allant de l'orange au turquoise. -Ils sont utilisés comme colorants textiles, ainsi que comme additifs dans le domaine pharmaceutique, alimentaire (confiserie) et du diagnostic médical.

Ces colorants sont largement utilisés dans différentes industries à savoir, l'industrie textiles, alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques [12]. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à un colorant azoïque (alimentaire) : la tartrazine. Ainsi, dans ce qui suit, nous présenterons quelques informations essentielles à son sujet [13].

I.1. La tartrazine

La tartrazine (E102) est un colorant alimentaire synthétique de la famille des colorants azoïques (mono-azoïques). Elle est caractérisée par sa haute solubilité dans l'eau. Facile à produire et peu coûteuse, la tartrazine est largement employée dans l'industrie agroalimentaire pour donner une teinte jaune vif à divers produits tels que les fromages, les pâtisseries, les confiseries, les chewing-gums et les crèmes glacées. Son utilisation s'étend également aux secteurs pharmaceutique, cosmétique et textile. Toutefois, en raison de son potentiel allergène et des controverses liées à ses effets sur la santé, son emploi fait l'objet de réglementation strictes dans plusieurs pays [13].

I.1.1. Structure de la tartrazine

La tartrazine se présente sous la forme d'une poudre cristalline qui se dissout facilement dans l'eau, sa couleur varie entre le jaune et le jaune-orange. En outre sa forme en poudre soluble facilite sa manipulation et son stockage. Elle possède une stabilité relativement élevée à la lumière et à la chaleur, ce qui en fait un colorant apprécié dans les produits alimentaires [13]. La tartrazine est synthétisée à partir du benzène, un composé aromatique, ce qui confère au colorant une structure stable et une bonne résistance à la dégradation. Elle appartient à la famille des azo-colorants, caractérisés par la présence d'au moins une liaison azoïque (N=N). Chacun des deux atomes d'azote de cette liaison est lié à un noyau benzénique [13].

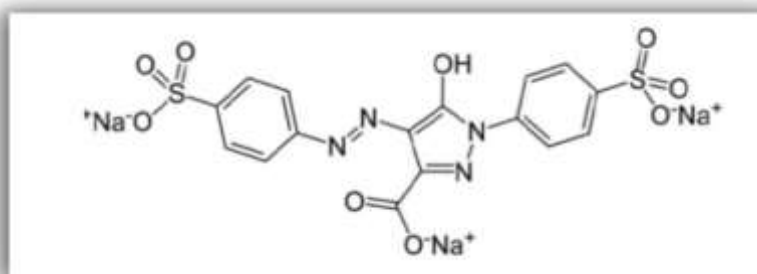


Figure I.5 : Structure chimique de la tartrazine.

I.1.2. Toxicité des colorants

Les colorants présentent une toxicité variable aussi bien pour l'environnement que pour la santé humaine. Leur structure chimique et leur stabilité les rendent difficilement biodégradables, ce qui favorise leur accumulation dans les milieux aquatiques et dans certains organismes vivants. Parmi eux, certains colorants, en particulier les colorants azoïques, peuvent libérer lors de leur dégradation, des substances toxiques appelées amines aromatiques, connues pour leurs effets cancérigènes [14]. Ces substances peuvent pénétrer dans le corps par la peau, par inhalation ou par ingestion en provoquant des allergies (cutanées et respiratoire), l'hyperactivité, et des troubles de l'attention [14]. Dans les milieux aquatiques, les colorants peuvent aussi bloquer la lumière, empêcher la photosynthèse des plantes aquatiques, réduire l'oxygène disponible et perturber la vie des poissons et des micro-organismes. Ces effets montrent l'urgence de développer des solutions efficaces permettant d'éliminer ces composés avant qu'ils ne soient rejetés dans l'environnement.

I.2. Méthodes de traitement des eaux chargées en colorants

Durant les dix dernières années, différentes approches ont été mises en œuvre pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques présents dans les eaux usées. Les techniques de traitement et de purification peuvent être réparties en quatre catégories : physique, chimique, physico-chimique et biologique [15].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à une méthode physico-chimique qui est l'adsorption. À cet effet, le chapitre suivant sera consacré à l'étude de ce procédé.

Chapitre II : Généralités sur le phénomène d'adsorption

A l'heure actuelle, l'adsorption s'impose comme l'une des méthodes les plus performantes pour le traitement des eaux usées, grâce à sa facilité d'application, son coût modéré, et sa capacité à éliminer efficacement une large gamme de polluants organiques et inorganiques.

Dans ce chapitre, nous présenterons les principes généraux du procédé d'adsorption. Nous présenterons particulièrement, les différents facteurs influençant l'efficacité du procédé, le mécanisme d'adsorption la cinétique, les isothermes ainsi que les principaux adsorbants utilisés. Nous exposerons également quelques généralités sur les matériaux adsorbants choisis dans le cadre de cette étude afin de comprendre leurs propriétés.

II.1. Définition de L'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface par lequel une substance (adsorbat) se fixe à la surface d'un matériau solide (adsorbant) grâce à des interactions physiques ou chimiques. Ce processus est largement utilisé pour la dépollution et la purification dans divers domaines, notamment les industries pétrolière et pétrochimique, ainsi que dans les applications environnementales et pharmaceutiques. Il repose sur l'utilisation de matériaux poreux dont la surface attire et retient les polluants présents dans l'eau. [16]

II.2. Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption qui peuvent se produire en fonction du positionnement des molécules du fluide à la surface du support :

- ✧ Adsorption physique.
- ✧ Adsorption chimique.

II.2.1. Adsorption physique

Adsorption physique ou physisorption, est un phénomène réversible qui se produit à des températures basses, reposant sur des interactions faibles de type Van der Waals entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Elle se caractérise par la formation de plusieurs couches moléculaires, une chaleur d'adsorption faible (inférieure à 40 kJ/mol), une mise en équilibre rapide, une faible spécificité, et une capacité d'adsorption qui diminue avec l'élévation de la température. [17]

II.2.2. Adsorption chimique

Adsorption chimique ou chimisorption est un phénomène irréversible qui se produit à des températures élevées et qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle résulte de forces d'interaction fortes, bien supérieures à celles de Van der Waals, avec transfert ou partage d'électrons [17]. Les différentes propriétés des deux procédés d'adsorption (physique et chimique) sont rassemblées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption. [18].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Quantité adsorbée	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'adsorption	Déterminée par le nombre de sites de la surface, une monocouche au maximum
Liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant	Liaison de Van Der Waals	Liaison covalent
Cinétique	Très rapide	Très lente
Énergie	Faible	Plus élevé (40 à 100 kJ/mol)
Désorption	Facile	Difficile

II.3. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption s'articule autour de quatre étapes clés qui décrivent le parcours d'un soluté (adsorbat) vers la surface d'un adsorbant (Figure II.1) [19].

- 1) **Diffusion externe** : Durant cette étape, l'adsorbât diffuse de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) **Diffusion extra-granulaire** : Cette étape concerne le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains de l'adsorbant.
- 3) **Diffusion intra-granulaire** : Transfert de l'adsorbat dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs.
- 4) **Fixation aux sites actifs** : Adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

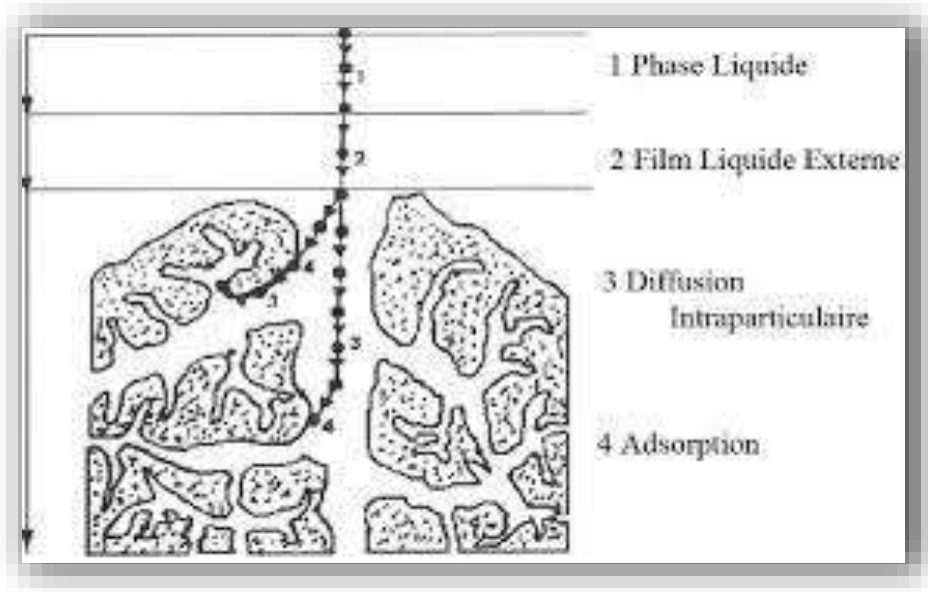


Figure II.1 : Représentation schématique des différentes étapes du processus d'adsorption [19].

II.4. Facteurs influençant sur le procédé d'adsorption

Pour faire perfectionner le processus d'adsorption, il faut mettre en considération diverses variables en relation, telles que les paramètres liés à l'adsorbant, la nature de l'adsorbat et les conditions opératoires.

II.4.1. Facteurs liés à l'adsorbat

a) Solubilité : Il revêt une grande importance lors de son adsorption : plus la solubilité est élevée, plus l'adsorption sera faible [20].

b) La polarité : Un soluté polaire privilégiera un solvant ou un adsorbant de polarité similaire, c'est-à-dire que l'adsorbant et l'adsorbat doivent avoir une polarité proche. Plus l'affinité de l'adsorbant pour le soluté dépasse celle du solvant, plus l'intensité de l'adsorption augmente [20].

c) Masse moléculaire : Les molécules plus légères se diffusent plus vite, tandis que celles de taille supérieure peuvent avoir une adsorption améliorée grâce à leurs interactions plus puissantes avec la surface de l'adsorbant [21].

II.4.2. Les conditions opératoires

a) Température : L'adsorption peut être un processus endothermique, athermique ou exothermique, selon le matériau qui adsorbe et les molécules qui sont adsorbées.

b) pH : Le pH joue un rôle crucial dans toute étude d'adsorption, car il modifie à la fois la structure des molécules à adsorber et celle de l'adsorbant [22].

II.4.3. Facteurs liés à l'adsorbant

- a) Surface spécifique :** la surface spécifique d'un matériau représente la surface interne et externe du matériau. Elle est exprimée en m^2/g [23]. La surface interne formée par les parois des pores (micropores) peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme. La surface externe comprend les parois des mesopores et des macropores.
- b) Polarité de l'adsorbant :** Il est possible de classer l'adsorbant selon sa polarité en deux classe : soit l'adsorbant apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaire (charbon, graphite...), Soit adsorbant polaire comme (les gels de silice et les différent argiles...) qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption va être sélective [20].
- c) Distribution des pores :** La porosité est associée à la distribution de la taille des pores de l'adsorbant. Elle représente la structure interne des adsorbants microporeux [20].
- d) Groupement fonctionnel :** L'adsorbant présente à sa surface des groupements fonctionnels qui se divers selon la nature du matériau et qui favorisent diverses interactions (liaisons chimiques et physiques) avec les molécules adsorbées, ce qui influence sur leur capacité d'adsorption.

II .5. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la courbe de variation de la quantité de produit adsorbé (q_e , en mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre (**Ce**) à une température donnée. [24].

La quantité adsorbée représente la masse de soluté adsorbée par unité de masse du matériau adsorbant à un instant (t) donner (q_t) ou à l'équilibre (q_e). Cette capacité d'adsorption dépend des conditions expérimentales et des propriétés de l'adsorbant. [25]. Ces quantités adsorbées sont calculées à l'aide des équations suivantes :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (II.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (II.2)$$

Avec :

C_0 , C_e : sont les concentrations en soluté à l'état initiale et à l'équilibre (mg/L),

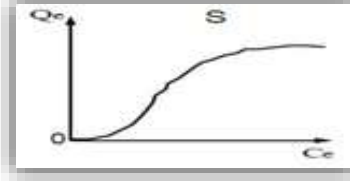
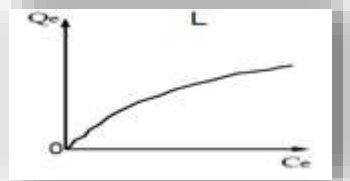
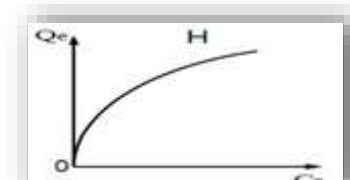
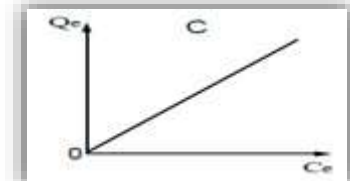
V : volume de la solution (L),

m : masse de l'adsorbant utilisée (g).

II. 5.1. Classification des isothermes

Dans le domaine de l'étude de l'adsorption solide-liquide, Giles et ses collaborateurs ont classifié les isothermes d'adsorption en quatre catégories majeures, en se basant sur leur forme et leur pente initiale (Tableau II .2) [26].

Tableau II .2 : Classification des isothermes d'adsorption d'après Giles et Coll [26].

Classes	Figures
Classe S (sigmoïdale): Les isothermes de cette catégorie montrent, à des concentrations faibles, une concavité orientée vers le haut.	
Classe L (Langmuir normal): Les isothermes de ce genre montrent une concavité orientée vers le bas à des concentrations faibles, indiquant un processus de saturation graduel du solide, rendant l'adsorption plus complexe au fur et à mesure que le taux de couverture s'accroît.	
Type H (haute affinité) : Les isothermes de cette catégorie ne débutent pas à l'origine, mais plutôt à un chiffre positif. De ce fait, la pente initiale est particulièrement importante en raison de la forte affinité entre le matériau adsorbant et l'adsorbat.	
Type C (partition constante): Les isothermes de cette catégorie sont des lignes droites traversant l'origine, ce qui indique une compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les emplacements, avec une distribution constante jusqu'à atteindre un palier.	

II.5.2. Modèles d'isothermes d'adsorption

Un grand nombre d'auteurs ont suggéré des modèles théoriques ou empiriques, afin d'expliquer le lien entre la masse de l'adsorbât fixée à l'état d'équilibre et la concentration à laquelle ce phénomène se produit [27], Parmi les modèles les plus utilisés, on cite les suivants :

a) Modèle Langmuir

L'isotherme de Langmuir décrit l'adsorption d'une monocouche de molécules sur une surface uniforme, en supposant que chaque site d'adsorption est identique et peut recevoir une seule molécule sans aucune interaction entre elles. (Langmuir, 1918)

Le modèle de Langmuir est donné par l'équation (II.3) [28].

$$q_e = q_{max} \times \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (II.3)$$

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée (mg/g).

q_{max} : Capacité d'adsorption maximale du solide (mg/g).

k_L : Constante d'adsorption de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (l/mg).

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

La linéarisation de l'équation (II.3) nous donne l'équation (II.4).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{k_L q_{max}} \quad (II.4)$$

b) Modèle Freundlich

Contrairement à l'isotherme de Langmuir, ce modèle empirique (Van Bemmelen, 1888, Freundlich, 1909) est applicable à l'adsorption en couches multiples sur des sites hétérogènes. Cela suppose que la distribution de la chaleur d'adsorption et les affinités envers la surface hétérogène ne sont pas uniformes. Le modèle mathématique est présenté comme suit [29] :

$$q_e = k_f \times C_e^{1/n} \quad (II.5)$$

Avec :

q_e : Quantité de soluté adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration d'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K_F : constantes de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

$1/n$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption

Lorsque :

$0 < 1/n < 1$: L'adsorption est considérée comme favorable ;

$1/n > 1$: Adsorption défavorable ;

$1/n = 1$: l'adsorption est irréversible ;

La linéarisation du modèle de Freundlich est donnée par l'équation (II.6).

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_F \quad (II.6)$$

II.6. Cinétique de l'adsorption

La cinétique de l'adsorption décrit la vitesse à laquelle les solutés présents dans une phase liquide sont transférés vers la surface d'un solide adsorbant. Bien que ce processus soit souvent rapide (quelques secondes à quelques minutes), il peut être considérablement ralenti lorsqu'il s'agit d'adsorbants microporeux, en raison de la difficulté accrue de diffusion des molécules dans ces structures poreuses dont les dimensions sont proches de celles des molécules adsorbées, ce qui prolonge le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre [16].

La connaissance de la cinétique d'adsorption est essentielle pour optimiser les performances des procédés d'adsorption, notamment en milieu industriel. Elle permet d'identifier les étapes limitantes du transfert de masse et d'agir sur les paramètres critiques pour améliorer l'efficacité de l'adsorbant. Par ailleurs, elle donne des indications précieuses sur les mécanismes physico-chimiques impliqués dans l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant [16].

II.6.1. Modèles de la cinétique

La cinétique d'adsorption peut être modélisée à l'aide de plusieurs modèles théoriques, les plus courants sont :

II.6.1.1. Modèle cinétique pseudo-premier ordre (modèle Lagergren 1898)

La vitesse de sorption à un instant (t) dépend de l'écart entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t considéré. Elle est exprimée par la relation (II.7) [6].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (II.7)$$

Avec :

q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

q_t : La quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

k_1 : Constante de la vitesse (g/mg.min)

La forme linéaire de l'équation de la cinétique du premier ordre est écrite comme suit [6] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (II.8)$$

Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps permet de déterminer la constante k_1 et la quantité adsorbée calculée.

II.6.1.2. Modèles pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption d'ordre deux est exprimée par l'équation différentielle suivante [30] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (II.9)$$

Où:

K_2 : La constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ;

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

K_2 : La constante de vitesse (g/mg.1.min).

La forme linéaire de l'équation (II.9) s'écrit comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II. 10})$$

La représentation de (t/q_t) en fonction de temps conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2 ainsi qu'à q_e théorique.

II.7. Étude thermodynamique

Les caractéristiques thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques issues du comportement collectif d'un très grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté change lorsqu'elle se déplace vers la surface pour atteindre un point minimal à une distance déterminée, à proximité d'un site d'adsorption [31]. On parle ici de l'énergie d'adsorption de **Gibbs**, qui se décompose en deux éléments :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (\text{II. 11})$$

Avec :

ΔH^0 : Enthalpie standard (Joule/mol) représentant les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante ;

ΔS^0 : Entropie (Joule/mole. K) qui décrit le changement et la disposition des molécules dans la phase liquide et sur la surface. Ces paramètres thermodynamiques sont établis à partir de l'équation (II.12) [32].

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{II. 12})$$

Avec :

T : température absolue (K) ;

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ joule/mole.K}$) ;

K_e : coefficient de distribution.

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (II.13)$$

II.8. Matériaux adsorbants

L'utilisation des matériaux adsorbants, à la fois économiques et respectueux de l'environnement suscité un intérêt croissant ces dernières années, en raison des préoccupations environnementales grandissantes et la recherche de solutions durables. Parmi ces matériaux, on retrouve les argiles naturelles, les zéolites, les polymères, les apatites et le charbon actif issus de la pyrolyse divers résidus agricoles modifiés (comme les coques de riz, les fibres de coco ou les coquilles de noix). Ces matériaux présentent de bonnes capacités d'adsorption pour divers polluants, tout en étant peu coûteux, abondants et biodégradables, ce qui en fait des alternatives prometteuses aux adsorbants conventionnels comme le charbon actif.

Dans le cadre de ce travail, notre attention s'est portée sur deux matériaux spécifiques : l'hydroxyapatite synthétisée à partir de coquilles d'œufs et le charbon actif élaboré à partir d'écorces d'orange.

Ce choix repose sur plusieurs aspects à la fois scientifiques, économiques et environnementaux.

II.8.1. Charbon actif

Le charbon actif est un matériau adsorbant largement utilisé depuis plusieurs siècles. Il est essentiellement constitué de matière carbonées noires et poreuses. Sa production commerciale est estimée à environ 400000 tonnes par an [32]. Il est obtenu à partir de diverses matières premières organiques, telles que le bois, la lignine, l'orange, etc. qui confèrent au matériau une structure poreuse favorable à l'adsorption. [32].



Figure.II.4. Aspect visuel de la poudre de charbon.

Dans ce travail nous avons choisi les écorces d'orange pour préparer un charbon actif. En effet, les écorces d'orange représentent un déchet agroalimentaire abondant, peu coûteux, et riches en composés organiques favorisant la formation d'un réseau poreux lors de l'activation ce qui permet d'obtenir un charbon actif aux bonnes capacités adsorbantes.

II.8.2. Hydroxyapatite

L'Hydroxyapatite phosphocalcique (appelée HAP) de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ est un minéral qui fait partie de la famille des apatites cristallographique, et peut être classé dans deux types d'espèces : un hexagonal ($P6_3/m$), un monoclinique ($P2_1/b$) avec des paramètres de mailles $a = 9.4218$

Å et $c = 6.8813$ Å. [33]. Sa structure peut être décrite comme un empilement hexagonal de groupement PO_4^{3-} formant deux types de tunnels parallèles

(Figure II.5) :

✧ **Grands tunnels Ca II:**

Ces tunnels sont formés par des colonnes d'ions hydroxyles (OH^-) entourés par des ions calcium situés sur les sites Ca II. L'organisation des groupements phosphate en couronnes crée ces larges tunnels, qui portent le nom des ions calcium Ca II qui les composent. Ces grands tunnels représentent des espaces structuraux importants dans le réseau cristallin de HAP. [34]

✧ **Petits tunnels Ca I:**

Ces tunnels plus petits résultent de l'empilement vertical d'ions calcium sur les sites Ca I, encadrés uniquement par les oxygènes des groupements phosphate voisins, sans autres atomes intermédiaires. Leur taille plus réduite les distingue clairement des grands tunnels Ca II. [34].

Grâce à sa grande surface spécifique, sa capacité d'échange ionique et sa biocompatibilité, l'hydroxyapatite est utilisée dans divers domaines tels que le traitement des eaux usées, la récupération de métaux précieux, ainsi que dans le domaine biomédical, notamment pour la régénération osseuse et comme support pour la libération contrôlée de médicaments.

En raison de son coût de synthèse relativement élevé à partir de produits chimiques, l'hydroxyapatite est de plus en plus préparée à partir de sources naturelles abondantes et peu coûteuses, comme les os d'animaux (comme les os bovins ou de poissons), les coquillages ou encore certaines roches phosphatées. Ces matières premières, riches en calcium et en phosphore, permettent d'obtenir une hydroxyapatite moins chère et efficace.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé la coquille d'œuf, riche en carbonate de calcium (CaCO_3), comme source de calcium pour la synthèse d'une hydroxyapatite à moindre coût. Cette approche présente un double avantage : d'une part, elle valorise un déchet agroalimentaire abondant en le réutilisant, et d'autre part, elle permet la préparation d'un matériau adsorbant destiné au traitement des eaux usées.

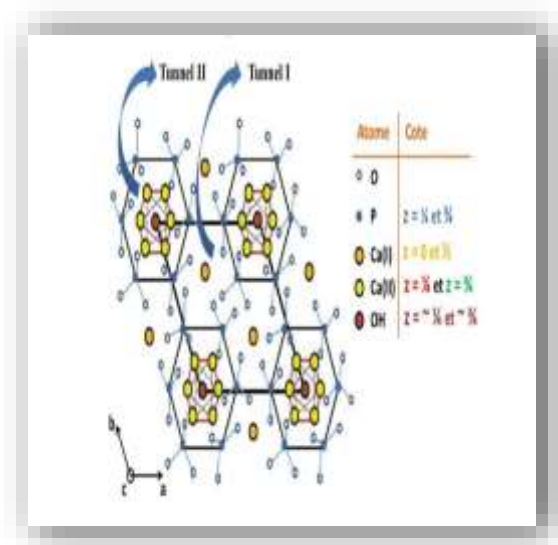


Figure II.5 : Représentation cristalline de la structure de l'Hydroxyapatite.

Chapitre III : Élaboration et caractérisation des matériaux adsorbants

La préparation des matériaux adsorbants constitue une étape cruciale dans le développement de procédés de traitement des eaux usées. En effet, l'efficacité d'un procédé d'adsorption dépend largement des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant utilisé. Dans ce chapitre, nous décrivons les protocoles de préparation des matériaux sélectionnés pour notre étude, en mettant l'accent sur l'utilisation de ressources naturelles et renouvelables. Deux types d'adsorbants ont été élaborés : un matériau organique (Charbon actif) dérivé de déchets agroalimentaires (écorces d'orange), et un matériau minéral (L'Hydroxyapatite) préparé à partir des carbonates de calcium issues des coquilles d'œufs. Ce chapitre présentera également les différentes méthodes de caractérisation mises en œuvre, ainsi que les résultats obtenus.

III.1. Préparation des matériaux adsorbants

III.1.1. Préparation de l'adsorbant organique

a) Préparation des écorces d'orange

Les écorces d'oranges utilisées dans cette étude ont été collectées à partir des déchets ménagers issus de la consommation domestique de ces fruits. Elles ont d'abord été coupées en petits morceaux, placées dans des bécards, puis lavées à l'eau distillée sous agitation pour éliminer toutes les impuretés.

Après un séchage à 40°C dans une étuve (BINDER) pendant 48 h, les écorces ont été broyées à l'aide d'un broyeur électrique (Retsch). La poudre obtenue a ensuite été tamisée pour ne conserver que les particules dont la taille est comprise entre 100 et 400 μm . La fraction retenue a été stockée dans un flacon hermétiquement fermé. [35]

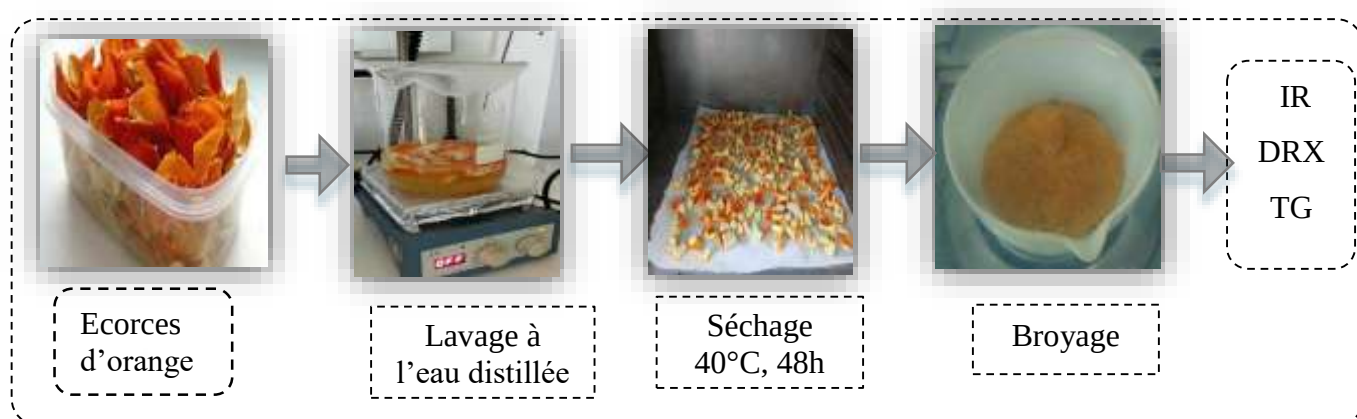


Figure III.1. Les étapes de préparation des écorces d'orange.

b) Préparation du charbon actif à partir des écorces d'oranges

Dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques de la poudre d'écorce obtenue précédemment, deux méthodes d'activation ont été mises en œuvre : une activation chimique à l'aide de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et une activation thermique.

→ **Activation thermique de la poudre d'écorces d'oranges :**

Le traitement thermique est une étape cruciale dans la production d'un matériau carboné. Il permet de modifier la structure interne des écorces, notamment par la formation de micropores, ce qui augmente la surface du matériau et améliore ainsi sa capacité d'adsorption.

La poudre d'écorce a été placée dans un creuset, puis soumise à un traitement thermique dans un four à moufle (Vecstar Ltd) à 500 °C pendant une durée de 1 heure. Après la calcination, l'échantillon a été laissé à refroidir naturellement à température ambiante, puis stocké dans un contenant hermétique. [36]

→ **Activation chimique des écorces d'oranges par l'acide sulfurique :**

Cette activation consiste à traiter les écorces d'oranges avec l'acide sulfurique concentré (**pureté : 97%, densité : 1.84**) dans le but de modifier le matériau et d'améliorer sa capacité d'adsorption. Nous avons préparé deux matériaux activés à différents taux d'activation [Ch_1 (50%) et Ch_2 (100%)]. [36]

-**Ch₁** : 25 g de la poudre d'écorce ont été ajoutés à 13.7ml d'acide sulfurique concentré. Le mélange est par la suite complété avec de l'eau distillée jusqu'à un volume de 250 ml.

-**Ch₂** : 25 g de poudre d'écorce ont été ajoutés à 25 ml d'acide sulfurique concentré. Le mélange étant complété avec de l'eau distillée jusqu'à un volume final de 250 ml.

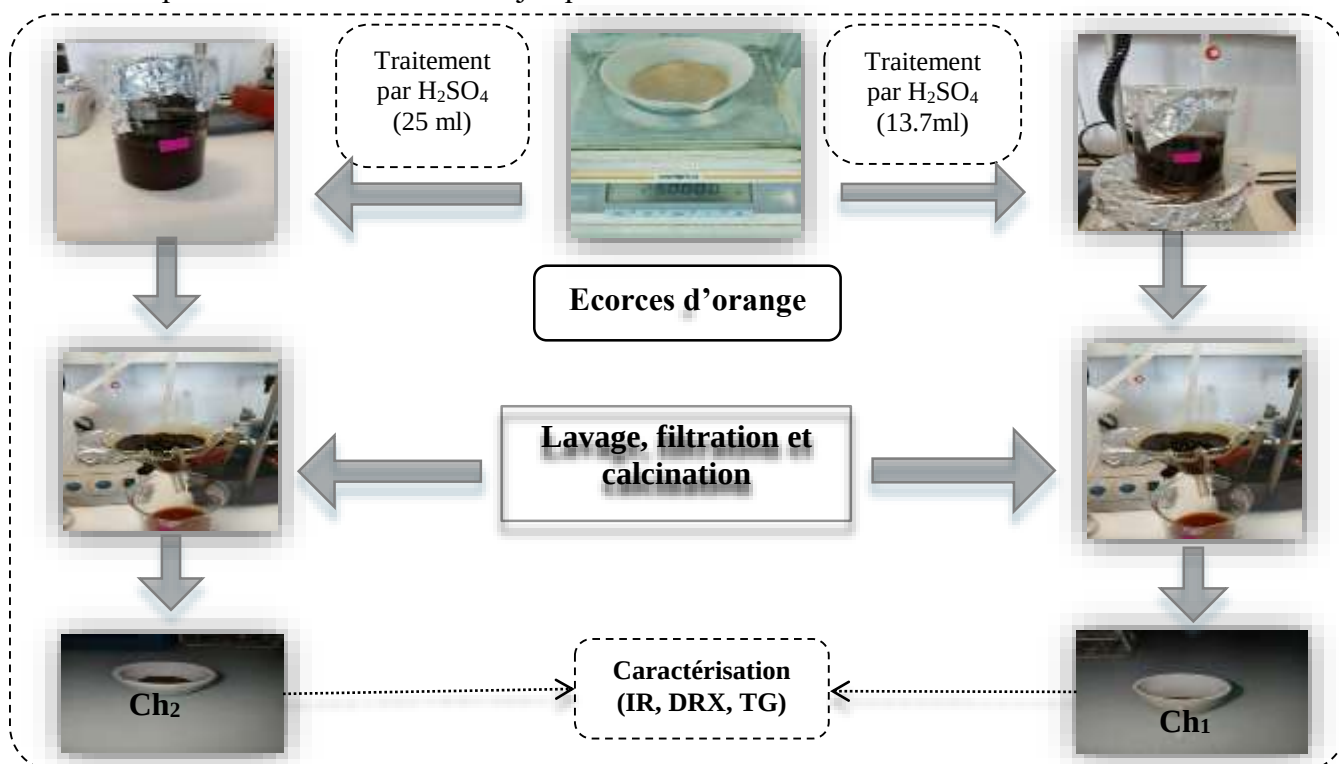
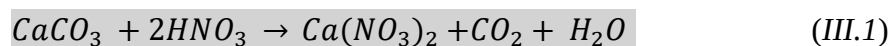


Figure III.2. Activation chimique des écorces d'orange.**III.1.2. Préparation de l'adsorbant minéral****a) Préparation des coquilles d'œufs**

Les coquilles d'œufs ont été lavées puis séchées dans une étuve à une température de 80°C pendant 24h. Elles ont été broyées à l'aide d'un broyeur afin d'obtenir une poudre fine, permettant d'augmenter la surface de réaction avec les réactifs.

b) Préparation de l'hydroxyapatite

La préparation de l'hydroxyapatite commence premièrement par l'attaque des carbonates de calcium (CaCO_3) contenues dans les coquilles d'œufs, à l'aide d'acide nitrique (HNO_3). Cette réaction permet la transformation du carbonate de calcium en nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) selon l'équation suivante [37] :



Le mélange est agité pendant 2 heures afin d'assurer une réaction complète, puis filtré pour éliminer les résidus solides non réactifs. Le filtrat obtenu, contenant le nitrate de calcium en solution, est ensuite utilisé pour la synthèse de l'hydroxyapatite.

L'acide phosphorique (H_3PO_4 , d : 1.88 et pureté : 85%) est ajouté goutte à goutte au filtrat sous agitation continue. Le pH du mélange est ensuite ajusté à une valeur de 10 à l'aide d'une solution d'hydroxyde d'ammonium concentrée (NH_4OH , d : 0.91 et pureté : 25 %). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 48 heures afin de favoriser la précipitation de l'hydroxyapatite.

Enfin, le précipité formé est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les impuretés, puis séché à 80 °C pendant 24 heures.

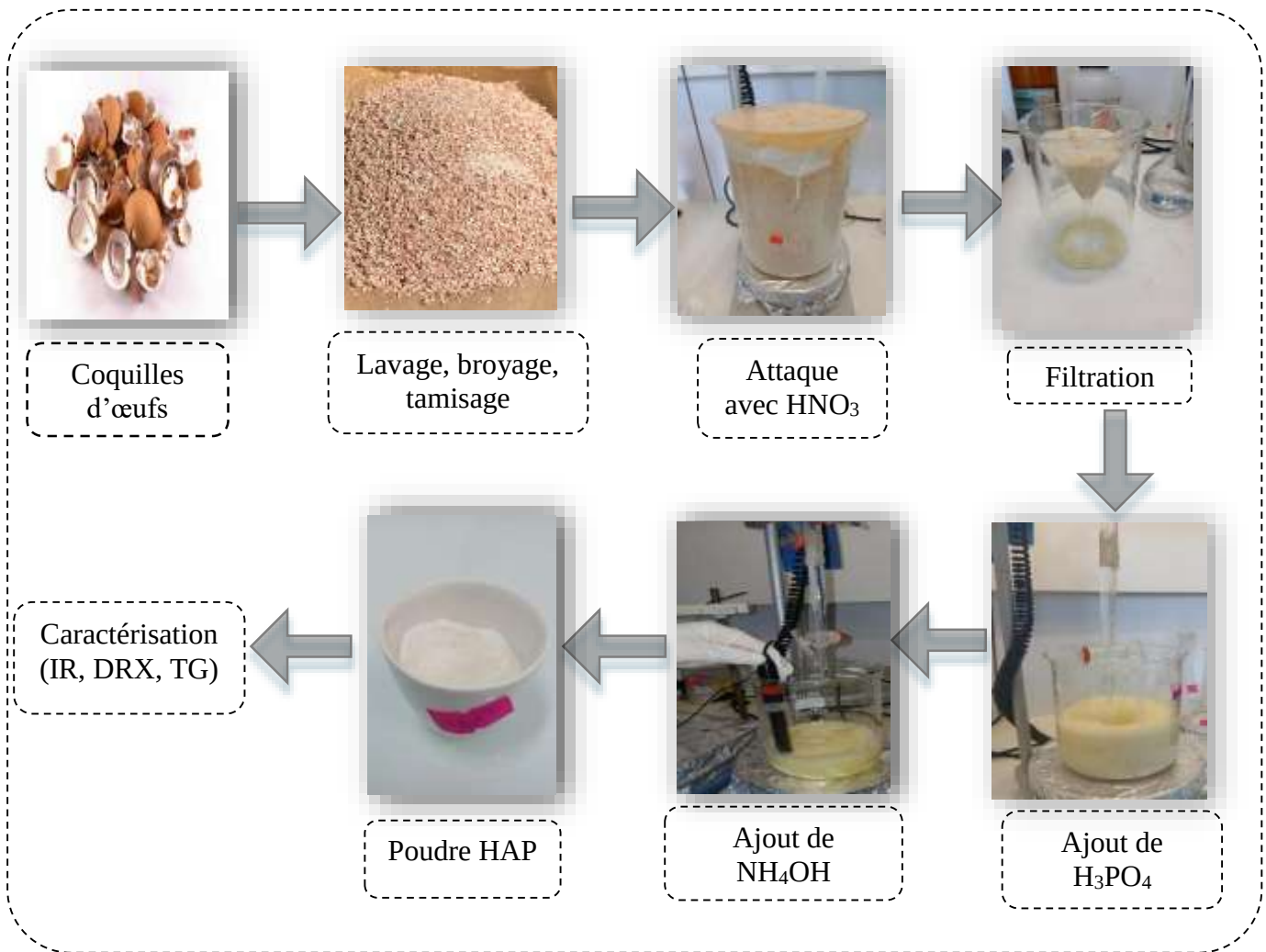


Figure III.3. Étapes de synthèse de l'hydroxyapatite à partir des coquilles d'œufs.

c) Préparation de l'Hydroxyapatite modifiée par du 3- amino propyltriéthoxysilane (APTES)

L'hydroxyapatite modifiée par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) ($\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$, $d : 0.942$ et la pureté : 99%) est préparée selon la même méthode que l'hydroxyapatite non modifiée, à l'exception d'une étape supplémentaire. Celle-ci consiste à ajouter le 3-aminopropyltriéthoxysilane directement dans le mélange réactionnel contenant le filtrat de coquilles d'œufs et l'acide phosphorique. [38]

III.1. 3. Préparation du composite (Hydroxyapatite-écorces) d'un matériau hybride

La préparation du composite a été réalisée en mélangeant deux masses égales d'hydroxyapatite (HAP) préparée à partir de la coquilles d'œufs, avec la poudre d'écorces d'oranges. Les deux matériaux ont été bien mélangés et broyés jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène.

Afin de faciliter la lecture et la compréhension des résultats, les matériaux utilisés dans cette étude ont été désignés par des abréviations spécifiques, comme indiqué dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Tableau des abréviations des matériaux.

Matériaux	Abréviations
Ecorces d'orange	Eco
Hydroxyapatite modifiée	HAP _M
Composite	Com
Charbon actif (100%)	Ch ₂
Charbon actif (50%)	Ch ₁
Charbon actif (100%) calciné	Ch ₂ Cal
Charbon actif (50%) calciné	Ch ₁ Cal

III.2. Caractérisation des matériaux préparés

III.2. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

a) Principe de la méthode

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse largement utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux. Elle repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et les plans atomiques d'un cristal. Lorsque certaines conditions géométriques sont remplies, les rayons sont diffractés de manière constructive, produisant des pics caractéristiques. Ces derniers permettent d'identifier les phases présentes dans l'échantillon ainsi que d'obtenir des informations sur sa structure interne [39].



Figure III.4. Diffractomètre à rayons X.

b) Préparation de l'échantillon

Les échantillons, finement broyés puis compressés manuellement entre deux supports ont été analysés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X PANalytical EMPYREAN, équipé d'une anticathode en cuivre à la longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. L'analyse a été effectuée à une vitesse de balayage de $2^\circ/\text{min}$, dans une plage angulaire (2θ) comprise entre 10° à 80° . Ces analyses

ont été réalisées au sein du centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques CRAPC de Béjaia,

c) Résultats et discussions

Les diagrammes DRX de la coquilles d'œufs et des matériaux utilisés sont présentés sur la figure III.5.

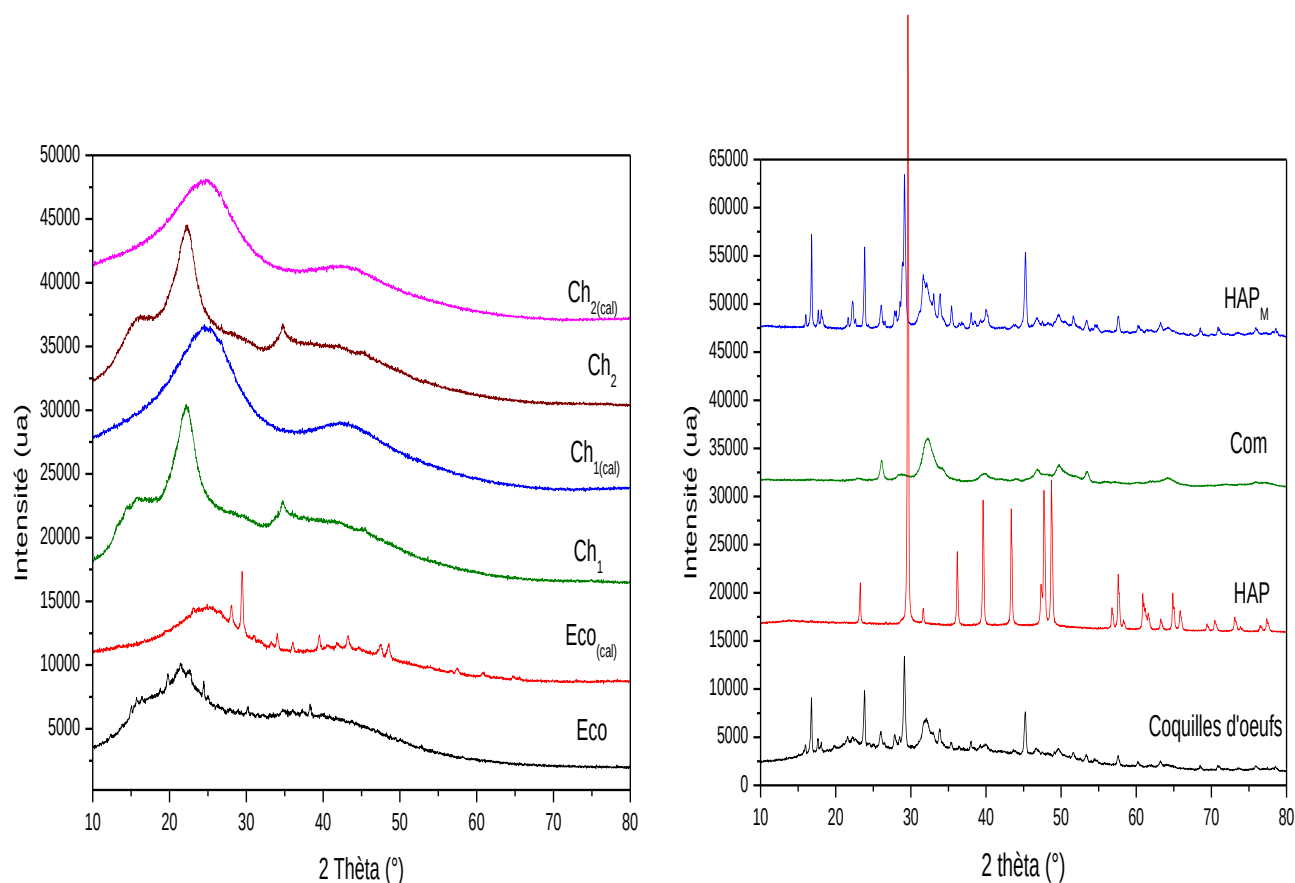


Figure III.5. Diffractogrammes des matériaux préparés.

Les diffractogrammes de matériaux issus de l'écorce d'orange présentent une allure similaire, quel que soit le traitement appliqué (chimique ou thermique). Le diagramme de diffraction des rayons X de l'écorce brute présente deux pics situés à $2\theta = 21.8^\circ$ et 38° , correspondant respectivement aux plans (002) et (100) (fiche : JCPDS 41-1487), caractéristiques des feuillets de carbone désordonnés [40, 41].

La largeur des pics de diffraction indique que le matériau est de nature amorphe. Des pics similaires sont observés pour les autres échantillons traités (Ch_1 , Ch_2 , Ch_{1cal} et Ch_{2cal}), bien qu'un léger déplacement des positions de diffraction soit noté. Ce déplacement peut être attribué à des modifications structurales induites par les traitements chimiques et thermiques, affectant l'empilement et l'organisation des feuillets graphitiques [42, 43].

Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) obtenu pour la poudre de coquille d'oeuf, met en évidence la présence majoritaire de carbonate de calcium ($CaCO_3$), cristallisé sous forme de calcite. Les pics intenses observés aux angles 2θ de 29.5° , 36.1° et 47.7° , correspondent aux plans cristallins (104), (110), (113) typiques de cette phase, selon la carte JCPDS n°47-1743. L'intensité et la netteté de ces pics indiquent une bonne cristallinité et une relative pureté du matériau. Ces résultats confirment que la coquille d'oeuf constitue une source naturelle intéressante de $CaCO_3$. [44].

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) (**Figure III.5**) de l'hydroxyapatite synthétisée à partir de coquilles d'œufs HAP, ainsi que celle modifiée avec l'APTS, révèle plusieurs pics caractéristiques situés aux angles 2θ de $25,9^\circ$, $31,7^\circ$, $32,3^\circ$, $32,9^\circ$ et $34,0^\circ$. Ces pics correspondent respectivement aux plans cristallins (002), (211), (112), (300) et (202), caractéristiques de la structure hexagonale de l'hydroxyapatite. Ces résultats sont en bon accord avec les données de la carte standard JCPDS n°09-0432, confirmant ainsi la formation d'une d'hydroxyapatite bien cristallisée. Par ailleurs, un pic secondaire observé à 68.9° , est associé à la présence des carbonates de calcium, ce qui confirme alors les résultats précédemment obtenus par la spectroscopie infrarouge [45].

La modification de l'hydroxyapatite, que ce soit par greffage de l'APTES ou par incorporation de la poudre d'écorce d'orange, n'altère pas de manière significative l'allure global du diffractogramme DRX de bas. Toutefois, certaines modifications subtiles sont à noter :

- ✧ Dans le cas de l'HAP_M, une légère diminution de l'intensité des pics est observée, suggérant que la réaction de modification de l'hydroxyapatite par l'APTS n'induit pas de changement majeur dans la structure cristalline de l'hydroxyapatite [45].
- ✧ En revanche, dans le cas du composite, les pics apparaissent plus larges et moins intenses par rapport à ceux de l'hydroxyapatite pure, traduisant une diminution de la cristallinité. Cette baisse peut être attribuée à l'incorporation de la poudre d'écorce

d'orange, un composant majoritairement amorphe, qui perturbe l'organisation cristalline de l'hydroxyapatite [46].

III.2.3. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

a) Principe de la méthode

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique puissante permettant d'explorer les vibrations moléculaires afin d'identifier les groupes fonctionnels présents à la surface d'un matériau. Elle repose sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge (du nombre d'onde compris entre $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) et les liaisons chimiques d'un composé, ce qui induit des vibrations caractéristiques propres à chaque liaison [47].



Figure III.6. Spectroscopie infrarouge.

b) Préparation des échantillons

Pour l'analyse infrarouge, les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles en mélangeant environ 0.002 g de matériau avec 0.080 g de bromure de potassium (KBr), ce dernier étant transparent dans la région infrarouge et utilisé comme matrice. Le KBr a été séché. Le mélange a été finement broyé dans un mortier afin d'obtenir une poudre homogène, puis compressé pendant 1 min à une pression de 60 kN à l'aide d'une presse hydraulique pour former une pastille compacte et translucide.

Les pastilles obtenues ont ensuite été analysées par spectroscopie infrarouge. Ces analyses IR ont été réalisées au sein du Département de Génie des Procédés, Faculté Technologie, Université Abderrahmane Mira Bejaïa.

c) Résultats et discussions

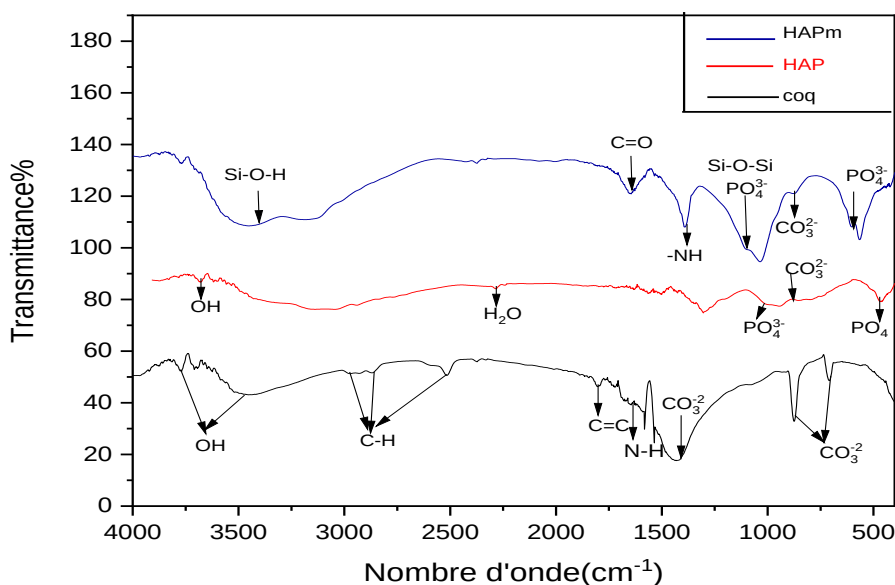


Figure III.7. Spectre IR de la coquille d'oeufs et de l'hydroxyapatite synthétisé et modifié.

Le spectre IR (**Figure III.7**) de la poudre de coquille d'œuf révèle plusieurs bandes caractéristiques des carbonates. Les bandes situées autour de 713 cm^{-1} , 874 cm^{-1} , 1077 et 1403 cm^{-1} , correspondent aux modes de vibration de l'ion carbonate (CO_3^{2-}), constituant principal du carbonate de calcium. La bande à 1644 cm^{-1} pourrait correspondre à une vibration N-H, suggérant la présence de traces de matière organique. La bande observée à 1805 cm^{-1} est attribuée à une vibration C=C (liaison double). Les bandes à 2514 cm^{-1} , 2867 cm^{-1} et 2978 cm^{-1} sont liées aux vibrations d'élongation des groupes méthyles ($-\text{CH}_3$) confirmant encore la présence de composés organiques. Enfin, les bandes observées à 3431 cm^{-1} et 3777 cm^{-1} peuvent être associées aux vibrations O-H, indiquant la présence d'eau adsorbée ou de groupements hydroxyles à la surface [48].

Les spectres des apatites préparées (HAP et HAP_M) présentent presque des bandes similaires, témoignant de la présence des groupements caractéristiques de l'apatite.

Les bandes situées entre $1058 - 1100\text{ cm}^{-1}$ ainsi qu'entre $571 - 601\text{ cm}^{-1}$ sont respectivement attribuées aux modes ν_4 et ν_3 du groupement phosphate (PO_4^{3-}) de l'apatite, tandis que la bande observée à 480 cm^{-1} correspond au mode ν_2 PO_4 . Les bandes à 1650 et 3400 cm^{-1} sont généralement associées aux vibrations de valence des molécules d'eau présentes à la surface du matériau.

On observe également une bande d'absorption à 3750 cm^{-1} correspondant aux groupements hydroxyde (OH) de l'hydroxyapatite. Une faible bande à 880 cm^{-1} est également observée et correspond au mode $\nu_3\text{ CO}_3^{2-}$, indiquant la présence de des groupements carbonates substitués dans le réseau apatite [49].

Dans le cas de la poudre HAP_M , des bandes supplémentaires apparaissent, traduisant une modification de surface.

Une bande située autour de 1380 cm^{-1} est attribuée aux vibrations N–H, indiquant la présence de groupements amine issus du greffage de l'APTES. Par ailleurs, une large bande entre 1100 et 1406 cm^{-1} est observée, caractéristique des vibrations Si–O–Si, indiquant de la formation de liaisons siloxanes, et confirmant l'ancrage de l'APTES à la surface de l'hydroxyapatite. La bande à 1644 cm^{-1} peut être liée à la vibration d'élongation C=O ou à la déformation de l'eau liée à la surface du matériau. Enfin la bande à 3404 cm^{-1} est attribuée aux vibrations Si–O–H, suggérant la présence de groupes silanols en surface [45].

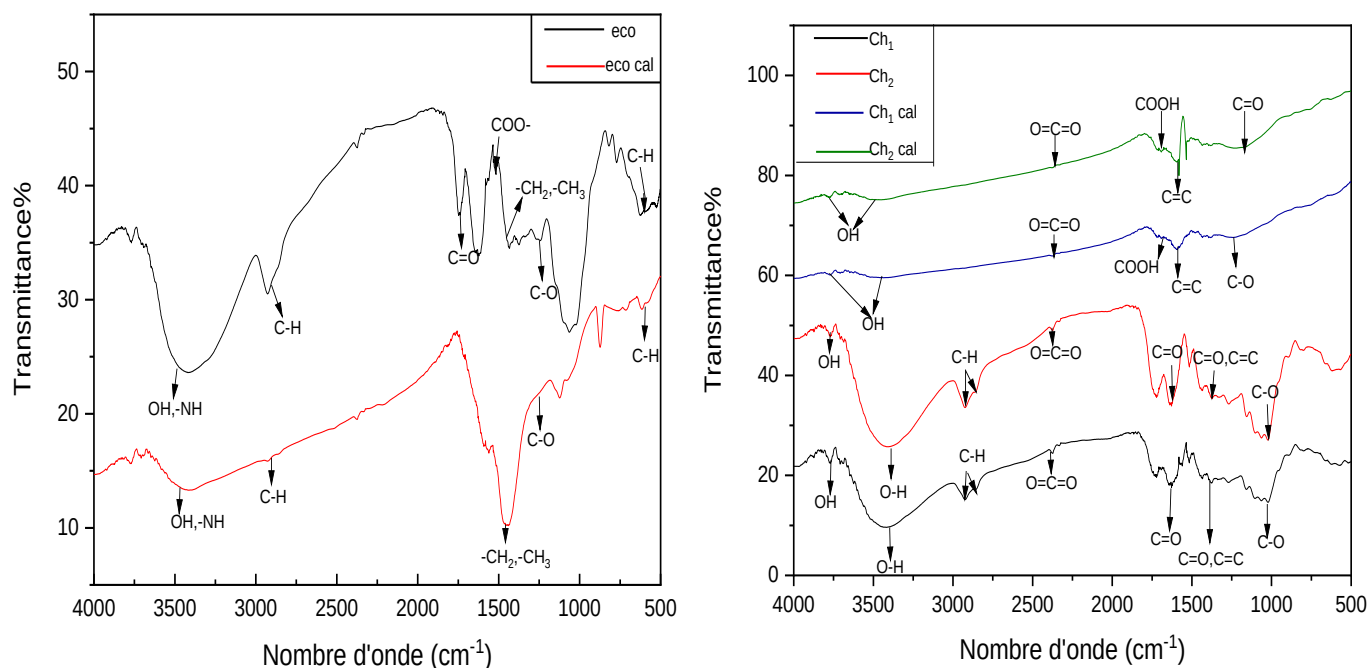


Figure III.8. Spectre IR des matériaux issus d'écorces d'orange activés chimiquement et thermiquement.

La **figure III.8** présenté ci-dessous présente les spectres IR des adsorbants préparés à partir de l'écorce d'orange avant et après activation chimique et thermique. Le spectre IR des écorces brut met en évidence la présence de plusieurs bandes caractéristiques des fonctions chimiques portées par les constituants de la biomasse à savoir :

- ✧ Une large bande autour de 3472 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation dues aux liaisons hydrogène impliquées dans les groupes hydroxyles (-OH) des fonctions alcool, eau, phénol et acide carboxylique, ainsi qu'à l'élongation des groupes amine (N-H). Ces fonctions sont caractéristiques des composants de la cellulose et des protéines de la paroi cellulaire des biomasses.
- ✧ Le pic situé à 2910 cm^{-1} est attribué à l'élongation asymétrique des liaisons C-H aliphatiques présentes dans la cellulose, tandis que le pic à 1740 cm^{-1} correspond à l'élongation des liaisons carbonyle (C=O) des groupes carboxyliques (-COOH).
- ✧ Le pic observé à 1516 cm^{-1} est associé à l'élongation asymétrique des groupes carboxylates (-COO^-), et celui à 1450 cm^{-1} est lié à la présence des chaînes aliphatiques (-CH_2 , -CH_3) et de groupe méthoxy (O-CH_3) [50].
- ✧ Le pic vers 1250 cm^{-1} est lié à l'élongation de la liaison C-O et à la déformation de la liaison O-H des groupes carboxyliques. Enfin, la bande à 600 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-H aromatiques [50].

Sur le spectre infrarouge de la poudre d'écorce après calcination, on observe la disparition et la diminution de l'intensité de plusieurs bandes caractéristiques, témoignant de modifications chimiques induites par le traitement thermique. Ces modifications sont les suivantes :

- ✧ Disparition de la bande 1740 cm^{-1} observée précédemment dans la poudre d'écorce avant calcination, car ces groupes carboxyliques se dégradent progressivement avec l'augmentation de la température lors de l'activation thermique [51].
- ✧ Une diminution marquée de la bande autour de 3472 cm^{-1} après calcination à 500°C , ce qui reflète la disparition progressive des groupes hydroxyles (-OH) liés à l'eau adsorbée, aux alcools, aux phénols, et aux acides carboxyliques. Cette perte est due à la déshydratation thermique et à la décomposition des composés organiques hydrophiles présents naturellement dans le matériau (cellulose, l'hémicellulose, pectines).
- ✧ De même, la réduction de l'intensité de la bande à environ 1250 cm^{-1} indique la dégradation thermique des groupes C-O présents dans les esters, éthers ou groupes méthoxy (-OCH_3).

Ces fonctions sont fréquemment associées à la lignine et aux hétérosides présents dans les biomasses végétales.

Le spectre infrarouge des deux charbons activés, CH₁ et CH₂, montre des bandes caractéristiques révélant la présence de groupes fonctionnels importants.

La large bande observée autour de 3444 cm⁻¹ est attribuée aux groupes hydroxyles (–OH), liés à l’eau adsorbée ou à des fonctions phénoliques.

Les pics à 2850 et 2920 cm⁻¹ traduisent la présence de liaisons C–H, typiques de structures hydrocarbonées résiduelles. Le pic intense à 1120 cm⁻¹ correspond aux groupes carboxyliques (C–O), dont l’intensité est renforcée par l’activation au H₂SO₄. Ces résultats confirment que les deux charbons ont été modifiés chimiquement, avec l’introduction de groupes polaires favorables à l’adsorption [41].

Après le traitement thermique, les deux charbons (CH₁ cal et CH₂ cal), montrent une diminution des pics dans le spectre FTIR. Le pic large à 3444 cm⁻¹ (groupes –OH) devient plus faible → ça veut dire que l’eau et les groupes hydroxyles ont disparu [52].

Les pics à 2850 et 2920 cm⁻¹ (groupes C–H) diminuent aussi → donc les chaînes organiques ont été détruites par la chaleur. Le pic à 1120 cm⁻¹ (groupes C–O, comme les acides) devient moins intense → ça montre que les fonctions acides ont été réduites [53].

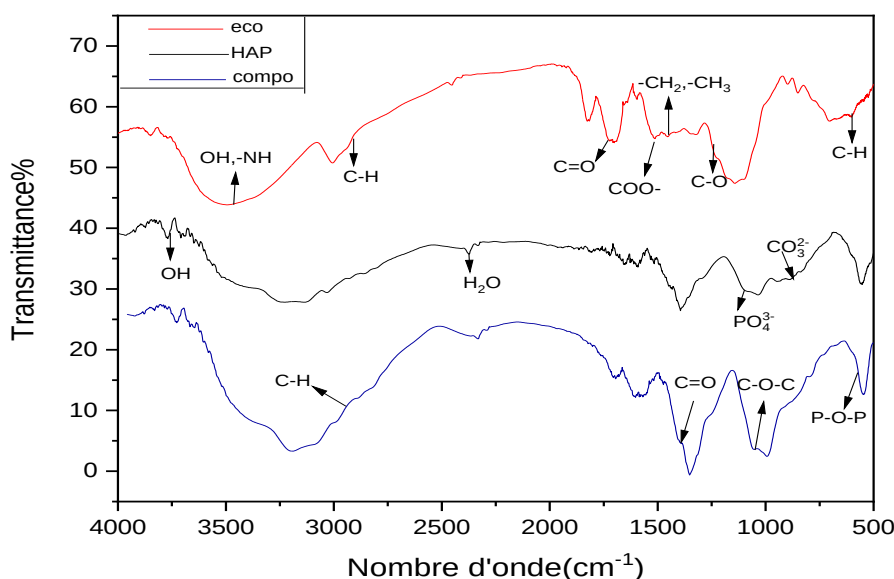


Figure III.9. Spectre IR des écorces d’orange, de HAP et du composite

Le spectre IR (**Figure III.9**) du composite préparé à partir de l'hydroxyapatite et de la poudre d'écorce d'orange montre la présence de bandes caractéristiques des deux matériaux. La bande à 565 cm^{-1} confirme la présence du groupement P–O–P propre à l'hydroxyapatite. Les bandes à 1051 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , et 2939 cm^{-1} indiquent la présence de composés organiques provenant de l'écorce, notamment des liaisons C–O–C, C=O et C–H. Ces résultats confirment l'intégration des deux phases dans le composite, avec une légère baisse de cristallinité possible due à l'introduction de la matrice amorphe de l'écorce.

III.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

a) Principe de la méthode

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique thermique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. L'échantillon est soumis à un programme de chauffage contrôlé dans une atmosphère définie (air, azote, argon, etc.). Certaines transformations physico-chimiques entraînent une perte ou un gain de masse.

b) Préparation de l'échantillon

Une masse précise de l'échantillon est placée dans une microbalance capable de résister à des hautes températures.

L'échantillon est chauffé à une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le système enregistre en continu la masse en fonction de la température [54]. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique de type LINSEIS STA PT 1600. Au sein du Département de Génie des Procédés de la Faculté de Technologie, Université Abderrahmane Mira Bejaïa.



Figure III.10. Analyseur thermogravimétrique

Résultats et discussions

Les résultats de l'analyse thermique (ATG et DSC) des matériaux préparés sont représentés sur les figures (III. 11-12) .

L'examen des courbes de perte de masse en fonction de la température met en évidence deux pertes de masse pour l'ensemble des matériaux étudiés.

La première perte de masse, relativement faible est observée dans la plage de température comprise entre 25°C et 150°C . elle est estimée à 8,65 % pour la poudre d'écorce d'orange brute, à environ 7,73 % pour l'échantillon (Ch_1) et à 10,25 % pour l'échantillon (Ch_2). Cette perte est attribuée au départ de l'eau libre et de l'humidité. Elle s'accompagne d'un pic

endothermique sur les courbes de DSC, traduisant l'absorption d'énergie nécessaire à l'évaporation de l'eau. La deuxième perte de masse beaucoup plus importante survient entre 150°C à 700 °C. Elle atteint 74% pour les écorces brutes, 82.12% pour Ch₁ et 84.5% pour Ch₂. Elle est due à la dégradation thermique des composants organiques majeurs de la biomasse, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ces composés se décomposent en libérant des gaz volatils, entraînant une réduction notable de la masse [55].

Concernant les matériaux d'origine minérale à savoir la coquille d'œuf et l'hydroxyapatite, l'analyse thermique révèle aussi deux pertes de masse. La première, observée dans la plage de température comprise entre 25-200°C, correspond à l'élimination de l'humidité. Elle est de l'ordre de 0.6% pour HAP et 0.3% pour la coquille. La seconde perte de masse, plus significative se manifeste dans l'intervalle 200°C- 900°C. Elle est de l'ordre de 6% pour la coquille et de 4% pour l'hydroxyapatite et elle est associée à la décomposition thermique des carbonates de calcium présentes dans la coquille et dans l'hydroxyapatite. Cette décomposition se fait selon cette réaction [56] :

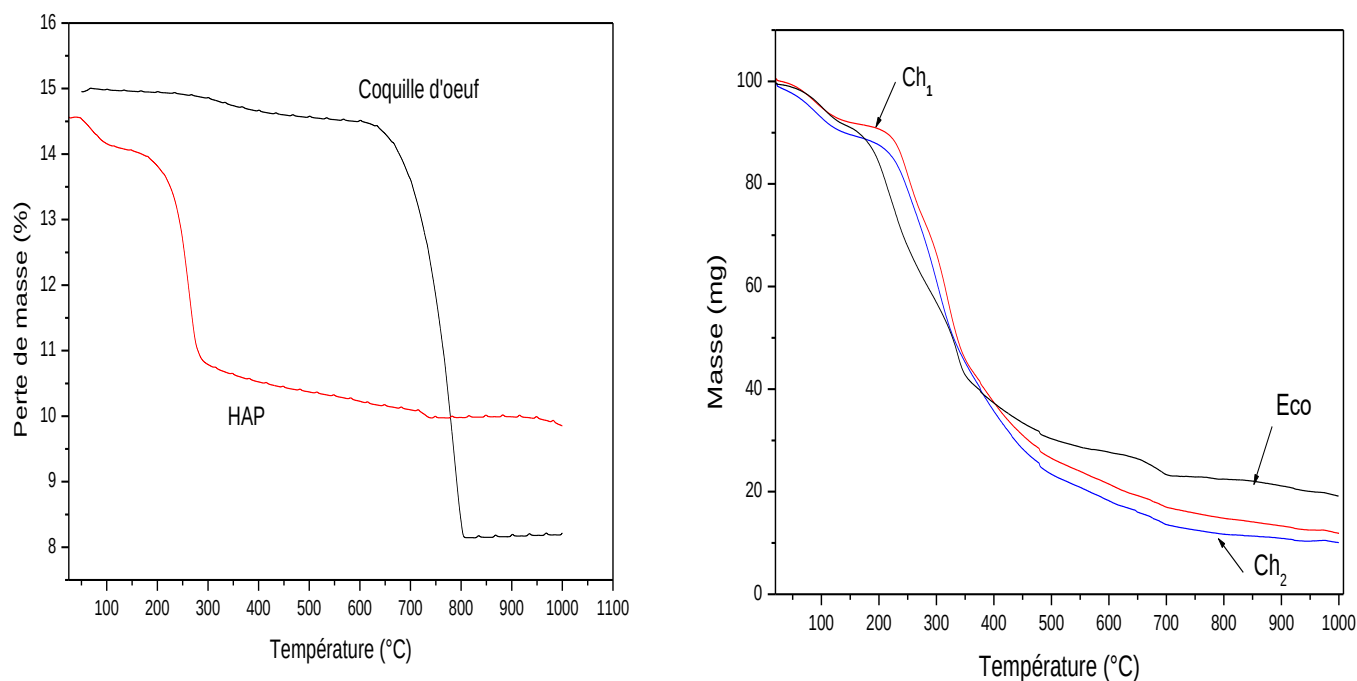


Figure III.11. Analyse thermogravimétrique (ATG) des matériaux préparés.

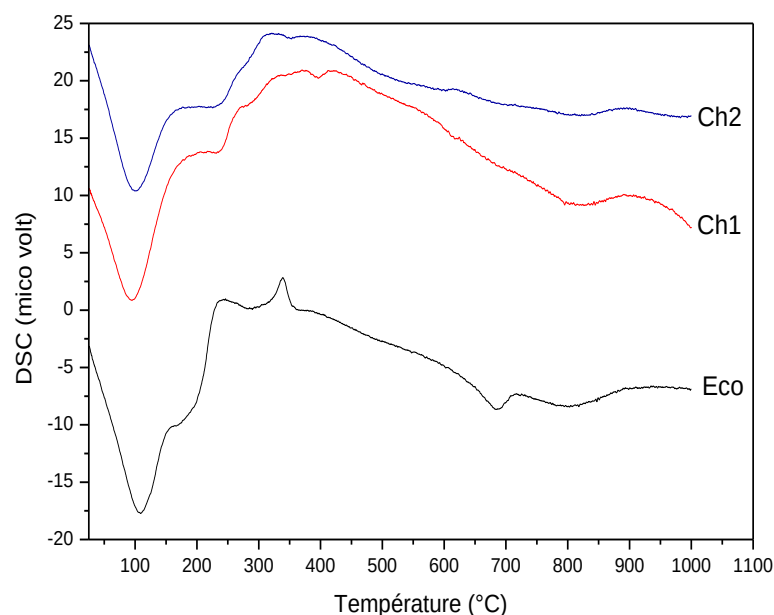


Figure III.12. Courbe DSC de la poudre d'écorce d'orange et des charbons actifs préparés.

III.3. Le points isoélectrique (point de charge nulle, pH_{PZC})

Le point de charge nulle (pH_{PZC}) est un paramètre essentiel pour comprendre les interactions électrostatiques entre un matériau adsorbant et les polluants présents en solution. Il représente le pH auquel la surface de l'adsorbant ne porte aucune charge nette c'est-à-dire la charge de la surface est nulle. La surface est positive lorsque le pH est inférieur au pH_{PZC} , et devient négative lorsque le pH est supérieur à ce dernier [57].

a) Mode opératoire

La détermination expérimentale du pH_{PZC} consiste à préparer une série de béchers contenant chacun 20 ml d'une solution de NaCl à 0.1 mol/L, recouverts de para-film pour éviter toute contamination. Le $\text{pH}_{\text{initial}}$ de chaque solution est ajusté à des valeurs de pH comprises entre 2 à 12 par l'ajout d'une solution de NaOH ou de (HCl) (0.1 mol/L). Une fois les pH sont ajustés, on ajoute 0.1g du matériau dont on veut déterminer le pH_{PZC} . Les suspensions sont laissées sous agitation pendant 24h puis le pH_{final} de chaque suspension est mesuré. Le pH_{PZC} est déterminé graphiquement en traçant pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. L'intersection de la courbe obtenue avec la bissectrice donne le point de charge zéro.

b) Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.13 et le tableau III.2.

Tableau III.3. Les points isoélectriques des matériaux préparés.

Matériaux	Eco	HAP	Comp	HAP _M	Ch ₂ cal
pH _{pzc}	4,47	7,843	6,92	7,84	3,42

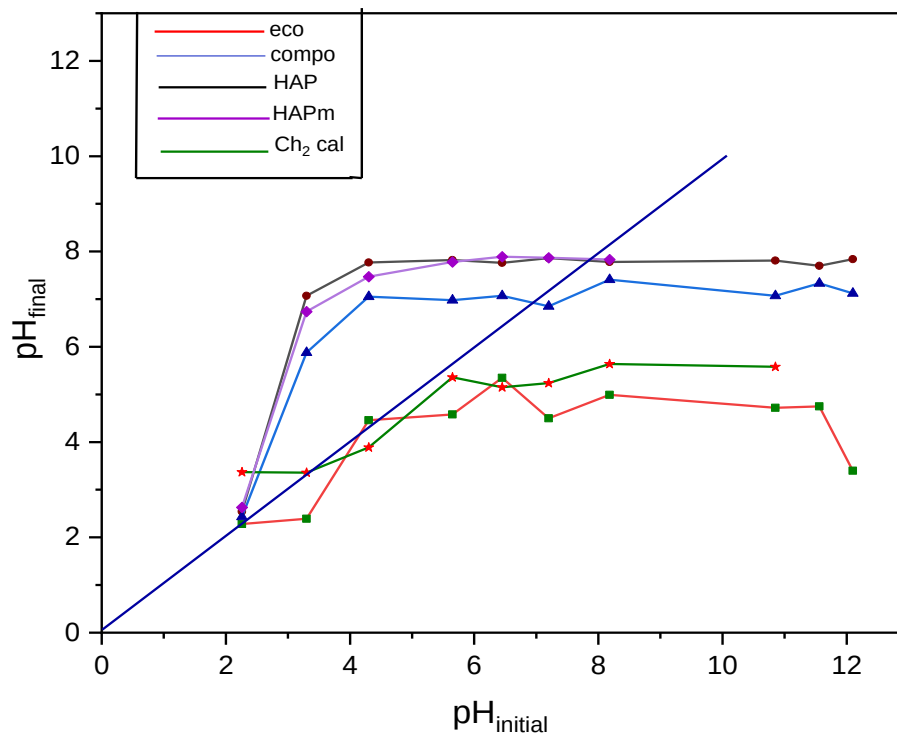


Figure.III.13 : Le pH du point de charge nulle des matériaux utilisés.

Ces valeurs permettent d'avoir une meilleure compréhension de la nature de la charge de surface du matériau en fonction du pH de la solution. En effet, lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC}, la surface de l'adsorbant est chargée positivement favorisant l'interaction avec des espèces ioniques. Alors que lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC}, la surface devient chargée négativement, ce qui favorise l'adsorption de cations.

Chapitre IV : Adsorption de la Tartrazine sur les matériaux élaborés

Ce chapitre est consacré à l'étude du processus d'adsorption de la tartrazine sur les adsorbants préparés. Nous y décrivons tout d'abord le mode opératoire de l'adsorption en système discontinu (batch), en mettant en évidence l'influence de certains paramètres opératoires tels que le pH, la concentration de la suspension, la concentration initiale en tartrazine ainsi que la température de la solution sur l'efficacité d'adsorption. Ensuite, une étude approfondie de la cinétique, des isothermes d'adsorption, ainsi que des paramètres thermodynamiques est menée pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu dans le processus d'adsorption.

Enfin, une approche combinée, alliant la dégradation biologique à l'adsorption est explorée dans une dernière partie. Cette approche vise à évaluer le potentiel synergique de ces deux techniques pour une élimination plus efficace de la tartrazine.

IV.1. Matériels et méthodes

IV.1.1. Préparation de la solution mère de la tartrazine

Une solution mère de tartrazine a été préparée à une concentration de 100mg/L. Pour cela, 0,1g de Tartrazine ont été pesés, puis dissous dans un volume de 1 L d'eau distillée. La solution obtenue a été homogénéisée par agitation afin d'assurer une dissolution complète.

Le tableau IV.1 ci-dessous, présente quelques caractéristiques physico-chimiques de la tartrazine.

Tableau.IV.1. Propriétés physico-chimiques de la tartrazine [15].

Nom IUPAC	Sel trisodique de 4,5-dihydro-5-oxo-1-(4-sulfophenyl) - 4-(4-sulfophenyl-azo) -1H-pyrazole-3-acide carboxylique.
Formule brute	C ₁₆ H ₁₂ Na ₄ O ₉ S ₂
λ_{max} (nm)	427
Masse molaire (g/mol)	534.37
pKa	pKa ₁ =1,8 ; pKa ₂ = 5 ; pKa ₃ =10,8
Solubilité (g.L⁻¹) à 20°C	150

Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, une série de solutions de concentrations bien déterminées a été préparée par dilutions successives de la solution mère. Les absorbances correspondantes ont été mesurées au moyen d'un spectrophotomètre UV-visible de type Analytikjena SPECORD 210 à la longueur d'onde maximale d'absorption $\lambda_{\max} = 427 \text{ nm}$.

La droite d'étalonnage ainsi établie est représentée sur la figure IV.1.

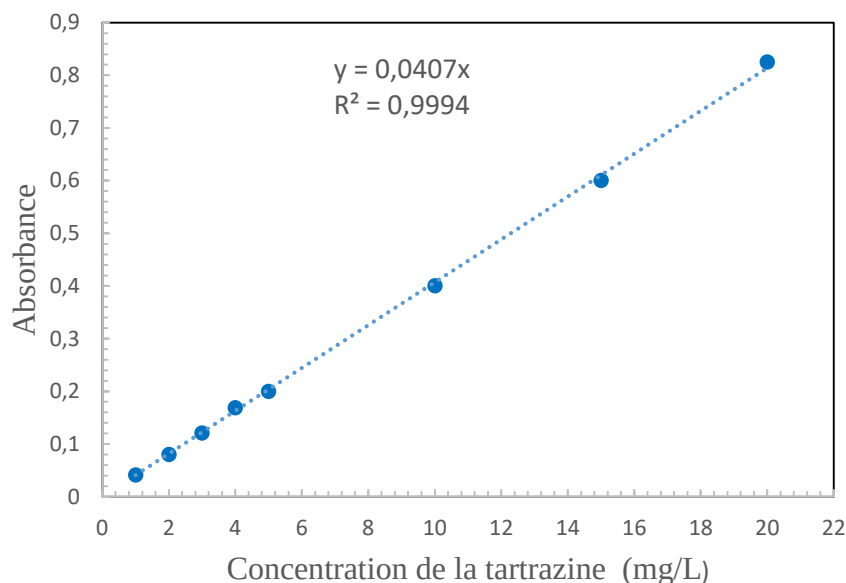


Figure.IV.1. Courbe d'étalonnage de la tartrazine.

IV.1.2. Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption en système batch (figure IV.1.) ont été réalisés dans des erlenmeyers de 500 ml fermés et agités. Une masse connue d'adsorbant a été introduite dans un volume de 250 ml d'une solution de tartrazine de concentration connue. La suspension obtenue a été maintenue sous agitation magnétique à l'aide d'un barreau aimanté à une vitesse de 250 tr/min, et à la température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Des échantillons du mélange réactionnel ont été prélevés à intervalles de temps réguliers afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle en tartrazine au cours du temps. Les échantillons prélevés ont été filtrés, puis analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les concentrations résiduelles ont été déterminées en utilisant la courbe d'étalonnage établie précédemment ainsi que la loi de Beer Lambert donnée par cette équation :

$$A = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (IV.1)$$

Avec :

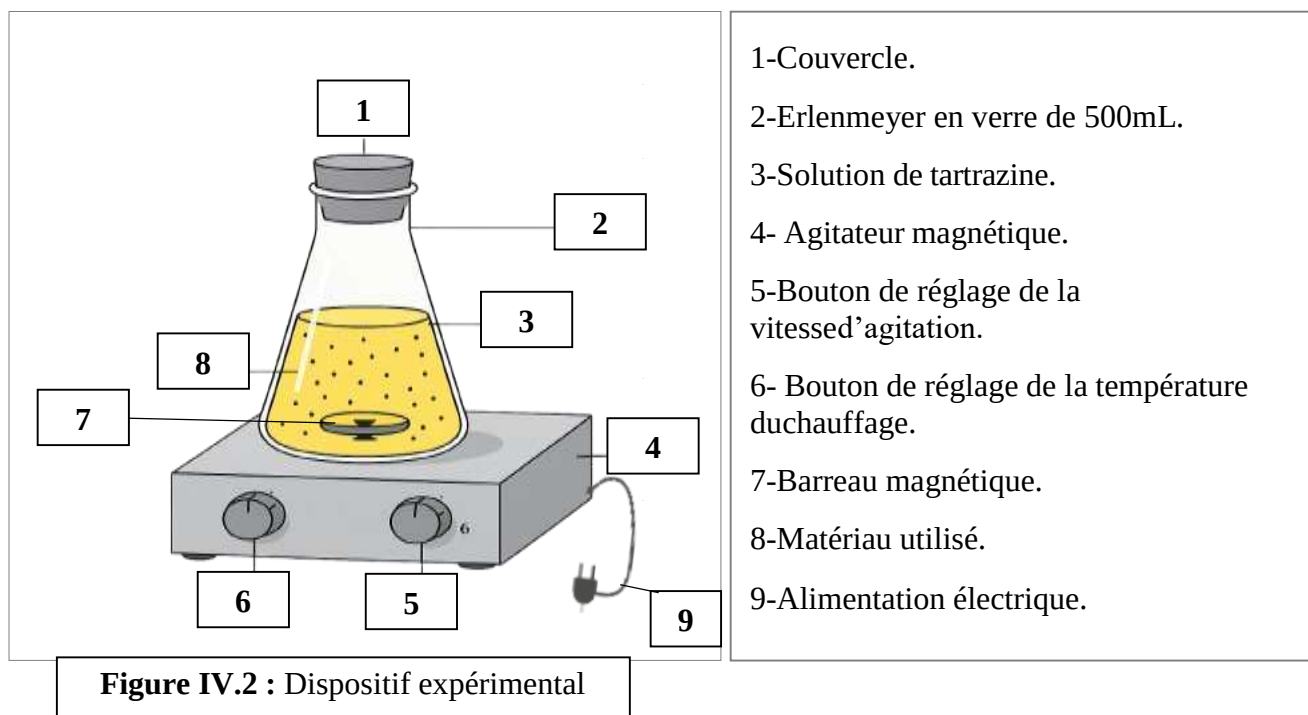
I_0 : Intensité de la radiation incidente ;

I_t : Intensité de la radiation transmise après absorption ;

ϵ : Coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) ;

C : Concentration de l'élément à doser (mol/L) ;

L : Longueur du trajet dans la flamme contenant l'élément à doser (cm).



La quantité de la tartrazine adsorbée q_t et le taux d'adsorption sont calculés selon les formules suivantes :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (IV.2)$$

$$Y(\%) = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{C_0} * 100 \quad (IV.3)$$

Avec :

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g);

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g);

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg/L) ;

C_t : Concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg/L).

IV.2. Comparaison du rendement d'adsorption des matériaux préparés

Afin d'évaluer les performances des adsorbants préparés (Eco, HAP et Com), une étude comparative de leur rendement d'adsorption a été réalisée à deux valeurs de pH : 3 et 9. Chaque matériau a été mis en contact avec une solution de tartrazine de concentration initiale de 100 mg/L, dans des conditions opératoires similaires à savoir température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$), agitation ($W = 250 \text{ tr/min}$) et concentration en adsorbant ($[Susp]$) de 1g/L afin d'assurer une comparaison fiable et significative des capacités d'adsorption des matériaux utilisés. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.3.

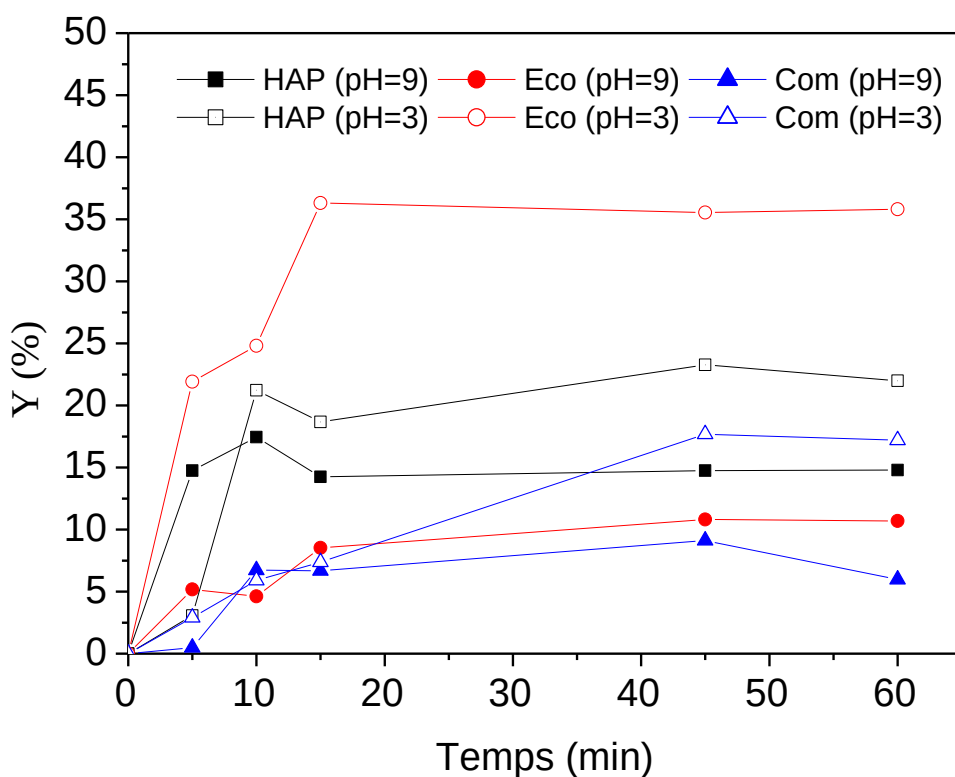


Figure IV.3. Évolution du taux d'adsorption de la tartrazine en fonction du temps pour les matériaux préparés à deux valeurs de pH (3 et 9).

Les résultats obtenus révèlent que l'écorce brute se distingue par une adsorption rapide, atteignant 36,23 % à pH=3 et 10,78 % à pH=9 dès les premières minutes de contact. Ce résultat reflète qu'une forte affinité de l'écorce avec la tartrazine en milieu acide, suggérant une dépendance marquée de l'efficacité d'adsorption au pH de la solution.

En comparaison, l'hydroxyapatite, montre des rendements d'adsorption de 14,94 % à pH = 9 et 22,10 % à pH= 3, indiquant une sensibilité au pH moins prononcée, mais un rendement moins performant que l'écorce à pH acide.

Quant au composite, celui-ci présente une adsorption plus lente et des rendement plus faibles, atteignant 5,91 % à pH=9 et 16.45 % à pH= 3. Ce comportement suggère que le composite élaborer n'apporte pas d'amélioration significative par rapport à l'écorce brute.

Pour cette raison, et afin d'améliorer les capacités d'adsorption des matériaux étudiés, nous avons choisi, pour la suite de ce travail, de greffer l'APTS sur l'hydroxyapatite et d'activer les écorces d'orange. Ces modifications visent à optimiser les interactions entre les adsorbants et la tartrazine, en augmentant l'affinité de ces matériaux vis-vis de la tartrazine. Les écorces d'orange activées, par voie chimique et thermique, ont été testés pour l'adsorption de la tartrazine, dans le but de sélectionner le matériau le plus performant pour la suite de l'étude. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

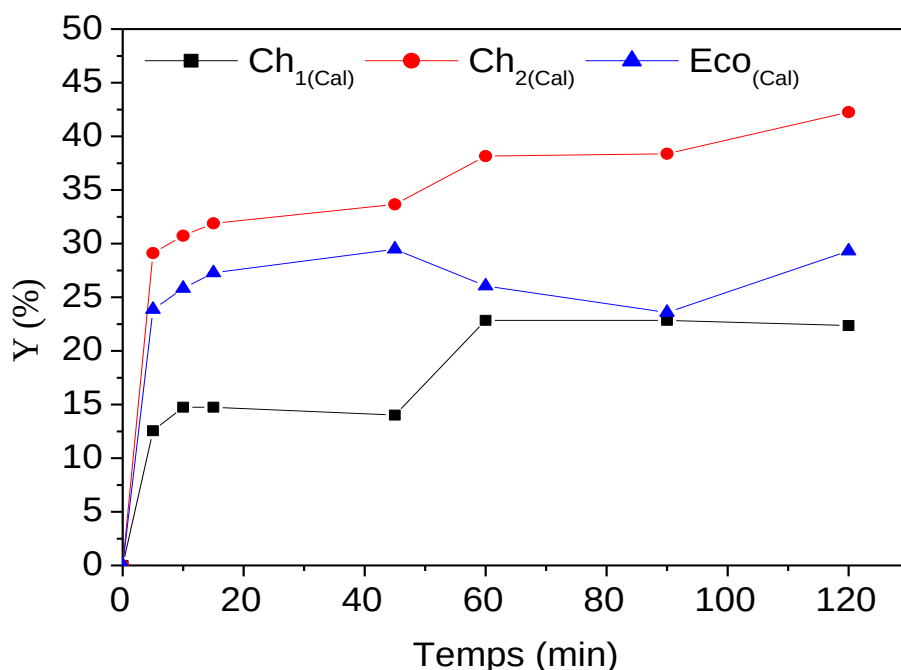


Figure IV.4. Évolution du taux d'adsorption de la tartrazine en fonction du temps sur les différents charbons actifs préparés.

Les résultats obtenus montrent que Ch₂(cal) présente le meilleur rendement d'adsorption, atteignant (43% à 120 minutes). Cette performance est due à l'activation chimique forte et le

traitement thermique, qui améliorent significativement la porosité et la surface active du matériau. En revanche, Ch_{1(cal)}, activé avec une plus faible quantité d'acide, présente un rendement autour de (22 %), indiquant que l'activation partielle est moins efficace, suggérant ainsi que la faible activation chimique ne suffit pas à créer une surface hautement adsorbant.

L'évolution du rendement d'adsorption de la tartrazine par l'écorce calcinée montre une variation instable. Après une légère augmentation initiale (29 % à 5 min), le rendement diminue à (22 % à 10) minutes, puis remonte à (30 % à 15 minutes). Par la suite, une baisse progressive est observée, stabilisant autour de (25–27 %) à partir de 45 minutes. C'est ce qui peut être liée à une surface active moins homogène et à une structure poreuse moins développée que celle des charbons activés [57].

De ce fait, pour la suite de ce travail, nous avons sélectionné Ch_{2(cal)} et l'hydroxyapatite modifiée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane.

IV.3. Effet des conditions opératoires sur le taux d'adsorption des deux matériaux sélectionnés

IV.3.1. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur l'adsorption est une étape très importante. Il correspond à la durée pendant laquelle le polluant est en interaction avec le matériau adsorbant. L'étude de l'effet ce paramètre permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre.

D'après l'évolution des courbes (Figure IV.5), nous remarquons que l'hydroxyapatite modifiée présente une meilleure capacité d'adsorption par rapport au charbon actif, ce qui reflète une interaction plus favorable entre le colorant et les groupes fonctionnels présents à la surface de l'hydroxyapatite. Nous constatons aussi que l'adsorption se déroule en deux étapes distinctes :

La première étape est marquée par une montée rapide du rendement durant les cinq premières minutes, atteignant environ 70%. Cette cinétique rapide peut être liée à la présence de nombreux sites actifs en surface.

La deuxième étape lente, à partir de la 5^{ème} minute, le rendement se stabilise à une valeur de 76 % traduisant un ralentissement du phénomène d'adsorption. Cette phase peut s'expliquer par une saturation progressive des sites de surface.

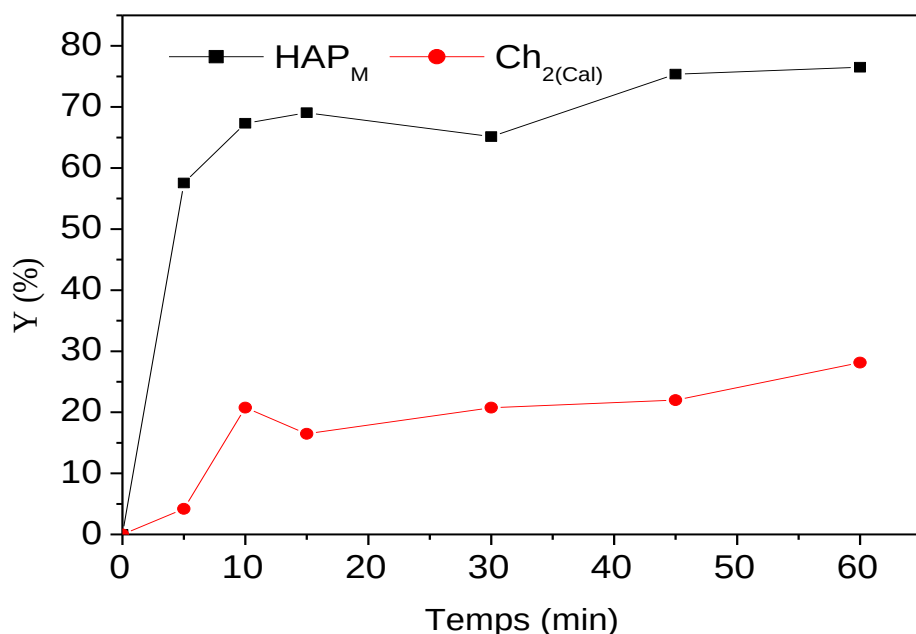


Figure IV.5. Évolution du taux d'adsorption en fonction du temps de contact

[Tart] = 40 mg/L, [Susp] = 0.6g/250mL et pH = 3.

En comparaison, le charbon actif présente une adsorption rapide au début, atteignant (21 % à 10 minutes). Le rendement augmente par la suite légèrement pour atteindre une valeur de (28 % à 60 min). Ces résultats indiquent une affinité plus faible entre le colorant et le charbon actif, ainsi qu'un mécanisme d'adsorption moins stable et moins efficace que celui observé avec HAP_M [58]. De ce fait on peut dire qu'un temps d'équilibre est atteint au bout de 30 min pour les deux adsorbants.

IV. 3.2. Effet du pH

Le pH de la solution est l'un des paramètres les plus influents dans le processus d'adsorption. Il agit à la fois sur l'état de surface de l'adsorbant et sur la forme ionique de l'adsorbat. En effet, selon le pH, la surface de l'adsorbant peut devenir chargée positivement ou négativement, ce qui influence l'interaction électrostatique avec les molécules de tartrazine.

Cette dernière, étant un colorant azoïque anionique, présente une sensibilité particulière aux variations de pH. À cet effet, l'impact du pH de la solution a été évalué dans une gamme de pH

allant de (2 à 11), avec une concentration initiale en tartrazine de 40 mg/L, une masse d'adsorbant de 0.6g, et un volume de 250 ml.

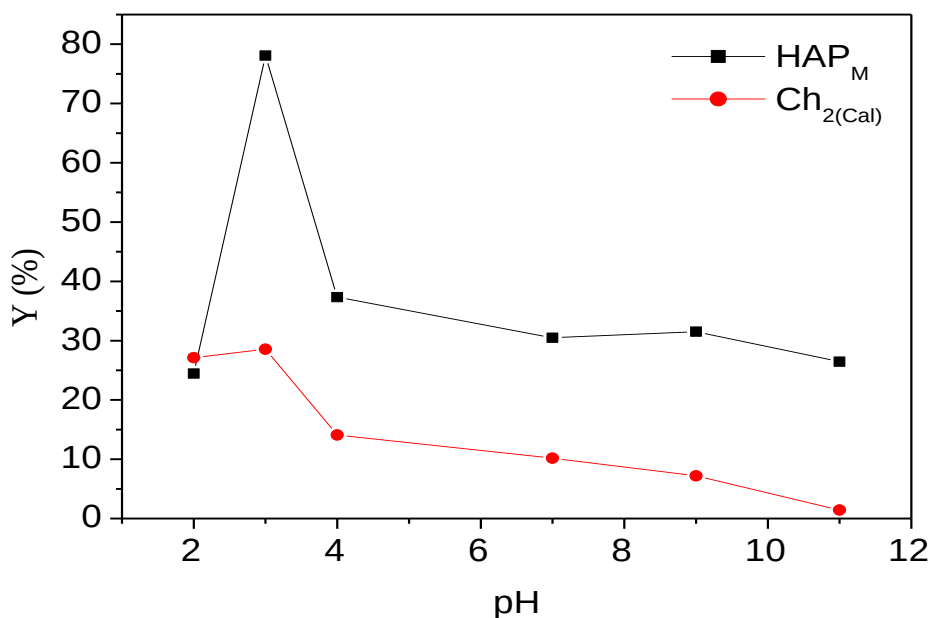


Figure IV.6. Évolution du taux d'adsorption de la tartrazine en fonction du pH de la solution.

Les résultats de la figure IV.6. Montrent que la diminution du pH de la solution entraîne une augmentation du taux d'adsorption de la tartrazine pour les deux matériaux HAP_M et Ch₂(Cal) atteignant un maximum à (pH = 3) avec 76 % pour HAP_M et 28,5 % pour Ch₂.

À pH= 3, la surface de deux matériaux est chargée positivement, ce qui favorise les interactions électrostatiques avec les ions anioniques de la tartrazine. Cela est cohérent avec les valeurs du pH_{pzc} : pH_{pzc} (HAP_M) = 7.84 et pH_{pzc}(Ch₂(Cal)) = 3.42).

Ainsi, à pH < pH_{pzc}, les surfaces des adsorbants portent une charge positive, ce qui renforce l'adsorption de la tartrazine, qui est un colorant anionique. Ce phénomène est lié à la nature chimique de la tartrazine, contenant plusieurs groupements sulfonates qui restent ionisés négativement en solution aqueuse, même à pH acide. Ces charges négatives favorisent leur adsorption sur des surfaces chargées positivement [15].

Au-delà de ce pH optimal, le rendement d'adsorption diminue progressivement, éventuellement en raison de la répulsion électrostatique croissante entre la surface des adsorbants et les anions de tartrazine.

IV.3.3. Effet de la concentration initiale en colorant

Il est connu que la concentration du polluant est un paramètre très influant sur l'adsorption. Une concentration plus élevée peut limiter l'efficacité de décontamination. L'effet de la concentration initiale de la solution de tartrazine sur l'adsorption a été étudié à différentes concentrations initiales (5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, 70 mg/L, 100mg/L).

La figure IV.7, illustre l'évolution du rendement d'adsorption de la tartrazine en fonction de la concentration initiale, pour les deux adsorbants choisis.

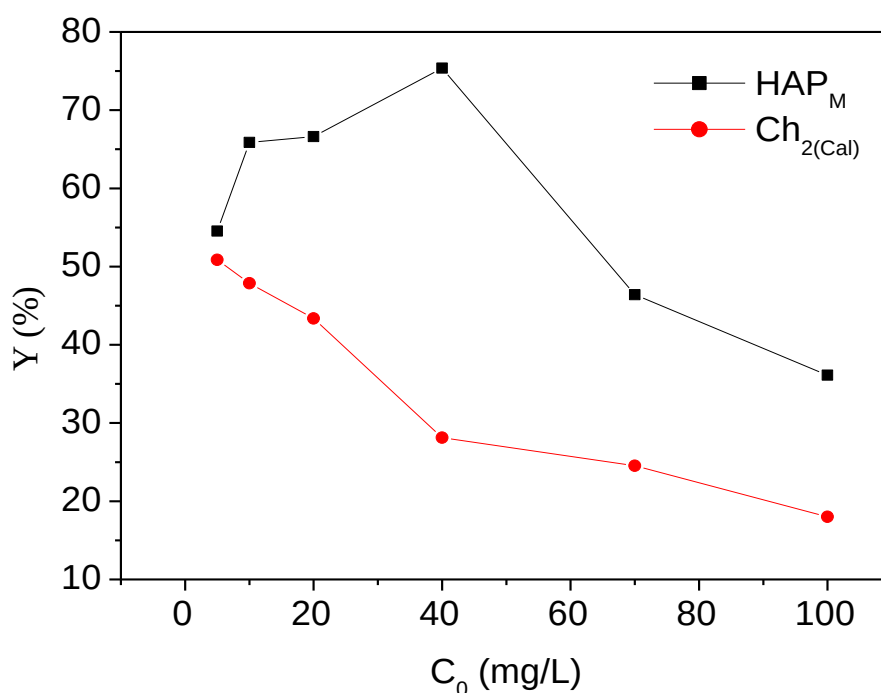


Figure IV.7. Évolution du taux d'adsorption de la tartrazine en fonction de concentration initiale de la solution.

Les résultats révèlent que dans le cas de l'hydroxyapatite modifiée, le taux d'adsorption de la tartrazine augmente avec l'augmentation de la concentration initiale jusqu'à atteindre un maximum de (75% à 40 mg/L). Cette augmentation peut être attribuée à une plus grande disponibilité des molécules de tartrazine dans le milieu, favorisant leur fixation sur les sites actifs de l'adsorbant. Au-delà de cette concentration, le rendement diminue, ce qui suggère une possible saturation des sites d'adsorption ou un équilibre entre adsorption et désorption.

En revanche, pour le matériau $Ch_{2(cal)}$, le rendement d'adsorption diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale en tartrazine. Le rendement passe de (50,85 %

à 5 mg/L) à (18 % à 100 mg/L). Cette baisse peut être due à la saturation rapide des sites actifs du charbon actif [59].

IV.3.4. Effet de la masse de l'adsorbant

Pour étudier l'effet de la masse de l'adsorbant sur le taux d'adsorption de la tartrazine, nous avons varié la masse des deux adsorbant ($\text{Ch}_{2(\text{Cal})}$ et HAP_M) entre 0.5 et 6 g/L et nous avons fixé la concentration de la tartrazine à 40 mg/L et le pH à 3.

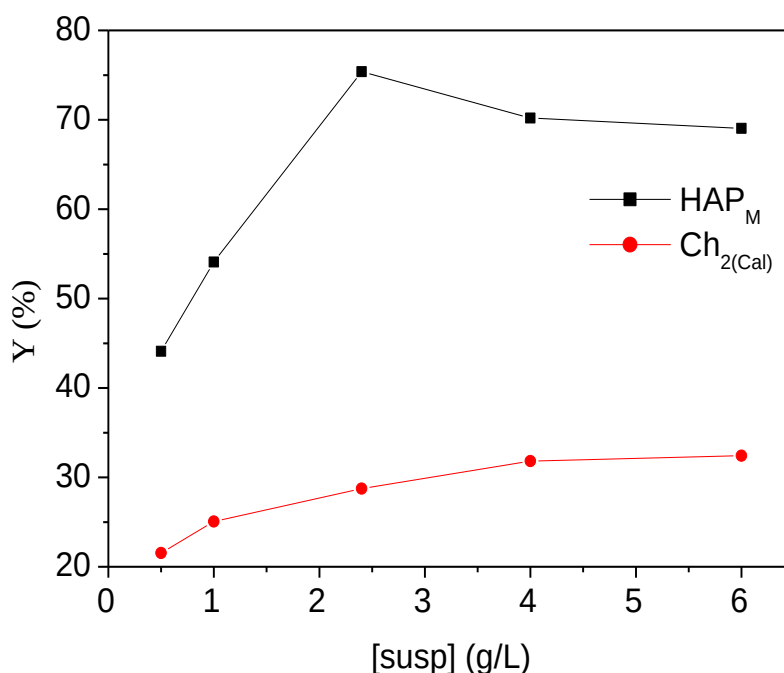


Figure IV.8. Évolution du taux d'adsorption de la tartrazine en fonction de la concentration de la suspension

La figure IV.8. Montre l'évolution du rendement d'adsorption de la tartrazine en fonction du temps pour différentes concentrations de suspension d'hydroxyapatite modifiée (HAP_M).

Les courbes obtenues montrent que, pour l'hydroxyapatite modifiée (HAP_M), le rendement d'adsorption de la tartrazine augmente avec la masse de la suspension atteignant un maximum de 75% pour une concentration de 2,4 g/L. Au-delà cette valeur, une diminution du rendement est observée. Par contre le rendement du matériau $\text{Ch}_{2(\text{Cal})}$, diminue de manière continue avec l'augmentation de la masse de la suspension

Cette baisse pourrait être attribuée à une mauvaise dispersion des particules d'adsorbant dans le milieu, favorisant la formation d'agglomérats et réduisant ainsi la surface totale d'échange entre l'adsorbant et l'adsorbat

IV.3.5. Effet de la température

La température du milieu est un paramètre important dans le procédé d'adsorption, car elle exerce une influence considérable sur le rendement d'élimination. Dans le cadre de ce travail, l'effet de la température a été étudié à trois valeurs à savoir : 21°C, 40 °C et 50°C. les essais sont réalisés à une concentration initiale de 40 mg/L, une masse de 0,6g/250 ml et un volume de 250 ml.

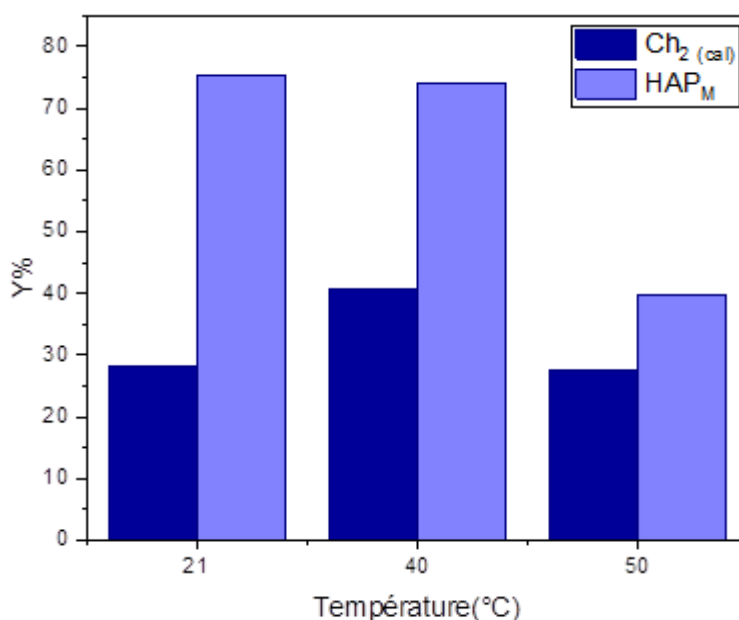


Figure IV.9 : Évolution du taux d'adsorption en fonction de la température de la solution.

La figure IV.9, illustre l'évolution du rendement d'adsorption de la tartrazine en fonction de la température pour les deux adsorbants charbon actif et l'hydroxyapatite modifiée.

Pour l'hydroxyapatite, On remarque que le rendement est élevé atteignant environ 75%, aussi bien à 21°C (température ambiante) qu'à 40°C. Cela suggère que HAP_M peut être utilisée

efficacement sans apport énergétique, ce qui représente un avantage en termes de coût et d'application à grande échelle.

En revanche, le charbon actif montre un comportement différent, son rendement augmente significativement de 28 % à 45 % entre 21°C (température ambiante) et 40°C, indiquant que l'augmentation de la température favorise l'adsorption. Toutefois, à 50°C, les deux matériaux montrent une baisse de rendement d'adsorption.

IV.4. Isothermes d'adsorption

En générale, les isothermes d'adsorption décrivent la manière dont les polluants interagissent avec les matériaux adsorbants. Elles sont essentielles pour comprendre le mécanisme d'adsorption et évaluer la capacité d'adsorption des matériaux utilisés. La représentation de la répartition à l'équilibre des molécules de la tartrazine entre la phase liquide (C_e) et ceux retenus par les matériaux (q_e), conduit aux tracés des isothermes d'adsorption suivants :

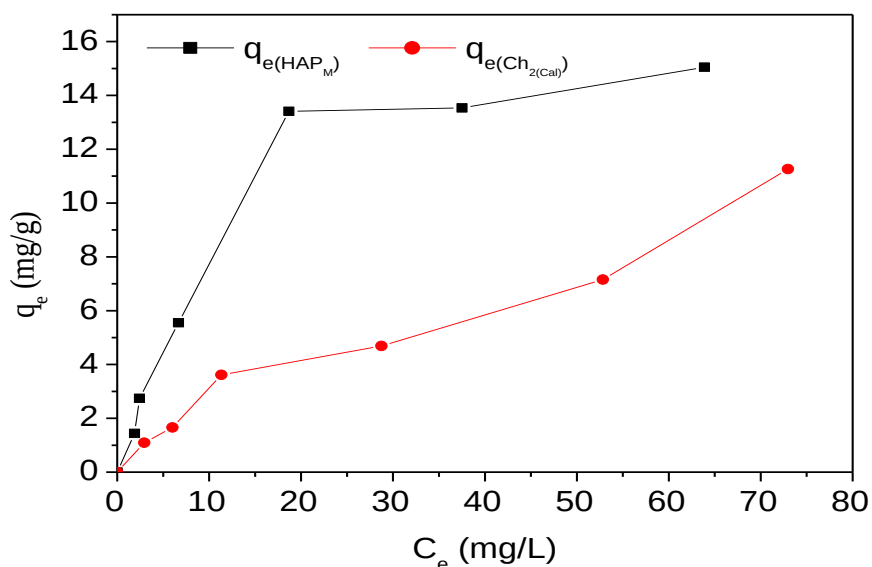


Figure IV.10. Isothermes d'adsorption des deux matériaux ; pH=3, w=250 tr/min, $T=22\pm 2^\circ\text{C}$, [susp]= 2,4 g/L.

Nous remarquons que les deux isothermes obtenues présentent une allure généralement similaire. Elles indiquent que lorsque la concentration initiale en tartrazine augmente, la quantité adsorbée augmente aussi jusqu'à la formation d'un palier, indiquant la saturation de

tous les sites de la surface des supports. Ces isothermes d'adsorption sont de type L [26], qui est associé à une adsorption monomoléculaire.

Dans le cas du charbon $\text{Ch}_{2(\text{Cal})}$, nous observons que la surface disponible semble ne pas être encore entièrement recouverte car la quantité adsorbée continue d'augmenter légèrement avec la concentration à l'équilibre, l'absence d'un vrai palier aux fortes concentrations, indique que ce matériau présente une large distribution de la microporosité.

IV.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

IV.5.1. Modèle de Langmuir

La représentation graphique du modèle linéaire de Langmuir pour l'adsorption de la tartrazine sur l'hydroxyapatite modifiée et le charbon actif, est illustrée par la figure IV.10.

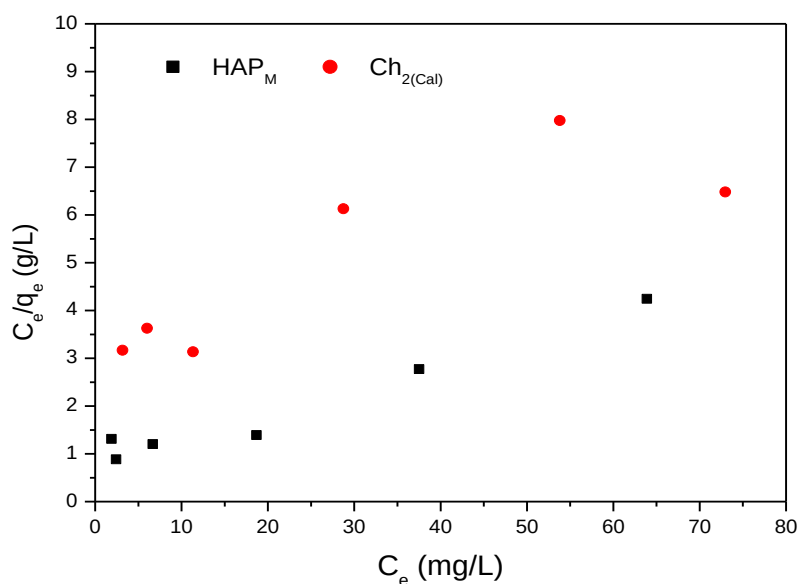


Figure IV.11. Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour les deux adsorbants.

Les paramètres calculés pour ce modèle sont rassemblés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Les paramètres du modèle de Langmuir caractéristiques de l'adsorption de la tartrazine sur les deux adsorbants.

HAP_M		
q_{max} (mg/g)	K_L (1/mg)	R²
19,93	0,061	0,989
Ch₂(Cal)		
16,22	0,018	0,857

D'après les résultats du coefficient de régression présentés dans le tableau, nous constatons que l'adsorption de la tartrazine sur la poudre HAPM suit bien le modèle de Langmuir, avec un coefficient de régression élevé ($R^2 = 0,9789$). Cela indique que l'adsorption s'est produite sur des sites homogènes avec formation d'une monocouche.

En revanche, le charbon actif présente un coefficient de régression plus faible ($R^2 = 0.857$), ce qui suggère que ce matériau ne suit pas le modèle de Langmuir [60].

IV.6.3. Modèle de Freundlich

La représentation graphique du modèle linéaire de Freundlich ($\ln q_e = F(\ln C_e)$) pour l'adsorption de la tartrazine sur l'hydroxyapatite modifiée et le charbon actif, est illustrée par la figure VI.12.

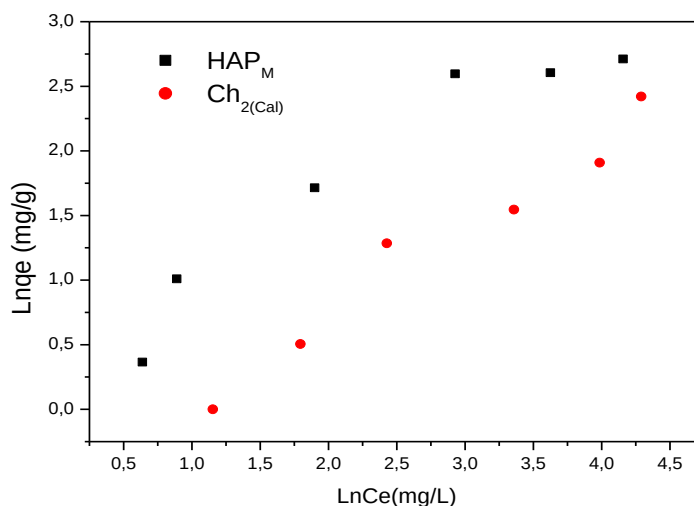


Figure IV.12. Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour les deux adsorbants.

L'analyse des valeurs des coefficients de régression (R^2 (HAP_M) = 0,955 et R^2 (Ch₂(Cal)) = 0,9807), indique que l'adsorption de la tartrazine sur les deux matériaux obéit au modèle de Freundlich. En effet, le coefficient d régression est de ($R^2 = 0.9475$) pour l'hydroxyapatite modifiée, et de ($R^2 = 0.9329$) pour le charbon actif. Ces valeurs indiquent que le modèle décrit correctement le phénomène d'adsorption. Ainsi que l'adsorption sur HAP_M peut suivre à la fois

un mécanisme de type monocouche sur sites homogènes (Langmuir) et une adsorption multicouche sur sites hétérogènes (Freundlich). Cette double compatibilité reflète la complexité et la richesse de la surface de l'hydroxyapatite modifiée.

Tableau V.2. Les paramètres du modèle de Freundlich caractéristiques de l'adsorption de la tartrazine sur les deux matériaux

HAP_M		
1/n	K_F	R²
1,54	1,365	0,955
Ch₂(Cal)		
1,422	0,480	0,980

La comparaison des valeurs de R^2 obtenue pour les deux modèles et les deux matériaux, nous constatons, l'adsorption de la tartrazine sur l'hydroxyapatite est mieux décrite par le modèle de Langmuir, alors que l'adsorption sur le charbon Ch₂(Cal) est mieux représenté par le modèle de Freundlich.

IV.7. Cinétique de l'adsorption

Pour interpréter les résultats expérimentaux nous avons mis en œuvre deux modèles cinétiques.

IV.7.1. Cinétique du premier ordre

Ce modèle a été élaboré en traçant $\ln (q_e - q_t)$ fonction du temps. Les résultats qui en découlent sont illustrés sur la figure IV.13.

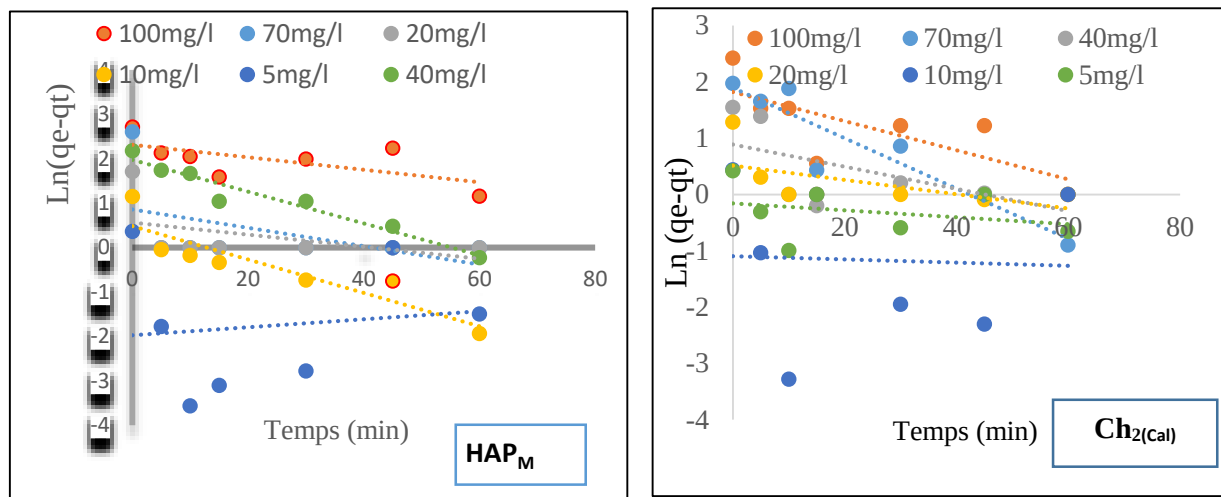


Figure IV.13. Représentation linéaire de la cinétique du premier ordre pour les deux matériaux

D'après l'analyse des courbes cinétiques et les valeurs des coefficients de corrélation (non présentés ici), il apparaît que le modèle cinétique d'ordre 1 ne permet pas de décrire convenablement le processus d'adsorption de la tartrazine sur les deux matériaux étudiés.

IV.7.2. Modèle de pseudo-second ordre

Les tracés de la forme linéaire de la cinétique d'ordre 2 ($t/q_t = F(t)$) sont présentés dans la figure III.14

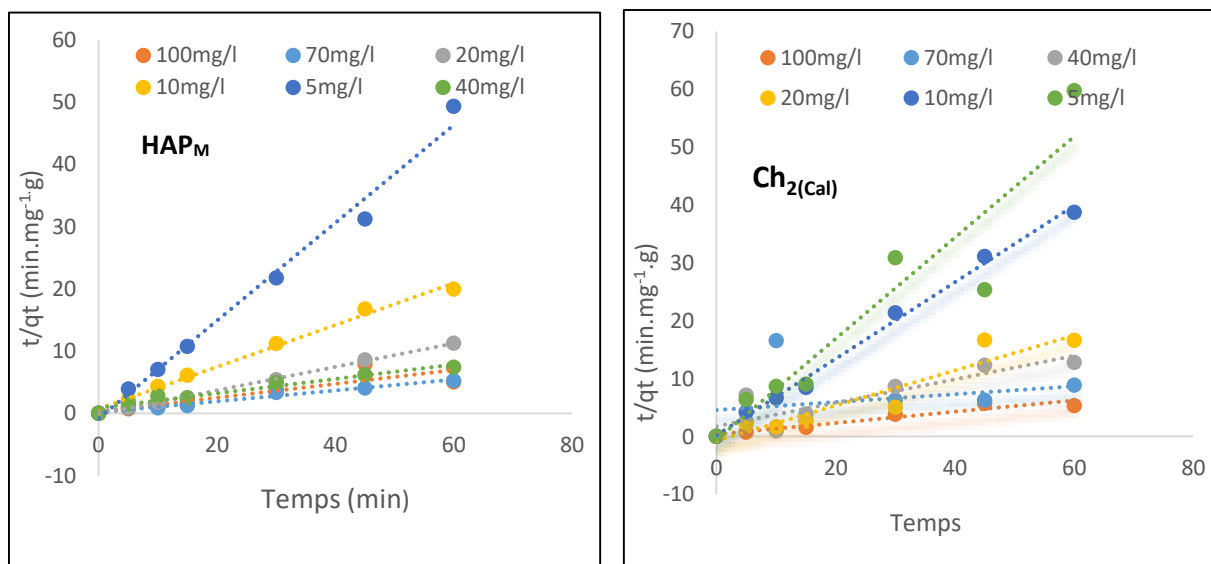


Figure IV.14 . Représentation de la forme linéaire de la cinétique d'ordre deux pour les deux matériaux.

Tableau IV.3. Paramètres cinétiques du modèle du second ordre obtenus pour les deux matériaux.

HAP				
C_0	$q_{e(exp)}$	$q_e (cal) (mg/l)$	K_2	R^2
5mg/l	1,440	1,273	2,069	0,988
10mg/l	3,153	2,980	11,274	0,992
20mg/l	5,550	5,285	330,990	0,998
40mg/l	8,886	8,620	82,896	0,954
70mg/l	13,533	11,415	772,919	0,977
Ch₂				
5mg/l	1,522	1,145	-2,340	0,887
10mg/l	1,545	1,512	11,599	0,994
20mg/l	3,613	3,292	-14,388	0,901
40mg/l	4,688	4,926	13,941	0,778
100mg/l	11,261	10,193	293,617	0,928

Compte tenu de ces résultats, nous remarquons que les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes proches à 1. Ce qui indique une bonne adéquation entre les données expérimentales et le modèle. D'autre part les quantités adsorbées calculées ($q_{e(cal)}$) à partir de ce modèle sont proche de celles obtenues expérimentalement ($q_{e(exp)}$), donc on peut dire la cinétique d'ordre deux décrit bien l'adsorption de la tartrazine sur les deux matériaux.

IV. 8. Étude thermodynamique

La température constitue un facteur clé dans l'étude du mécanisme d'adsorption, permettant de déterminer si le processus est de nature exothermique ou endothermique. L'analyse thermodynamique permet ainsi de mieux caractériser la spontanéité et la nature énergétique du phénomène. À cet effet, nous avons étudié l'influence de la température sur l'adsorption de la tartrazine par l'hydroxyapatite modifiée et le charbon actif.

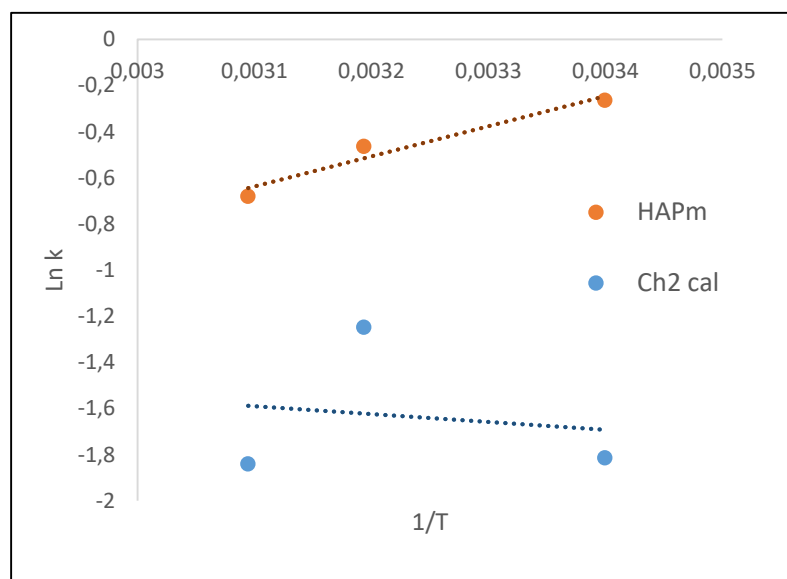


Figure IV.15. Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les deux poudres.

Tableau IV. 4. Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 relatifs à l'adsorption la tartrazine

	Température (°K)	ΔG^0 (KJ/mole)	ΔH^0 (KJ/mole)	ΔS^0 (J/mole.K)
HAP _M	294	0,624	-10.83	-38.896
	313	1,365		
	323	1,754		
Ch ₂ (Cal)	294	4,133	2,84	-4.399
	313	4,216		
	323	4,261		

D'après les résultats présentés dans ce tableau, nous concluons que :

- ✧ Les valeurs positives de l'enthalpie libre ΔG^0 , indiquent que le phénomène d'adsorption de la tartrazine n'est pas spontané dans les conditions étudiées.

- ✧ La valeur positive de l'enthalpie ΔH^0 dans le cas de $\text{Ch}_{2(\text{Cal})}$ révèle que le processus d'adsorption de la tartrazine sur $\text{Ch}_{2(\text{Cal})}$ est endothermique. Alors que dans le cas de l'hydroxyapatite modifiée, l'adsorption est exothermique, tandis que la valeur négative de ΔS^0 suggère une diminution de désordre à l'interface solide/liquide, probablement due à une interaction ordonnée entre l'adsorbant et l'adsorbat.

IV.9. Préparation des matériaux bioactifs et comparaison de leurs rendements avec ceux des matériaux préparés

L'utilisation des bactéries pour la biodégradation des colorants est une approche efficace et respectueuse de l'environnement. Afin d'optimiser leur stabilité, leur utilisabilité et leur efficacité, les bactéries peuvent être immobilisées sur des supports solides. Cette technique permet de maintenir l'activité bactérienne tout en facilitant leur manipulation. Dans ce travail, plusieurs matériaux préparés ont été utilisés pour l'immobilisation des bactéries, dans le but d'évaluer leur capacité à dégrader la tartrazine.

Parmi les nombreuses souches étudiées pour leurs capacités de biodégradation, *Bacillus subtilis* a été sélectionnée pour ce travail en raison de ses propriétés intéressantes.

IV.9.1. Caractéristiques de la bactérie « *Bacillus subtilis* »

Pour le choix de la bactérie, *Bacillus subtilis* a été sélectionnée en raison de sa résistance aux conditions défavorables. C'est une bactérie à gram positive, catalase positive, aérobie, mésophile présentant un pH optimal de croissance allant de 5,5 à 8,5, et une durée de génération de 26 minutes [61-62].

IV.9.2. Préparation de la suspension bactérienne et incorporation des matériaux adsorbants

La souche bactérienne (*Bacillus subtilis*) capable de dégrader la tartrazine a été cultivée dans un bouillon LB (Luria-Bertam) préparé avec (250 mL) d'eau distillée, (2,5g) de tryptone, (1,5g) d'extrait de levure, et de (2,5g) de NaCl. Le pH du milieu a été ajusté à 7,04 à l'aide de solutions de NaOH ou de HCl. Le milieu a ensuite été stérilisé par autoclavage pendant 20 min à 121 °C.

Le milieu préparé a étéensemencé avec la souche *Bacillus subtilis* et incubé à 37°C sous agitation pendant 24h, afin d'obtenir une culture bactérienne homogène en phase stationnaire.

Après incubation, la culture bactérienne a été centrifugée à 4000 tours/min pendant 10 minutes. Le culot obtenu a été lavé deux fois avec une solution saline stérile (NaCl 0,9 %), puis remis en suspension dans 10 mL de la même solution. La suspension a été incubée à nouveau sous agitation à 37 °C pendant 24 heures.

La densité optique (DO) des suspensions a été mesurée afin d'évaluer la concentration cellulaire. Cinq tubes à essai ont ensuite été préparés, chacun contenant un matériau d'immobilisation spécifique (1g d'hydroxyapatite), (1g de poudre d'écorce d'orange), (1g de charbon actif), mélangé avec la suspension bactérienne. Les suspensions sont ensuite incubées à 37°C et aussi agitées pendant 3 jours.

IV.9. Vérification de la survie des bactéries immobilisées

Dans le but de vérifier que les bactéries immobilisées sur nos matériaux sont viables, une quantité de la suspension contenant le support a été ensemencée sur des boîtes pétri contenant un milieu gélosé. Ces boîtes ont ensuite été incubées dans une étuve réglée à 37°C pendant 24h. les résultats obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous :

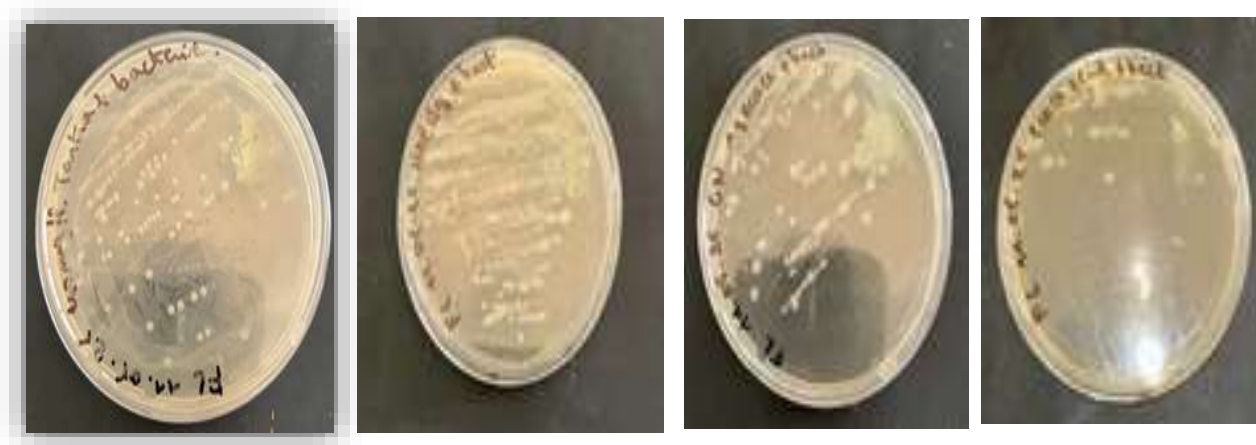


Figure IV.16. Test de vérification de la viabilité des bactéries immobilisées sur les matériaux étudiés.

L'analyse des images révèle la présence de la croissance bactérienne après incubation, ce qui permet de confirmer la présence de bactéries vivantes sur les matériaux. Ceci nous permet de témoigner l'efficacité de la méthode d'immobilisation utilisée. Néanmoins, certaines images montrent aussi la présence de colonies aux morphologies différentes, ce qui indique une possible contamination par d'autres souches bactériennes. Pour confirmer cette hypothèse nous avons utilisé la technique de coloration de Gram.

IV.9.1. Coloration de Gram

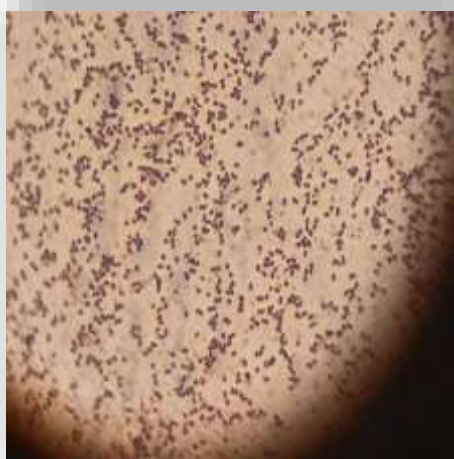
La coloration de Gram est une technique mise au point par **Christian Gram en 1884**, utilisée en microbiologie pour distinguer deux grands types de bactéries en fonction de la structure de leur paroi cellulaire. Elle permet également d'observer la forme et la taille des bactéries [63]. Les étapes de coloration de gram sont présentées dans les Annexes.



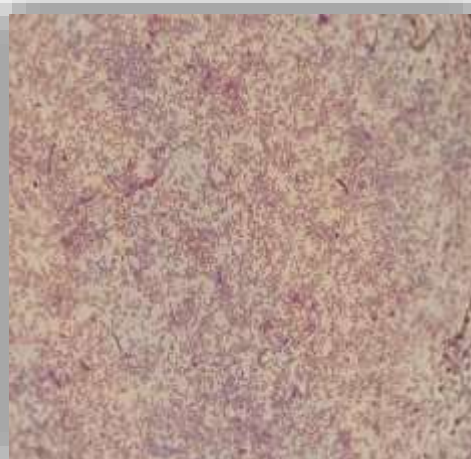
Figure IV.17 : Principaux éléments utilisés lors de la coloration de Gram.

Interprétation des résultats de la coloration de gram

Après la coloration de gram, nous avons observé ces échantillons au microscope optique pour évaluer la morphologie cellulaire et confirmer l'identité bactérienne. Les images obtenues sont présentées ci-dessous :



Staphylococcus sous microscope



Bacillus subtilis sous microscope

Figure IV.18. Résultats de la coloration de Gram.

D'après les images, on remarque que les bactéries *Bacillus subtilis* prennent la couleur violette, donc on peut dire que c'est une bactérie de gram (+). En ce qui concerne sa forme, ces bactéries se présentent sous la forme de bâtonnets droits aux extrémités arrondies et sporule (endospore). La présence d'endospore suggère que la bactérie est en phase de résistance, lui permettant de survivre dans des conditions environnementales défavorables [64]. Ceci peut expliquer par la capacité de cette bactérie à dégrader la tartrazine pour l'utiliser comme source de carbone ou d'énergie pour sa croissance.

D'autre part, nous avons observé des contaminations dans quelques boîtes pétrie sous forme cocci de gram (+) car elles sont colorées en violet. Donc il est possible que cette bactérie soit du genre *Staphylococcus*. Parmi les caractéristiques biochimiques de cette souche est qu'elle contient l'enzyme catalase [65]. Dans le but de confirmer que la souche contaminants appartient bien au genre *Staphylococcus*, nous avons effectué le test à la catalase.

IV.9.2. Test biochimique (Catalase)

Un test catalase a été réalisé selon le protocole présenté dans les annexes. Les résultats révèlent l'apparition de bulles gazeuses, signale la présence de catalase, donc un test positif (catalase+) [66]. De ce fait on peut conclure que les bactéries contaminants présentes dans nos boîtes de pétri sont des bactéries de genre *Staphylococcus*.

IV.10. Tests d'élimination de la tartrazine

IV.10.1. Effet de la concentration du matériau bioactif sur le rendement de rétention

Pour étudier l'effet de la masse du matériau sur le taux de rétention de la tartrazine, nous avons utilisé des concentrations différentes (0,6g/L, 1g/L, 1,5g/L), tout en fixant la concentration de la tartrazine à 40 mg/L.

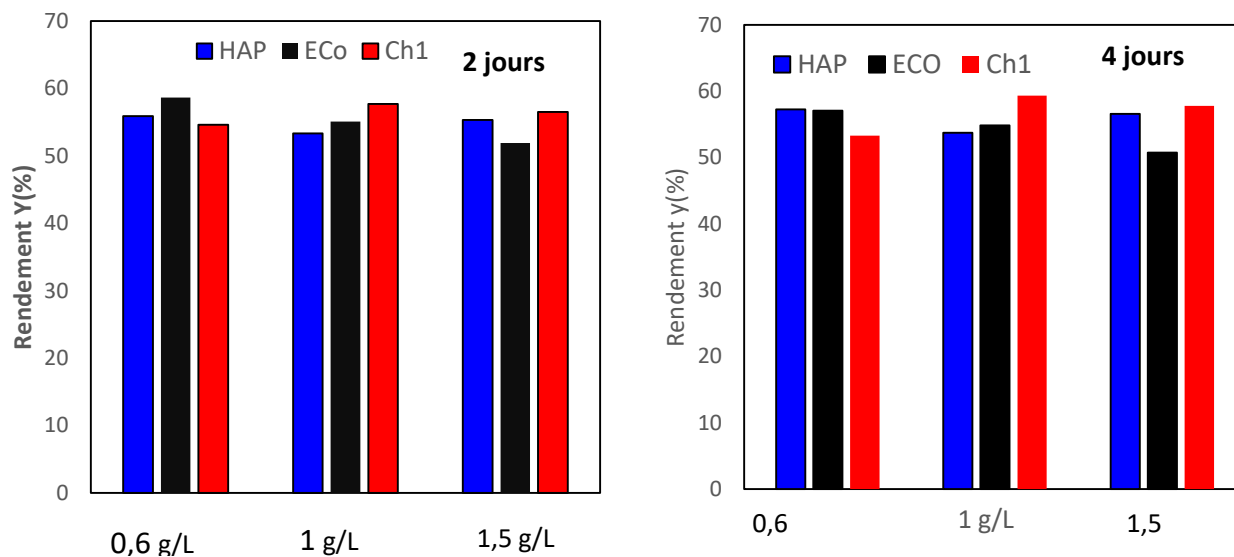


Figure IV.19. Représentation des rendements de rétention obtenus par les différents matériaux étudiés après 2 et 5 jours d'expérimentation.

Les résultats présentés sur cette figure révèlent que :

- ✧ Tous les matériaux bioactifs utilisés présentent des rendements de rétention similaires compris entre 56 à 58%, et nettement supérieur à ceux obtenus avec les matériaux non bioactifs utilisés seuls.
- ✧ La concentration du matériau bioactif n'a pas d'impact significatif sur le rendement de rétention de la tartrazine, ce qui est due, soit à la saturation des sites actifs ou au mauvais contact entre le polluant et le matériau.

IV.9.3. Effet de la concentration initiale en colorant

Pour étudier l'effet de la concentration initiale de la tartrazine sur le rendement de rétention, nous avons testé quatre concentrations : 5, 10, 40 et 100 mg/L.

Les résultats obtenus montrent que le rendement de rétention augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en tartrazine.

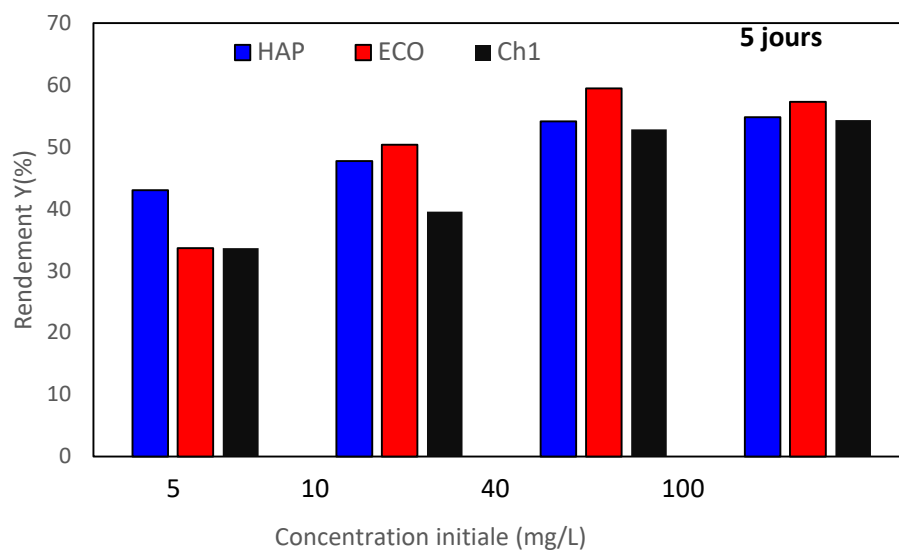


Figure IV.20. Représentation des rendements de rétention obtenus par les différents matériaux à différentes concentrations initiales en tartrazine.

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire de Master s'inscrit dans le cadre des recherches menées au Laboratoire de Génie de l'Environnement, portant sur la valorisation de certains déchets solides ainsi que sur le traitement des eaux usées.

Le premier objectif de cette étude est de contribuer à la protection de l'environnement par la valorisation de déchets agroalimentaires, notamment les écorces d'orange et les coquilles d'œufs. Bien qu'ils soient biodégradables, ces résidus peuvent, en l'absence de gestion adéquate, constituer une source de pollution organique, en particulier en milieu urbain ou agro-industriel. Leur recyclage constitue une alternative durable, permettant de limiter cette nuisance tout en leur conférant une valeur ajoutée.

Dans un second temps, cette étude vise à lutter contre la pollution des eaux par la récupération d'un colorant synthétique, la tartrazine, grâce à l'utilisation de matériaux adsorbants élaborés à partir de ces déchets.

Les matériaux ont été caractérisés par différentes techniques analytiques (DRX, FTIR, ATG, UV-Vis), puis testés pour leur capacité d'adsorption de la tartrazine. Les résultats ont montré que la nature du matériau, son mode de traitement et ses groupements fonctionnels de surface jouent un rôle déterminant dans l'efficacité d'adsorption.

Parmi les matériaux étudiés, l'hydroxyapatite modifiée par APTES (HAP_M) et celle combinée avec des bactéries ont présenté les meilleures performances d'adsorption, suivies des écorces modifiées.

L'étude des isothermes d'adsorption de la tartrazine sur les matériaux HAP_M et $\text{Ch}_{2(\text{cal})}$ a révélé que :

- ✧ L'adsorption sur $\text{Ch}_{2(\text{cal})}$ est mieux décrite par le modèle de Freundlich (adsorption sur surface hétérogène),
- ✧ Tandis que l'adsorption sur HAP_M suit le modèle de Langmuir, indiquant une adsorption en monocouche.

Concernant l'étude cinétique, les résultats ont montré que l'adsorption de la tartrazine suit une cinétique d'ordre 2 pour les deux matériaux.

L'étude thermodynamique a révélé que :

- ✧ Sur l'hydroxyapatite modifiée (HAP_M), le processus est exothermique et non spontané,
- ✧ Tandis que sur le charbon activé $\text{Ch}_{2(\text{cal})}$, l'adsorption est endothermique.

Enfin, l'utilisation de bactéries immobilisées sur les matériaux préparés a permis d'explorer une approche bio-active, combinant adsorption et dégradation biologique potentielle du colorant. Les résultats ont mis en évidence l'efficacité de cette combinaison pour la rétention de la tartrazine.

Afin de compléter la présente étude, il serait intéressant, dans le futur, de :

- ✧ Étendre l'étude à d'autres polluants, tels que les produits pharmaceutiques, les métaux lourds ou les pesticides, afin d'évaluer l'efficacité des matériaux préparés.
- ✧ Appliquer des méthodes statistiques, telles que les plans d'expériences ou les plans de mélange, pour la modélisation et l'optimisation du procédé de synthèse.
- ✧ Réaliser des essais d'adsorption en réacteur continu, afin d'approcher des conditions plus proches de l'échelle industrielle.
- ✧ Étudier la possibilité de régénération des matériaux préparés, en vue d'une réutilisation durable et économique.
- ✧ Optimiser les conditions de rétention pour les systèmes bactéries–hydroxyapatite, en vue d'améliorer l'efficacité de l'approche bio-active.

Références bibliographiques

- [1] Garcia, E. (2024). The essential Role Of Water; A Critical Resource for Life and Sustainability. *Journal of Aquatic Pollution and Toxicology*, 8(3), 27.
- [2] Xiaocang,X, Haoran,Y et Li, L. (2022). Effects of water pollution on human health and disease heterogeneity. *A Review of frontiers in environmental science*.10, 880246.
- [3] Fakhr, U, N ,Khalida, N, Asad, A, Warda, H, Nimra, F , Jawayria, N, Shafiq, U, R, Awais, K et Mohammad, E, K. (2024). Comparative analysis of dye degradation methods : (1) unveiling the most effective and environmentally sustainable approaches – *A critical review*. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 44(1), 5–26.
- [4] Bilal M, Ihsanullah I, Shah M. U. H, Bhaskar Reddy, A V, Aminabhavi T. M. (2022). Recent advances in the removal of dyes from wastewater using low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 321, 115981.
- [5] Panuwat, L et Chaityot, T. (2021). The use of high surface area mesoporous-activated carbon from longan seed biomass for increasing capacity and kinetics of methylene blue adsorption from aqueous solutions. *Journal of molecules*. 21:6521.
- [6] Laabd, M. El Jaouhari, A, Chafai, H, Aarab, N, Bazzaoui, M, & Albourine, A. (2015). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(4), 1049–1059.
- [7] Madani, A. (2017). Dépollution industriel du bassin versant de Oued EL Harrach proposition des systèmes de prétraitement des effluents liquides des unités polluantes. *Mémoire de Master*. Université Akli Mohand Oulhadj Bouira. Algérie.
- [8] Boonpeng, C, Sangiamdee, D, Noikrad, S, & Boonpragob, K. (2023). Assessing seasonal concentrations of airborne potentially toxic elements in tropical mountain areas in Thailand using the transplanted lichen *Parmotrema tinctorum* (Despr. ex Nyl.) Hale. *Forests*, 14(3), 611.
- [9] Jancie, E, Matthias, C et al. (2015). Biochar effect on the abundance activity and diversity of the soil biota. Édité par Lehmann. J et Joseph. S. *Biochar for environmental*

management: science, technology and implementation (2ème édition), Routledge ,pp(327-390).

[10] Zhu,Y, Fan, W et al. (2019). Removal of chelated heavy metals from aqueous solution. Revue of current methods and mechanisms. Science of the Total Environnement.678, 253-266.

[11] Benammar, H, S, (2023). Effets synergiques et pouvoir adsorbant du charbon actif dans l'élimination de deux colorants azoïques. Thèse de Doctorat. Université Biskra. Algérie.

[12] Brudzyńska. P, Sionkowska. A, & Grisel. M. (2021). Plant-Derived Colorants for Food, Cosmetic and Textile Industries. Revues de journal of Materials, 14(13), 3484.

[13] Khamparia, S., Jaspal, D., & Malviya, A. (2023). Efficient adsorption of tartrazine from an aqueous solution using a low-cost orange peel powder. Environmental Science and Pollution Research, 30(24), 65200–65213.

[14] Alioui, L. Mehedi, N. Youcef, B. Kheroua, O. & Saidi, D. (2023). Tartrazine induced oxidative damage in mice liver and kidney. South Asian Journal of Experimental Biology, 7(6), 271–278.

[15] Sahnoun.S.(2018). Etude des propriétés physico –chimique des surfaces de structure lamellaire.Elimination des micropolluants.Thèse de doctorat. Université Annaba.Algérie.

[16] Bouaziz, M, G. (2023). Étude de la rétention du cuivre en solutions aqueuses par une bentonite de Mostaganem modifiée. Thèse de Doctorat. Université Biskra. Algérie.

[17] Zhang, Y., Chen, X., Liu, J., Wang, Z., & Li, Q. (2023). Cellulose-based adsorbents for solid phase extraction and recovery of pharmaceutical residues from water. Carbohydrate Polymers, 317, 120086.

[18] Bouras, H. D., Yeddou, A. R., Bouras, N., Chergui, A., Favier, L., Amrane, A., & Dizge, N. (2021). Biosorption of cationic and anionic dyes using the biomass of *Aspergillus parasiticus* CBS 100926^T. Water Science & Technology, 83(3), 622–630.

[19] Boussekine, A., & Drouiche, N. (2022). Adsorption modeling and removal mechanism of methylene blue dye using raw and activated bentonite from Algeria.

Journal of Environmental Chemical Engineering, 10(3), 107526.

[20] Djezzar, Z. (2020). Étude comparative entre l'adsorption du fer totale par les algues vertes brutes et activées. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider de Biskra. Algérie.

[21] Smith, J., Zhang, L., & O'Connor, P. (2023). The Role of Lignin Molecular Weight on Activated Carbon Pore Structure and Adsorption Capacity. *Molecules*, 29(16), 3879.

[22] Benchikh, H. Boudjmaa, A. (2024). Traitement des eaux usée par un polymère modifié. Mémoire de Master. Université Belhadj Bouchaib Ain Temouchent. Algérie.

[23] Skic, K., Adamczuk, A., Gryta, A., Boguta, P., Tóth, T., & Jozefaciuk, G. (2024). Surface areas and adsorption energies of biochars estimated from nitrogen and water vapour adsorption isotherms. *Scientific Reports*, 14, 30362.

[24] Eze, U. R., & Onwudiwe, D. C. (2023). Aqueous Phase Removal of Tartrazine: Isotherm, Kinetics and Thermodynamic Studies. *Chemistry Africa*, 6, 45–63.

[25] Hadj-Otmane, C. (2024). Synthèse des charbons à base d'un biomatériau local : caractérisation et propriétés d'adsorption des colorants synthétiques en milieu aqueux. Thèse Doctorat. Université Mohamed Khider -biskra. Algérie.

[26] Mozaffari Majd, M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of the Total Environment*, 812, 151334.

[27] Brini, I. (2022). Synthèse et caractérisation de feuilles d'héliotrope modifiée pour l'adsorption des polluants organiques à partir de milieux aqueux. Thèse Doctorat. Université Rabat-Maroc.

[28] Jianlong Wang et Xuan Guo. (2020). Adsorption isotherme models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Revue de chemosphere*, 258, 127279.

[29] Thair, Set Ayad, H. (2019). Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent. *Journal of Applied water science*, 9, 170.

[30] Amourache-Benazzouz, M. (2019). Étude de l'élimination du bleu de méthylène

et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études. Thèse de Doctorat. Université 8 Mai 1945. Guelma. Algérie.

[31] Zahaf, F. (2017). Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse Doctorat. Université Mustapha Stambouli de Mascara. Algérie.

[32] Benammar Halima Setti. (2023). Effets synergiques et pouvoir adsorbant du charbon actif dans l'élimination de deux colorants azoïques. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra. Algérie.

[33] Oussaria, S., & Djebabri, H. (2019). Préparation et caractérisation de l'hydroxyapatite. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider de Biskra. Algérie.

[34] Froment, A. (2023). Caractérisation structurale d'hydroxyapatites carbo-silicatées par RMN du solide. Applications à l'ingénierie du tissu osseux. Thèse de Doctorat. Université de Sorbonne. Paris.

[35] Kouassi.K.K, Niamké.F.B & Koffi.K.M.(2016).Valorisation des déchets d'oranges:caractérisation physico-chimique des écorces d'oranges séchées.Journal of Applied biosciences,106,10252-10260.

[36] Guiza.S,Hajyahia.S,Launay.F , Bagane.M.(2017).Production and characterization of activated carbon from orange peels by chemical activation with sulfuric acid. In recent advances in environmental science from the eur-Mediterranean an surrounding regions .pp 959-961.

[37] Meski.S, Khireddine.H, Ziani.S. Removal of lead ions by hydroxyapatite prepared from the eggshell. Journal of Chemical Engineering Data, 2010, 55, 3923- 3928.

[38] Krzysztof.M, Katarzyna.K .G, Adrian.P, Paulina.S , Andrzej.K, Eliza.T , Martyna.K, Alina.B, Rafalj.W.(2022).Aminoprpyltriethoxysilane –modified nanohydroxyapatite incorporated with iron oxide nanoparticles promotes early osteogenesis ,reduces inflammation and inhibits osteoclast activity.Journal of Materials,15(6),2095.

[39] Zhou, J., Zhao, W., Wang, Y., Li, H., & Zhang, H. (2022). X-ray diffraction analysis and crystallinity evaluation of modified hydroxyapatite materials. Journal of Materials Chemistry and Physics, 287, 126337.

- [40] Abdul-Hameed.H, Alkhwaja.E.S.(2025). Novel synthesis and characterization of Nano-Activated Carbon Derived from Agricultural Orange peel waste. *International Journal of design and &nature and eco dynamic*, 20 (1) pp31-41.
- [41] Ramesh, T., Rajalakshmi, N., & Dhathathreyan, K. S. (2017). Synthesis and characterization of activated carbon from jute fibers for hydrogen storage. *Article scientifique publié dans EPJ. Applied Physics*, 77(2), 20102.
- [42] Deshmukh, S, Topare, N S, Raut-Jadhav, S, Thorat, P. V., Bokil, S. A., & Khan, A. (2023). Orange peel activated carbon produced from waste orange peels for adsorption of methyl red. *Journal of Water Process Engineering*, 54, 103991.
- [43] Kiełbasa, K, Bayar, Ş, Apaydin Varol, E, Sręnscek-Nazzal, J, Bosacka, M., Miądlicki, P, Serafin, J, Wróbel, R. J, & Michalkiewicz, B. (2023). Carbon Dioxide Adsorption over Activated Carbons Produced from Molasses Using H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , $NaOH$, and KOH as Activating Agents. *Materials*, 16(5), 1897.
- [44] Nazrul. H , Mohamed, A, I, Ibrahim, A, A, Sultan, A, Prawez, A, Faiyaz, S. (2024). Utilization of Waste Eggshell Powder as an Excipient for Vitamin D3 Tablet Preparation. *Journal for ACS omega* (3):3980–3987.
- [45] Ramesh, S., Loo, C. Y., & Tan, C. Y. (2020). Characterization of hydroxyapatite derived from eggshells via precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 242, 122493.
- [46] Wang, D, et al. (2025). Synthesis of hydroxyapatite mulberry stem biochar composites for efficient PbII adsorption from aqueous solutions. *Journal for water* 17(9),1389.
- [47] Alvarado Flores, J, J, Rutiaga Quiñones, J G, Ávalos Rodríguez, M, L, Alcaraz Vera, J, V, Espino Valencia, J, Guevara Martínez, S, J, Márquez Montesino, F, & Alfaro Rosas, A. (2020). Thermal degradation kinetics and FT-IR analysis on the pyrolysis of *Pinus pseudostrobus*, *Pinus leiophylla* and *Pinus montezumae* as forest waste in Western Mexico. *Energies*, 13(4), 969.
- [48] Benkartoussa, M. (2021). Utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus d'un polluant. Thèse de Doctorat. Université Constantine 3. Algérie.

- [49] Charbonnier, B. (2016). Développement de procédés de mise en forme et de caractérisation pour l'élaboration de biocéramiques en apatites phosphocalciques carbonatées. Thèse de Doctorat. École des Mines de Saint-Étienne. Université de Lyon.
- [50] Fernandez et al. (2014). Maria Emilia Fernandez a,b , Gisel Vanesa Nunell a,b , Pablo Ricardo Bonelli a,b ,Ana Lea Cukierman, Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes, *Industrial Crops and Products* 62 (2014) 437–44.
- [51] Ramutshatsha-Makhwedzha. D. Mavhungu. A. M. L. Mbay. R. (2022). Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater, *Heliyon* 8 e09930.
- [52] Mameri. I. (2017). Étude d'adsorption du rouge congo sur charbon actif préparé à partir des noyaux de jujube. Mémoire de Master. Université Bouira. Algérie.
- [53] Ladjali. S. (2019). Étude des équilibres de l'adsorption d'éléments métalliques par des adsorbants naturels. Thèse de Doctorat. Université des sciences et de la Technologie Houari Boumediene.
- [54] El Gheriany, I. A., El Saqa, F. A., Amer, A. A. R., & Hussein, M. (2020). Capacité d'adsorption des déversements pétroliers de l'écorce d'orange brute et modifiée thermiquement. Alexandria University. Égypte.
- [55] Tlili, S., Bouyegh, S., Labiod, K., Traiaia, N., Hassani, M., & Ariche, B. (2022). Synthèse et caractérisation de l'hydroxyapatite obtenue à partir de coquilles d'œufs par la méthode de précipitation. . Research Center in Industrial Technologies (CRTI). Algérie.
- [56] Yahiaoui. K. (2024). Élaboration d'adsorbants en vue de l'élimination en solution des ions Pb^{2+} et de la sulfaméthazine. Thèse de Doctorat. Université Abderrahmen Mira Bejaia. Algérie.
- [57] Michael-Igolima, U., Abbey, S. J., Ifelebuegu, A. O., & Eyo, E. U. (2023). Modified Orange Peel Waste as a Sustainable Material for Adsorption of Contaminants. Article. *Sustainability*, 15(3), Article 2241.
- [58] Belhamdi. Z. Djellouli. B. & Amrane. A. (2021). Adsorption of textile dyes onto

modified adsorbents: Kinetics, isotherms and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106088.

[59] Zeffouni. Z. (2020). Étude de la photodégradation de polluants organiques sur des films d'argile pontée organophile élaborés. Thèse de Doctorat. Université Yahia Farès de Médéa. Algérie.

[60] Kalam. S., Abu-Khamsin, S. A., Kamal, M. S., & Patil, S. A. (2021). Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. *ACS Omega*, 6(48), 32342–32348.

[61] Boubekeur .W, (2011). Approches a des essais des membrane polymérique sur la microflore.

[62] Sanjaya, A. P., Praseptianga, D., Zaman, M. Z., Umiati, V. F., & Baraja, S. I. (2023). Effect of pH, temperature, and salt concentration on the growth of *Bacillus subtilis* T9-05 isolated from fish sauce. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1200(1), 012050.

[63] Paray, A. A., Singh, M., Mir, M. A., & Kaur, A. (2023). Gram Staining: A Brief Review. *International Journal of Research and Review*, 10(9), 336–341.

[64] Pauline .L ,(2013). Etude de la spore de *Bacillus subtilis* : caractérisation des structures impliquées dans sa résistance. Thèse de Doctorat. Université de Bourgogne.

[65] Mohamed . A. (2015). Les Staphylocoques. Sensibilité aux antibiotiques et profil moléculaire de *Staphylococcus aureus* Résistant à la Mécilline. Thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar.

[66] Mahmoud.H. H, Abdulsamie. H. A, Rawa. M. M, Asad. M. H, Hawraa. S.A, Zainab.A. A.(2024). An efficient protocol for quantifying catalase activity in biological samples. *Journal of Bulletin of the National Research Centre*,48(34).

Annexes

Annexes 1 :

Les étapes Coloration de gram :

1. **Fixation :**

Déposer une goutte de culture bactérienne sur une lame, sécher à l'air libre puis fixer à la flamme.

2. **Coloration primaire (cristal violet) :**

Recouvrir la lame avec le cristal violet pendant 1 minute

3. **Mordançage (lugol/iode) :**

Ajouter du lugol pendant 1 minute pour former un complexe avec le colorant.

4. **Décoloration (alcool ou alcool-acétone) :**

Verser l'alcool pendant 10–30 secondes, puis rincer immédiatement.

5. **Contre-coloration (safranine) :**

Ajouter de la safranine pendant 30–60 secondes

Test biochimique (Catalase) :

Est une méthode simple utilisée en microbiologie pour déterminer si une bactérie produit une enzyme appelée **catalase**, qui dégrade le peroxyde d'hydrogène en eau et en oxygène.

Pour détecter cette enzyme, une portion de la colonie suspecte est diluée dans une goutte d'eau oxygénée sur une lame aseptisée.

Résumé :

Ce mémoire s'inscrit dans une démarche de valorisation de déchets agroalimentaires (écorces d'orange et coquilles d'œufs) à des fins environnementales, notamment pour le traitement des eaux usées contaminées par la tartrazine. Les matériaux élaborés ont été caractérisés par différentes techniques (DRX, FTIR, ATG, UV-Vis) et testés en tant qu'adsorbants. Les résultats ont mis en évidence que la nature, le traitement et les groupements fonctionnels de surface influencent fortement l'efficacité d'adsorption. Parmi les matériaux étudiés, l'hydroxyapatite modifiée (HAP_M), seule ou combinée avec des bactéries, a montré les meilleures performances, suivie par les écorces modifiées. L'étude des isothermes a révélé que l'adsorption suit le modèle de Freundlich pour Ch_{2(cal)} et celui de Langmuir pour HAP_M, indiquant respectivement une adsorption sur surface hétérogène et en monocouche. La cinétique d'adsorption suit un modèle d'ordre 2 pour les deux matériaux. Thermodynamiquement, l'adsorption est exothermique et non spontanée sur HAP_M, mais endothermique sur Ch_{2(cal)}. L'approche bioactive, intégrant des bactéries immobilisées, a démontré une efficacité prometteuse pour la rétention de la tartrazine.

Mots clés : Adsorption, Tartrazine, Hydroxyapatite, Charbon actif, *Bacillus subtilis*.

Abstract:

This Master's thesis focuses on the valorization of agri-food waste, namely orange peels and eggshells, for environmental purposes, particularly in the treatment of wastewater contaminated with tartrazine. Adsorbent materials were prepared and characterized using various techniques (XRD, FTIR, TGA, UV-Vis), then tested for their adsorption performance. The results showed that the adsorption efficiency depends significantly on the material type, treatment method, and surface functional groups. Among the tested materials, modified hydroxyapatite (HAP_M), both alone and combined with immobilized bacteria, demonstrated the highest removal efficiency, followed by modified orange peel-based adsorbents. Adsorption isotherms indicated that tartrazine adsorption follows the Freundlich model for activated carbon Ch_{2(cal)}, and the Langmuir model for HAP_M. Kinetic studies revealed a pseudo-second-order adsorption model for both materials. Thermodynamic analysis showed an exothermic and non-spontaneous process on HAP_M, and an endothermic one on Ch_{2(cal)}. Finally, the use of bacteria-immobilized materials highlighted a promising bio-active approach, combining adsorption with potential biodegradation for improved dye removal.

Keywords: Adsorption, Tartrazine, Hydroxyapatite, Isotherm, *Bacillus subtilis*. ملخص

هذه الرسالة جزء من نهج لنتمين نفايات الأغذية الزراعية (قشور البرتقال وقشور البيض) للأغراض البيئية، وخاصة لمعالجة مياه الصرف الصحي الملوثة بالتارترازين. وقد تم تصنيف المواد المطورة بتقنيات مختلفة (DRX، FTIR، TGA، UV-Vis) واختبارها كمتزازات. وقد أبرزت النتائج أن الطبيعة والمعالجة والمجموعات الوظيفية السطحية تؤثر بشدة على كفاءة الامتزاز. ومن بين المواد المدروسة، أظهر هيدروكسي أباتيت المعدل (HAP_M)، بمفرده أو مع البكتيريا، أفضل أداء، تليها القشور المعدلة. وكشفت دراسة خطوط تساوي الحرارة أن الامتزاز يتبع نموذج فروندليش لـ Ch_{2(cal)} ونموذج لانجموير لـ HAP_M، مما يشير إلى الامتزاز على الأسطح غير المتجانسة وفي الطبقات الأحادية على التوالي. وتتبع حركية الامتزاز نموذجًا من الدرجة الثانية لكلا المادتين. ومن الناحية الديناميكية الحرارية، يكون الامتزاز طاردًا للحرارة وليس تلقائيًا على HAP_M، ولكنه ماص للحرارة على Ch_{2(cal)}. لقد أثبت النهج الحيوي النشط، الذي يدمج البكتيريا المثبتة، فعالية وإعادة في الاحتفاظ بالتارترازين.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، التارترازين، هيدروكسي أباتيت، الكربون المنشط

Chapitre I :

**Généralités sur La pollution de l'eau et les
colorants**

Chapitre II :

Généralités sur le phénomène d'adsorption

Chapitre III :
Élaboration et caractérisation des
matériaux adsorbants

Chapitre IV :
Adsorption de la Tartrazine sur les
matériaux élaborés

Liste des figures

Liste des Tableaux

Sommaire

Liste des abréviations

Conclusion

Introduction générale

Les références bibliographiques