



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE 20 AOÛT 1955 - SKIKDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de :

Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Ingénierie et gestion de l'eau

Contribution à la valorisation d'un déchet agroalimentaire dans le traitement des eaux contaminées par un colorant

Réalisé par : **Mohamadou Hamidou Gueye**

Soutenu le 06/07/2026, devant le jury suivant :

N°	Nom et Prénom	Grade	Établissement d'affiliation	Qualité
1	BATTAZ Sara	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Encadrant
2	BOULKRAH Hafida	MAA	Université de 20 Août 1955 – Skikda	Examinateur
3	CHIIHA Mahdi	Professeur	Université de 20 Août 1955 – Skikda	Président
4	MEKHLIF Faiza	MAA	Université de 20 Août 1955 – Skikda	Examinateur

Année Universitaire **2025- 2026.**

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens avant tout à remercier Allah, le Tout-Puissant, qui m'a accordé la santé, la force, la patience et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

Mes remerciements s'adressent également aux honorables membres du jury, qui ont accepté d'évaluer ce travail. Nous leur sommes reconnaissant pour le temps qu'ils ont consacré à sa lecture ainsi que pour l'intérêt qu'ils lui portent. Leurs observations, leurs recommandations et leurs critiques constructives contribueront sans aucun doute à enrichir ce travail et à approfondir mes réflexions scientifiques.

Je souhaite exprimer mes vives gratitude à Dr **BATTAZ**, mon encadrante, pour la confiance qu'elle m'a accordée, pour sa disponibilité, sa patience ainsi que pour la qualité de ses conseils et de son accompagnement.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des enseignants(es) et du personnel pédagogique en particulier la cheffe du département et son adjoint qui ont participé à ma formation tout au long de mes cursus universitaires. Grâce à leur savoir, leur expérience et leur engagement, j'avais pu acquérir les connaissances et les compétences nécessaires à la réalisation de ce projet.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à tous ceux que j'aime, mais surtout : À mes parents qui ont toujours été les étioles de mon ciel et ont illuminé mon chemin depuis ma naissance pour m'aider et m'encourage tous au long de mon parcours.

Ainsi qu'à mes frères et sœurs qui m'ont toujours soutenu quelle que soit les difficultés.

Sans oublier tous mes amis et mes proches qui sont présents dans mes pensées

Merci À toute ma promotion 2026

MERCI...

Résumé

Ce travail a pour objectif de valoriser la poudre de coquilles d'œufs comme biosorbant à faible coût pour l'élimination du bleu de méthylène (BM), à partir des eaux usées. Les coquilles d'œuf ont été testées en faisant varier les principaux paramètres opératoires : temps de contact, concentration initiale en BM (4 à 12 mg/L), pH (3 à 10), température (30 à 40 °C) et force ionique. Les résultats ont montré que la coquille d'œuf chimiquement traitée présente la capacité d'adsorption la plus élevée avec $Q_e = 6,04$ mg/g ; la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale et diminue avec la hausse de la température, confirmant le caractère exothermique du processus. L'étude cinétique a révélé que le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux le mécanisme d'adsorption, et la modélisation de l'équilibre par les isothermes de Langmuir et de Freundlich a permis de caractériser le processus d'adsorption.

Abstract

This work aims to valorize eggshell powder as a low-cost biosorbent for the removal of methylene blue (MB) from wastewater. Eggshells were tested by varying the main operating parameters: contact time, initial MB concentration (4 to 12 mg/L), pH (3 to 10), temperature (30 to 40 °C), and ionic strength. The results showed that chemically treated eggshell exhibits the highest adsorption capacity, with $Q_e = 6.04$ mg/g; the adsorption capacity increases with initial concentration and decreases with rising temperature, confirming the exothermic nature of the process. The kinetic study revealed that the pseudo-second-order model best describes the adsorption mechanism, and equilibrium modeling using the Langmuir and Freundlich isotherms allowed characterization of the adsorption process.

الملخص

يهدف هذا العمل إلى تثمين مسحوق قشور البيض واستخدامه كمادة امتزاز حيوية (Biosorbant) منخفضة التكلفة لإزالة صبغة أزرق الميثيلين (BM) من المياه العادمة. وقد تم اختبار قشور البيض من خلال دراسة تأثير أهم المتغيرات التشغيلية، وهي: زمن التلامس، والتركيز الابتدائي لأزرق الميثيلين (من 4 إلى 12 ملغ/لتر)، والأس الهيدروجيني (pH) (من 3 إلى 10)، ودرجة الحرارة (من 30 إلى 40 °م)، بالإضافة إلى القوة الأيونية.

أظهرت النتائج أن قشور البيض المعالجة كيميائياً تمتلك أعلى قدرة على الامتزاز، حيث بلغت السعة الامتزازية عند التوازن $Q_e = 6.04$ ملغ/غ. كما تبين أن السعة الامتزازية تزداد بزيادة التركيز الابتدائي لأزرق الميثيلين، بينما تنخفض مع ارتفاع درجة الحرارة، مما يؤكد أن عملية الامتزاز ذات طبيعة طاردة للحرارة.

وكشفت الدراسة الحركية أن نموذج شبه الرتبة الثانية (Pseudo-second-ordre) هو الأكثر ملاءمة لوصف آلية الامتزاز، كما مكّنت نماذج الاتزان لانغموير (Langmuir) وفريندلش (Freundlich) من توصيف عملية الامتزاز وخصائصها.

Sommaire

<i>Remerciements</i>	4
Dédicace	6
Résumé	4
Abstract	5
Liste des figures	9
Liste des tableaux	10
Liste des abréviations	11
Introduction générale.....	4
Chapitre I :.....	5
Valorisation des déchets agroalimentaire	5
I.1. Introduction :.....	6
I.2 Sources et composition des déchets alimentaires :.....	6
I.2.1 Déchets d'origine animale :.....	6
I.2.2 Déchets d'origine végétale :.....	9
I.3. Classification des déchets alimentaires :.....	11
I.3.1 Classification par origine :.....	11
I.4- Classification par nature physicochimique :.....	12
I-5-Impact environnemental des déchets alimentaires	12
I.5.1 Pollution des sols et des eaux	12
I.5.2 Émissions de gaz à effet de serre :.....	13
I.5.3 Impact des coquilles d'œufs sur l'environnement :.....	13
I.6.Conclusion :.....	14
II.2. Valorisation des déchets alimentaires	16
II.2.1 Définition de la valorisation :.....	16
II.2.2. Intérêt de la valorisation des déchets alimentaires :.....	16
II.3. Biosorbants issus des déchets alimentaires :.....	17
II.3.1. Définition des biosorbants :.....	17
II.3.2. Types de déchets alimentaires utilisés comme biosorbants :.....	17
II.4. Préparation des bioabsorbants à partir des déchets alimentaires :.....	17
II.4.1. Prétraitement :	17
II.4.2. Carbonisation	18
II.4.3. Activation :.....	18

II.5. Pollution des eaux par les colorants :.....	19
II.5.2. Toxicité des colorants :	20
II.6. Adsorption des colorants sur les biosorbants :.....	22
II.6.1. Principe de l'adsorption :	22
II.6.2. Définition :	23
II.6.3. Les types d'adsorption :	23
II.6.4. Facteurs influençant l'adsorption :	25
II.6.5. Isothermes d'adsorption en phase liquide :	26
II.6.7. Cinétique d'adsorption :	31
II.6.7.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	31
II.7. Conclusion :	33
III.1. Introduction	35
III.2. MATERIELS ET PRODUITS UTILISES :.....	35
III.3. Colorants utilisés dans le traitement des eaux usées par adsorption :	36
III.4. Adsorbants utilisés :.....	37
III. 5. Protocoles expérimentaux :	39
III. 5.1. Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible :	40
III. 6. Les essais d'adsorption :	41
IV.1. Introduction :	46
IV.2. Etablissement de la Courbe d'étalonnage :	46
IV.2. Adsorption de BM sur coquille d'œufs :	47
IV.2.1. L'évolution de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps:	47
IV.2.2. Effet de la concentration initiale de Bleu de méthylène :	47
IV.2.3. Effet du pH :	48
IV.2.4. Effet de la température :.....	48
IV.2.5. Effet du sel sur l'adsorption du bleu de méthylène :	49
IV.2.5. Effet du type d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène :	49
IV.2.6. Cinétique d'adsorption :.....	50
IV.2.7. Isotherme d'absorption :	51
IV.2.2. Modelé de Freundlich :	52
IV.3. Conclusion :	53
Conclusion générale :	54
Références bibliographiques :	55

Liste des figures

Figure 1: Les coquilles de mollusques	8
Figure 2: Fabrication de fertilisants organiques à partir des déchets animaux:	8
Figure 3: grignon d'olive	10
Figure 4: résidus lignocellulosique agricole.....	10
Figure 5 : Épluchures et déchets de fruits et légumes	10
Figure 6: valorisation des déchets végétal.....	10
Figure 7: Schéma du mécanisme d'adsorption	23
Figure 8 : phénomène d'absorption	23
Figure 9: adsorption physique et chimique	24
Figure 10: Classification des isothermes d'adsorption	27
Figure 11: Isotherme de Langmuir	29
Figure 12: Isotherme de Freundlich	30
Figure 13 : laboratoire pédagogique.....	35
Figure 14 : poudres coquilles d'œufs	38
Figure 15 : Mesure du PH-mètre.....	39
Figure 16 : spectroscopie UV-Visible UVmini-1240 Shimizu	40
Figure 17 : balance	41
Figure 18 : essais de bleu méthylène.....	42
Figure 19 : types des températures.....	43
Figure 20: Courbe d'étalonnage.....	46
Figure 21 : essais de 40 ml de bleu méthylène.....	47
Figure 22 : Effet de la concentration initiale de Bleu de méthylène	47
Figure 23: L'effet du PH.....	54
Figure 24: la courbe Q_e en fonction du pH.....	48
Figure 25: effet de la température	48
Figure 26: Effet du sel sur l'absorption du BM	49
Figure 27: Effet du type d'absorbant sur l'absorption BM	49
Figure 28: Modèle de pseudo-premier ordre	50
Figure 29: Modèle de pseudo-second ordre	51
Figure 30: modèle de Langmuir	52

Liste des tableaux

Tableau 1: Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques de dépollution des effluents textiles .	21
Tableau 2: Les critères qui permettent de différencier l'adsorption physique et l'adsorption chimique	24
Tableau 3: Les critères qui permettent de différencier l'adsorption physique et l'adsorption chimique	25
Tableau 4 : Quelques caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène	37
Tableau 5 : Caractéristique de charbon actif utilise	39
Tableau 6: Tableau étalonnage	59
Tableau 7: concentration du bleu de méthylène en fonction du temps	59
Tableau 8: Concentration initial de bleu méthylène	59
Tableau 9: Mesures des pH	60
Tableau 10: les différentes températures	60
Tableau 11: cinétique d'adsorption	60
Tableau 12: modèle Langmuir	61
Tableau 13: modèle Freundlich	61

Liste des abréviations

BM — Bleu de méthylène

pH — Potentiel hydrogène

UV — Ultraviolet

UV-Visible — Ultraviolet-Visible (spectrophotométrie)

DBO — Demande biochimique en oxygène

DCO — Demande chimique en oxygène

NaOH — Hydroxyde de sodium (soude)

NaCl — Chlorure de sodium

KOH — Hydroxyde de potassium

FeSO₄ — Sulfate de fer (II)

H₃PO₄ — Acide phosphorique

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

Q_t — Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

C_e — Concentration à l'équilibre (mg/L)

C₀ — Concentration initiale (mg/L)

K₁ — Constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-premier ordre

K₂ — Constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-second ordre

K_F — Constante de Freundlich

n — Facteur d'hétérogénéité (modèle de Freundlich)

R² — Coefficient de corrélation (ou de détermination)

min — Minute(s)

mg/L — Milligramme par litre

mg/g — Milligramme par gramme

Introduction générale

La pollution des ressources hydriques est un problème croissant qui affecte la qualité de l'eau potable et la santé des populations. Les principales sources de pollution incluent la pollution industrielle, agricole et domestique. La pollution industrielle provient des rejets de produits chimiques et des eaux évacuées par les usines. La pollution agricole est causée par les déjections animales, les produits phytosanitaires et les engrais. La pollution domestique concerne les eaux usées provenant des toilettes et les produits ménagers. Les conséquences de la pollution de l'eau incluent des niveaux de coliformes fécaux élevés, des nitrates et phosphates dans les eaux souterraines, et des effets néfastes sur la santé humaine et l'écosystème aquatique [1]

Face à ce problème, plusieurs chercheurs ont développé des techniques de traitement. Cependant, les techniques montrent souvent des limites de coût, de sélectivité ou de production de boues. L'adsorption se démarque parmi les techniques, elle représente une solution simple pour le traitement des eaux[1].

Dans ce contexte, la valorisation des déchets agroalimentaires en biosorbants constitue une alternative prometteuse. Parmi ces déchets on trouve les coquilles d'œufs en raison de leur coût faible, de leur richesse en carbonate de calcium et leur disponibilité en grande quantité et possèdent une structure poreuse qui facilite l'adsorption.

Ce travail étudie la valorisation des coquilles d'œufs comme biosorbant pour éliminer le bleu de méthylène. Dans la partie théorique, le travail s'appuie sur une analyse bibliographique de la valorisation des déchets agroalimentaires, des mécanismes d'adsorption, des isothermes et des modèles cinétiques. Dans la partie pratique, plusieurs formes de coquilles d'œufs ont été préparées et testées, afin d'évaluer l'influence des principaux paramètres opératoires.

Le mémoire est composé de quatre chapitres. Dans le premier chapitre on a parlé des déchets agroalimentaires et de leur valorisation. Dans le deuxième chapitre on a pu aborder les biosorbants provenant des déchets alimentaires ainsi que les bases théoriques de l'adsorption des colorants. Dans le troisième chapitre on a détaillé les matériels, les produits et les protocoles expérimentaux utilisés et enfin dans le quatrième chapitre on fera des analyses et va comparer les résultats trouvés et faire une conclusion générale qui résumera les principaux apports de ce travail.

Chapitre I :

Valorisation des déchets agroalimentaire

I.1. Introduction :

Les déchets alimentaires constituent aujourd'hui un enjeu mondial majeur en raison de leurs impacts environnementaux, économiques et sociaux, notamment en matière d'épuisement des ressources, d'émission de gaz à effet de serre et de sécurité alimentaire [2].

La croissance démographique, l'urbanisation rapide et l'évolution des habitudes de consommation ont fortement contribué à l'augmentation de cette production au cours des dernières décennies [3,4].

Dans une perspective de développement durable, ces déchets ne sont plus considérés comme de simples résidus, mais comme des ressources secondaires valorisables : biogaz, compostage, alimentation animale, extraction de biomolécules ou matériaux bio-sources. Cette approche s'inscrit dans le modèle de l'économie circulaire et contribue à la réduction des coûts de traitement, à la diminution des émissions polluantes et à la création de filières industrielles innovantes [1,5].

I.2 Sources et composition des déchets alimentaires :

Les déchets alimentaires constituent une catégorie complexe de résidus. Leur composition chimique et biologique dépend de l'origine des matières premières, des procédés industriels utilisés et des conditions de stockage et de transformation.

I.2.1 Déchets d'origine animale :

Parmi les principaux déchets d'origine animale figurent les sous-produits d'abattoir tels que le sang, les os, les graisses animales, les contenus digestifs, les peaux, les têtes et les pieds. Le sang représente une source importante de protéines solubles et d'azote organique, tandis que les os contiennent principalement du phosphate de calcium et du collagène. Les graisses animales, riches en triglycérides, peuvent être valorisées dans la production de biodiesel ou de savons industriels. Malgré ces possibilités de valorisation, une fraction importante de ces déchets est encore éliminée par enfouissement ou incinération, ce qui contribue à la pollution des sols et des eaux [6].

Les sous-produits de la filière laitière constituent également une source importante de déchets agroalimentaires d'origine animale. Le lactosérum, principal résidu de la fabrication des fromages, contient du lactose, des protéines solubles, des vitamines hydrosolubles et des sels minéraux. Pendant longtemps considéré comme un effluent polluant en raison de sa forte demande biochimique en oxygène (DBO), il fait aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches visant sa valorisation dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et biotechnologiques. Les boues de centrifugation ainsi que les beurres et crèmes hors spécification peuvent également être utilisés dans des procédés de méthanisation ou de récupération des matières grasses [7].

Les coquilles de mollusques et de crustacés représentent une autre catégorie importante de déchets animaux générés principalement par les industries halieutiques et les activités de transformation des produits marins. Ces résidus sont composés majoritairement de carbonate de calcium, de chitine et de protéines. La chitine peut être transformée en chitosane, un bio polymère largement utilisé dans les domaines du traitement des eaux, de la médecine, de l'agriculture et des biotechnologies. Grâce à leur structure poreuse et à leur richesse minérale, les coquilles de crustacés présentent également un fort potentiel comme adsorbants naturels pour l'élimination des métaux lourds et des colorants industriels présents dans les eaux usées [8,9]

Les coquilles d'œufs sont récupérées généralement des déchets de restauration et de transformation des aliments. La coquille d'œuf de poule est un déchet peu coûteux et abondant qui présente des caractéristiques intéressantes pour de nombreuses applications potentielles. La coquille d'œuf est constituée à 95,1 % d'éléments minéraux, notamment de carbonate de calcium sous forme de calcite cristallisée, mais aussi 3,3 % de protéines qui constituent la trame initiale de la coquille et de 1,6 % d'eau [10].

Etant formée principalement de carbonate de calcium ($CaCO_3$), la coquille d'œuf est largement utilisée comme aliment pour animaux, comme substitut de chaux ($Ca(OH)_2$) ou comme engrais des applications variées telles que la fabrication de biomatériaux, les adsorbants destinés au traitement des eaux usées, les amendements agricoles ou encore les catalyseurs écologiques

Les coquilles d'œufs ont une teneur élevée en carbonate de calcium et un faible pourcentage de matière organique. Ainsi, la valorisation de ces déchets serait à la fois bénéfique sur le plan

environnemental et économique. Les applications industrielles se divisent en deux catégories : celles qui utilisent les coquilles comme matières premières et celles qui l'utilisent comme catalyseur ou sorbant. Dans le premier cas il peut servir à produire un biomatériau composite pour des implants orthopédiques et dentaires ; et peut être un additif alimentaire pour l'homme ou les animaux. Dans le second cas, il peut être utilisé comme catalyseur dans la production de biodiesel, l'isomérisation du lactose ou la synthèse du carbonate de diméthyle. Et comme sorbant pour l'élimination ou l'immobilisation de polluants dans l'air, les sols ou les liquides [10].

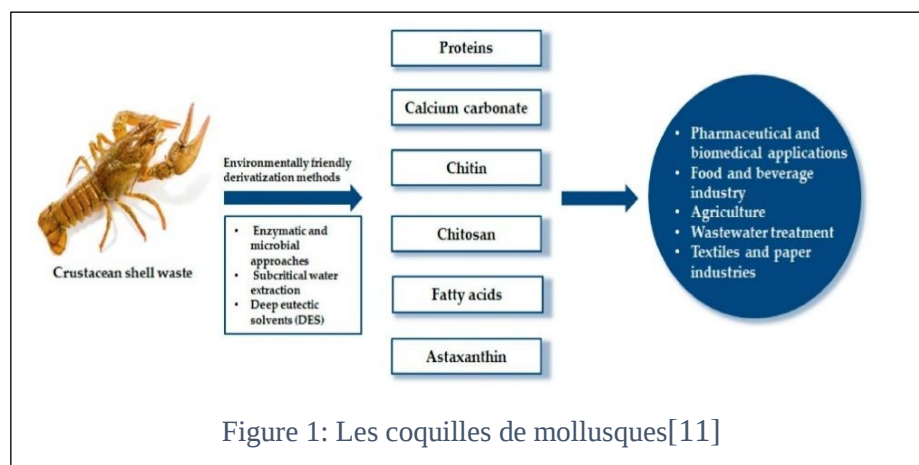


Figure 2 : Fabrication de fertilisants organiques à partir des déchets animaux

I.2.2 Déchets d'origine végétale :

Les déchets végétaux issus de l'industrie agroalimentaire représentent l'une des principales fractions des déchets organiques produits à l'échelle mondiale. Ils sont essentiellement composés de polymères structuraux tels que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, auxquels s'ajoutent des composés plus solubles comme les sucres, les protéines, les acides organiques et les polyphénols [12].

Les grignons d'olives constituent l'un des déchets végétaux les plus abondants dans les pays méditerranéens producteurs d'huile d'olive, notamment l'Algérie. Ces résidus solides proviennent de l'extraction de l'huile et contiennent des proportions importantes de cellulose, d'hémicellulose, de lignine ainsi qu'une fraction résiduelle d'huile riche en composés phénoliques. Leur forte charge organique et leur acidité peuvent provoquer des impacts environnementaux importants lorsqu'ils sont rejetés sans traitement. Toutefois, plusieurs études ont démontré leur potentiel dans la fabrication de composts, de biocombustibles solides, de charbons actifs et d'adsorbants naturels utilisés dans le traitement des eaux polluées [13,14].

Les épluchures et déchets de fruits et légumes représentent également une fraction importante des déchets végétaux agroalimentaires. Ces résidus sont riches en pectines, flavonoïdes, caroténoïdes et antioxydants naturels. Grâce à leur richesse en composés bioactifs, ils sont aujourd'hui étudiés pour la production d'extraits naturels destinés aux industries pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires. Plusieurs recherches récentes explorent également leur transformation en bio adsorbants à faible coût capables d'éliminer les métaux lourds et les colorants industriels présents dans les eaux usées [15].

Les coques et enveloppes de graines telles que les coques d'arachide, les balles de riz, les enveloppes de blé ou les coques de noix possèdent une teneur élevée en cellulose, en lignine et parfois en silice. Après activation chimique ou thermique, ces biomasses peuvent être transformées en charbons actifs présentant une surface spécifique élevée et d'excellentes propriétés adsorbantes. Ces matériaux sont largement utilisés pour le traitement des effluents industriels contaminés par des métaux lourds, des pesticides ou des composés organiques toxiques [16,17].



Figure 3: grignon d'olive



Figure 5 :Épluchures et déchets de fruits et légumes

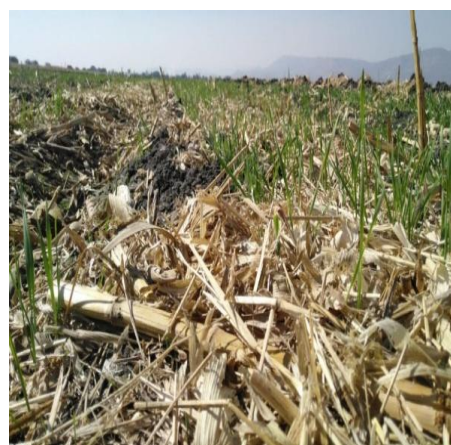


Figure 4: residus lignocellulosique



Figure 6:valorisation des déchets végétal [18]

I.3. Classification des déchets alimentaires :

La classification des déchets alimentaires permet d'identifier leurs caractéristiques principales, et d'évaluer leur potentiel de réutilisation dans les domaines énergétique, agronomique, environnemental et industriel.

I.3.1 Classification par origine :

Les déchets agricoles et d'élevage représentent, en volume, la fraction la plus importante des déchets de la filière agroalimentaire. Ils comprennent les résidus de culture tels que les pailles, les fanes, les rafles, les tiges, les feuilles ainsi que les effluents d'élevage, les fumiers et les sous-produits animaux issus des abattoirs.

Les déchets issus de la transformation industrielle des produits alimentaires sont générés lors des opérations de préparation, de tri, d'extraction, de raffinage ou de conditionnement des matières premières agricoles.

Les déchets ménagers correspondent principalement à la fraction fermentescible des ordures ménagères produites par les foyers domestiques. Ils comprennent les épluchures de fruits et légumes, les restes de repas, les produits périmés ainsi que divers déchets organiques biodégradables. Dans les pays en développement, cette fraction organique représente une part très importante des déchets solides municipaux. En Algérie, elle constitue environ 50 à 70 % de la masse totale des déchets ménagers collectés, en raison des habitudes alimentaires et de la forte proportion de matières organiques dans les ordures urbaines. Cette richesse en matière organique rend ces déchets particulièrement adaptés aux procédés biologiques de traitement tels que le compostage ou la digestion anaérobie.

Les déchets de distribution et de restauration sont les résidus qui se produisent dans les marchés, les grandes et moyennes surfaces, les restaurants, les cantines et les établissements de restauration collective. Les déchets de distribution et de restauration contiennent surtout des produits invendus. Les déchets de distribution et de restauration comprennent aussi des denrées périmées, des restes de cuisine et des emballages alimentaires souillés. Ce type de déchets présente une grande variété et une forte proportion de matière organique qui se décompose facilement. Ce type de déchets constitue une ressource intéressante pour le compostage, l'alimentation animale ou la méthanisation, à condition de faire un tri efficace à la source.

I.4- Classification par nature physicochimique :

Les déchets inorganiques d'origine alimentaire sont principalement représentés par les coquilles de mollusques. Dans la pratique industrielle, la majorité des déchets alimentaires appartient à la catégorie des déchets mixtes, associant simultanément des fractions organiques et inorganiques dans des proportions variables. Cette hétérogénéité complique souvent les opérations de tri, de traitement et de valorisation. Les déchets mixtes peuvent contenir à la fois des matières biodégradables, des particules minérales, des huiles, des sels, des plastiques alimentaires ou encore des contaminants microbiologiques [19].

I-5-Impact environnemental des déchets alimentaires

I.5.1 Pollution des sols et des eaux

L'agriculture intensive, pratiquée par l'industrie agroalimentaire, utilise des produits chimiques tels que les pesticides et les engrais pour augmenter la production. Cependant, ces produits peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement. Les pesticides peuvent polluer les sols et les cours d'eau, entraînant la mort d'organismes aquatiques et la contamination des sources d'eau potable. De plus, l'utilisation excessive d'engrais peut entraîner l'eutrophisation des cours d'eau, qui est un phénomène où une quantité excessive de nutriments dans l'eau entraîne une prolifération d'algues et une diminution de l'oxygène, nuisant ainsi à la vie aquatique.

De plus, l'élevage intensif, qui est une partie importante de l'industrie agroalimentaire, produit une quantité importante de déchets organiques tels que les excréments des animaux. Ces déchets peuvent contaminer les sols et les cours d'eau, entraînant une pollution de l'environnement et des problèmes de santé pour les populations locales. [21]

La dégradation des déchets organiques dans les sols peut également entraîner une accumulation de micro-organismes pathogènes, de composés toxiques et de métaux lourds susceptibles d'altérer les propriétés biologiques et chimiques des sols agricoles. Une mauvaise gestion des déchets alimentaires représente ainsi un risque direct pour la sécurité sanitaire des écosystèmes et des ressources en eau destinées à la consommation humaine.

I.5.2 Émissions de gaz à effet de serre :

La décomposition anaérobie des déchets alimentaires en décharge constitue une source importante d'émission de méthane (CH_4), un gaz à effet de serre particulièrement puissant. Le méthane possède un potentiel de réchauffement global environ 28 fois supérieur à celui du dioxyde de carbone sur une période de cent ans, ce qui en fait l'un des principaux contributeurs au changement climatique. Les décharges de déchets organiques représentent ainsi une source anthropique significative d'émissions de méthane à l'échelle mondiale [22,23].

En plus du méthane, la dégradation des déchets alimentaires produit également du dioxyde de carbone, de l'ammoniac, du sulfure d'hydrogène et divers composés organiques volatils responsables de mauvaises odeurs et de nuisances atmosphériques. Dans certaines situations, l'incinération non contrôlée des déchets organiques peut entraîner l'émission de particules fines, de dioxines et de furanes, substances toxiques pouvant affecter la santé humaine et provoquer des troubles respiratoires ou des effets cancérogènes à long terme [24].

Par ailleurs, le gaspillage alimentaire représente également un gaspillage énergétique indirect. Toute denrée alimentaire produite puis jetée a mobilisé inutilement de l'énergie pour sa culture, son transport, sa transformation, sa réfrigération et sa distribution. Ainsi, les impacts climatiques des déchets alimentaires dépassent largement les seules émissions générées lors de leur élimination [25].

I.5.3 Impact des coquilles d'œufs sur l'environnement :

Les déchets de coquilles d'œufs contiennent toujours des membranes et des restes de blanc et de jaune d'œuf. Leurs principaux impacts environnementaux sont le risque de propagation d'agents pathogènes comme les salmonelles (*salmonella*) qui provoquent chez l'espèce humaine des maladies telles que :

- La fièvre typhoïde,
- La fièvre paratyphoïde
- La salmonellose

Et aussi l'émission d'odeurs désagréables et la production de lixiviats dans les décharges [10].

I.6.Conclusion :

L'analyse des différentes catégories de résidus, qu'ils soient d'origine animale ou végétale, met en évidence un potentiel de valorisation énergétique, agricole et industrielle qui demeure aujourd'hui sous-exploité à l'échelle locale [2,5].

En l'absence de filières de valorisation adaptées, ces résidus génèrent des lixiviats, des émissions de gaz à effet de serre et diverses nuisances sanitaires, ce qui justifie le développement de stratégies intégrées de réduction, de recyclage et de valorisation, conformément aux principes de l'économie circulaire [16,17].

CHAPITRE 2 :

**Biosorbants issus des déchets
alimentaires pour le traitement des
eaux colorées**

II.1. Introduction :

Les déchets alimentaires offrent beaucoup de biomasse. La transformation des déchets alimentaires en bioadsorbants permet de nettoyer les eaux contaminées. Parmi les bioadsorbants, les coquilles d'œufs sont très utiles. L'efficacité des coquilles d'œufs dépend du pH, de la température, du temps de contact et de la concentration du polluant. Ces observations montrent que les coquilles d'œufs constituent une option simple et efficace pour le traitement des eaux contaminées [1].

II.2. Valorisation des déchets alimentaires

II.2.1 Définition de la valorisation :

La valorisation consiste à transformer les déchets en produits ou ressources utiles. Des méthodes biologiques, chimiques, thermiques ou physiques servent à la valorisation. Ces méthodes permettent de produire de l'énergie, des engrais, des biomatériaux. [1,2].

II.2.2. Intérêt de la valorisation des déchets alimentaires :

La valorisation des déchets alimentaires présente plusieurs avantages importants sur les plans environnemental, économique et industriel.

- a) Réduction de la pollution environnementale :** La valorisation diminue la quantité de déchets qui vont à la décharge et limite la production de liquides polluants et de gaz qui réchauffent la planète [2].
- b) Production d'énergie renouvelable :** Les restes alimentaires des ménages et des industries agroalimentaires sont transformés par méthanisation pour produire du biogaz [3].
- c) Préservation des ressources naturelle :** La valorisation réutilise les matières qui seraient perdues.

Création de valeur économique : La valorisation des déchets crée des opportunités économiques et diminue les coûts de gestion des déchets.

II.3. Biosorbants issus des déchets alimentaires :

II.3.1. Définition des biosorbants :

Les biosorbants sont des matériaux naturels ou dérivés de biomasses capables de fixer et d'éliminer différents polluants présents dans les eaux usées par des phénomènes d'adsorption. Ils sont généralement obtenus à partir de résidus agricoles, industriels ou alimentaires riches en cellulose, lignine, protéines ou composés minéraux. Ces matériaux présentent une structure poreuse et possèdent différents groupes fonctionnels de surface, tels que les groupes hydroxyles, carboxyles ou amines, qui participent à l'interaction avec les molécules polluantes [4,5].

II.3.2. Types de déchets alimentaires utilisés comme biosorbants :

De nombreux déchets alimentaires ont été étudiés comme adsorbants pour l'élimination des colorants et des métaux lourds des eaux usées. Parmi les matériaux les plus utilisés figurent :

- 1. Les coquilles d'œufs**
- 2. Les pelures de bananes**
- 3. Les noyaux de fruits**
- 4. Les résidus de café**

Ces biomasses peuvent être utilisées directement après séchage et broyage ou transformées en charbons par carbonisation et activation.

II.4. Préparation des bioabsorbants à partir des déchets alimentaires :

II.4.1. Prétraitement :

La biomasse naturelle renferme diverses impuretés qui nuisent à son efficacité pour absorber les métaux lourds et les colorants. Par conséquent, dans les applications pratiques, il est courant de l'activer et de la modifier au préalable afin d'optimiser sa capacité d'absorption.

Avant leur utilisation, les déchets alimentaires subissent généralement plusieurs étapes de prétraitement :

1. Lavage pour éliminer les impuretés
2. Séchage afin de réduire l'humidité
3. Broyage pour augmenter la surface de contact

4. Tamisage pour obtenir une granulométrie homogène.

Ces étapes améliorent la stabilité et l'efficacité du matériau adsorbant [6,7]

II.4.2. Carbonisation.

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (on utilise l'azote généralement) à des températures allant de 400 à 1000°C ; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone se retrouvent dans les feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite de manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Les différents paramètres déterminants la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont :

- La vitesse du chauffage du four
- La température finale de pyrolyse
- Le temps de résidence dans le four
- La nature du matériau de départ.

Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique [8].

II.4.3. Activation :

L'activation vise à améliorer davantage les propriétés absorbantes du charbon obtenu. Elle peut être soit physique, chimique et composé [9].

- **Activation physique**

Permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz [8].

L'activation physique est une technique qui permet d'accroître la porosité et d'amplifier la surface spécifique du matériau carboné. Elle comprend généralement plusieurs étapes

successives : le lavage de la biomasse afin d'éliminer les impuretés, le séchage pour réduire sa teneur en eau, le broyage et le tamisage pour obtenir une granulométrie homogène, puis la carbonisation sous atmosphère contrôlée afin de former une matrice carbonée. Finalement, le matériau est activé à une température élevée, habituellement en présence de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone (CO_2), cela qui aide à la création et à l'extension des pores. Cette activation renforce les capacités d'absorption du charbon obtenu, lui permettant d'être plus performant dans le retrait des colorants, des métaux lourds et d'autres polluants présents dans les eaux résiduaires.

- **Activation chimique**

Les modifications chimiques du matériau bio adsorbant nécessitent un lavage suivi d'une exposition à divers acides, bases et solvants organiques, tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), la soude caustique (NaOH) et l'hydroxyde de potassium (KOH). Ces agents entraînent des changements dans la structure interne de la biomasse et augmentent la présence de groupes fonctionnels tels que les carboxylates et les hydroxyles, ce qui favorise les réactions d'adsorption. Par exemple, le traitement à la soude peut accroître l'alcalinité de la surface, renforçant ainsi l'attraction pour les colorants chargés négativement.

- **Activation composée**

L'association de modifications physiques et chimiques permet de concevoir des matériaux adsorbants aux performances optimales. Un traitement thermique préalable, suivi d'un traitement chimique, augmente non seulement la surface spécifique, mais renforce également la fonctionnalisation de la surface, ce qui améliore l'efficacité d'adsorption pour une large gamme de colorants. Ces méthodes combinées ont démontré leur efficacité, notamment dans la préparation de charbons activés à partir de déchets agricoles.

II.5. Pollution des eaux par les colorants :

Les colorants ont la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible. Cette absorption est favorisée par leur structure chimique comprenant des groupements chromophores pour la couleur, et des groupements auxochromes pour assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer. Une couleur est définie par sa longueur d'onde, ou par plusieurs longueurs d'onde [9].

II.5.2. Toxicité des colorants :

II.5.2.1. Sur la santé humaine :

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie.

En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands. D'autres recherches, ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée, l'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer.

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années.

II.5.2.2. Sur l'environnement :

La toxicité des colorants azoïques pourrait être liée, à la diminution de l'oxygène dissout dans les milieux aqueux et à la présence de substituant sur les noyaux aromatiques notamment les halogènes (particulièrement Cl) et les groupes Nitro (-NO₂) , par ailleurs leur non biodégradabilité est dû à leur poids moléculaire élevé et à leur structure complexe, ainsi les colorants azoïques sont peu disposés au catabolisme oxydatif dans les conditions

environnementales aérobies, à cause de leurs déficiences électroniques, qui est généré par l'électro-attraction des groupes Azo [9].

II.5.2.3. Techniques d'élimination des colorants

Tableau 1: Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques de dépollution des effluents textiles [9].

Technologie	Avantages	Inconvénients
Coagulation/floculation	- Equipement simple - Décoloration relativement rapide - Réduction significative de la DCO	- Formation de boues - Adjonction de produits chimiques nécessaire - Fonctionnement onéreux - Coagulants non réutilisables - Réduction spécifique de la couleur
Filtration sur membranes	- Utilisation simple et rapide - Pas d'addition de produits chimique - Faible consommation énergétique - Réduction de la couleur	- investissement important - Sélectif - Encrassement rapide de membranes - Pré et post traitements nécessaires
Adsorption	- Réduction efficace de la couleur - Technologie simple - Faible cout d'utilisation pour certains adsorbants	- Investissement et couts de fonctionnement élevés - Lent et limité en volume - Régénération des adsorbants onéreuse - Sélectif - Formation de boue
Echange d'ions	- Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	- Nécessité de régénérer la résine. - Cout des solvants de régénération élevé

Electrochimie	-Elimination rapide et efficace des polluants métallique et des colorants	- Cout énergétique élevé
Photochimie	- Elimination des colorants, sans production de boue	- Investissement de base relativement élevé ; formation de sous-produits
Procèdes biologique (Aérobie)	Approprié aux colorants insolubles	- Spécifique à certains - Décoloration variable - Grande quantités de boues générées - Besoins énergétique important
Procèdes biologique (Anaérobie)	- Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction - Réutilisation du méthane comme source d'énergie sur site.	- Produits de dégradation inconnus - Beaucoup de produits toxiques non dégradées

II.6. Adsorption des colorants sur les biosorbants :

II.6.1. Principe de l'adsorption :

Le processus d'adsorption se déroule généralement en trois étapes successives : [10].

Étape 1 : Transfert de masse externe (ou diffusion externe) Cette première phase correspond au déplacement des molécules de soluté depuis la phase liquide environnante jusqu'à la surface externe des particules adsorbants.

Étape 2 : Transfert de masse interne (ou diffusion intraparticulaire) Dans cette étape, les molécules pénètrent à l'intérieur des pores de l'adsorbant et diffusent à travers le fluide contenu dans ces pores, se déplaçant de la surface externe des grains vers leur centre.

Étape 3 : Diffusion de surface Dans certains cas, il peut également intervenir un mécanisme supplémentaire où les molécules adsorbées migrent le long des surfaces internes des pores à l'échelle d'une particule d'adsorbant

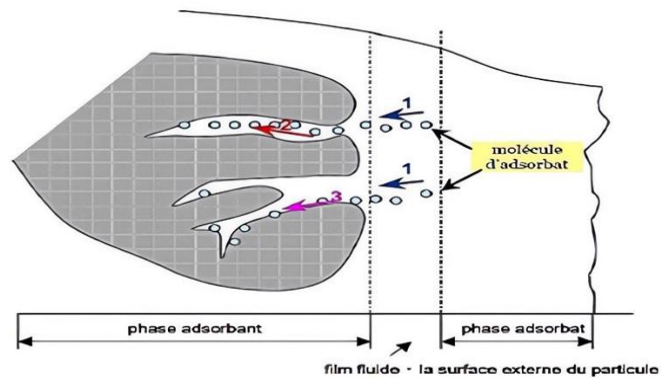


Figure 7: Schéma du mécanisme d'adsorption [10].

II.6.2. Définition :

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 [11].

On nomme habituellement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel se fixe la molécule.

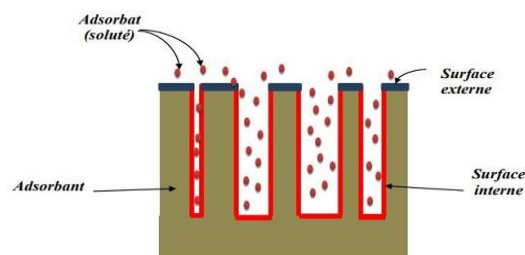


Figure 8 : phénomène d'absorption[10].

II.6.3. Les 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 et Adsorption chimique.

II.6.3.1. Adsorption chimique (ou chimisorption) :

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 [11].

II.6.3.1. Adsorption physique (Physisorption)

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 [11].

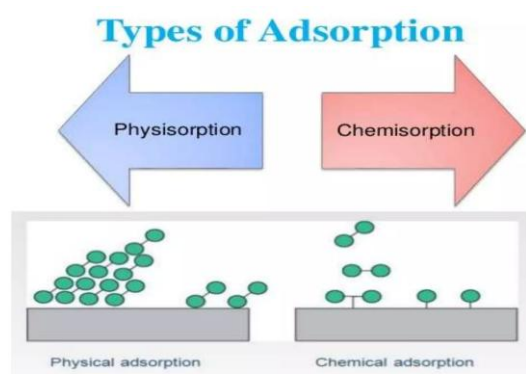


Figure 9: adsorption physique et chimique[12].

Selon la valeur de l'énergie de liaison adsorbat/adsorbant on distingue entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique, les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont rassemblés dans le Tableau 3:

Tableau 2: Les critères qui permettent de différencier l'adsorption physique et l'adsorption chimique [13].

Tableau 3: Les critères qui permettent de différencier l'adsorption physique et l'adsorption chimique [13].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waal	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorba
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées

II.6.4. Facteurs influençant l'adsorption : [11].

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbat dépend d'un nombre important de paramètres liés soit à l'adsorbant, l'adsorbat ou les conditions opératoires.

a. Facteurs liés à l'adsorbant

- Surface spécifique : la surface spécifique d'un matériau représente la surface interne et externe du matériau. Elle est exprimée en mg/g. 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.
- Polarité de l'adsorbant : Il est possible de classer l'adsorbant selon sa polarité en deux classes : 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.
- 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.

- Groupement fonctionnel : L'adsorbant présente à sa surface des groupements fonctionnels qui se diversifient 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.

b. Facteurs liés à l'adsorbat :

- Solubilité : Il revêt une grande importance lors de son adsorption : plus la solubilité est élevée, plus l'adsorption sera faible.
- 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.
- 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

c. Facteurs liés aux conditions opératoires :

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

II.6.5. Isothermes d'adsorption en phase liquide :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [14].

II.6.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : C (partition constante), L (Langmuir), H (Haute affinité) et S (Sigmoïde). La Figure illustre la forme de chaque type d'isothermes [11].

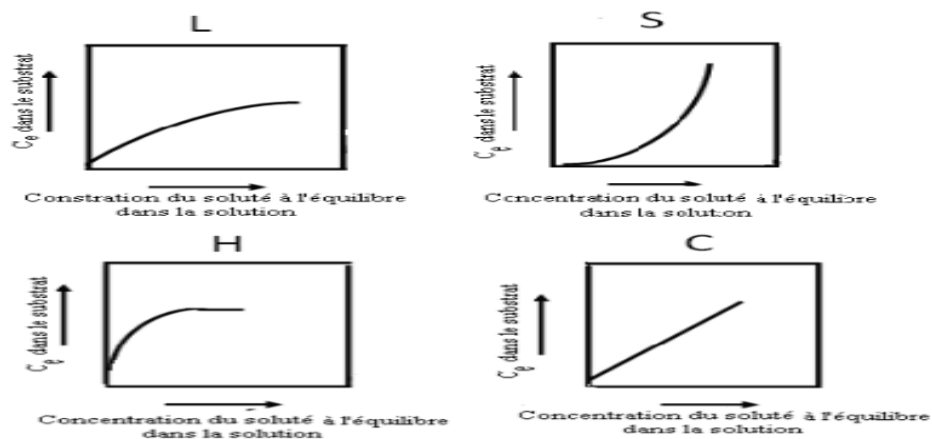


Figure 10: Classification des isothermes d'adsorption

❖ Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

❖ Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

❖ Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

❖ Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

II.6.6. Modélisation des isothermes d'adsorption :

II.6.6.1. Capacité d'adsorption

Puisque la biosorption correspond à un phénomène de matière d'une phase liquide ou gazeuse vers une phase solide, l'établissement de la matière de l'adsorbant permet de rendre compte de la répartition de la masse de polluant entre les deux phases en fonction du temps (t) [9].

Le paramètre q_t (équation 01) désigne la capacité d'adsorption à l'instant(t) s'écrit :

$$\text{Équation 1 : } q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Où :

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

C_0 : concentration initiale en soluté dans la solution (mg/L) ;

C_e : concentration en soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L) ;

V : volume de solution (L) ;

m : masse de d'adsorbant (g).

II.6.6.1. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption indique la quantité d'un adsorbat (soluté ou polluant) retenue à la surface d'un adsorbant. La quantité d'adsorbat dépend de la concentration à l'équilibre dans la solution, le tout à température constante.

Cette méthode évalue la capacité d'adsorption d'un matériau et aide à comprendre les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

II.6.6.2. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur les sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Son équation ci-dessous est applicable à l'adsorption mono moléculaire [15].:

$$\text{Équation 2 : } q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$$

Où :

q_m : la constante de Langmuir liés à la capacité maximale d'adsorption d'une monocouche (mg/g) ; K_L : l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant (L/mg).

Cette équation peut être linéarisée comme suit :

$$\text{Équation 3 : } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

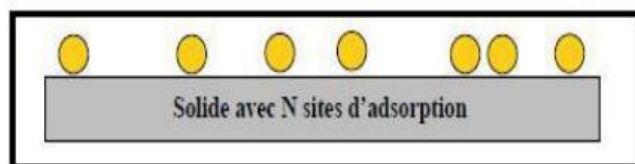


Figure 11: Isotherme de Langmuir

II.6.6.1. Isotherme de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich, est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées suivant [15]

$$\text{Équation 4 : } q_e = K_F c_e^{1/n}$$

Où :

q_e et C_e ont la même signification que dans l'isotherme de Langmuir

K_F : la constante de Freundlich indicative de la capacité d'adsorption, (mg/g).(L/mg)^{1/n}

n : une constante liée à l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant (indicative de l'intensité d'adsorption).

Cette équation peut être linéarisée

$$\text{Équation 5 : } \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

La représentation de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$, donne une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine déterminent les paramètres de l'isotherme de Freundlich K_F et n .

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$. Selon cette valeur, on distingue les différents cas suivants

$1/n = 1$: L'isotherme est linéaire de type C.

$1/n > 1$: L'isotherme est convexe de type S.

$1/n < 1$: L'isotherme est concave de type L.

$1/n \ll 1$: L'isotherme est de type H.

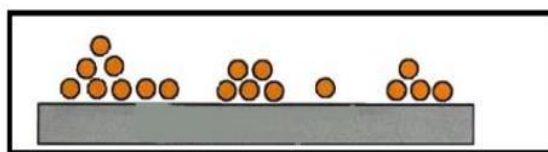


Figure 12: Isotherme de Freundlich

II.6.7. Cinétique d'adsorption :

Dans la littérature, différents modèles cinétiques ont été utilisés pour évaluer le processus d'adsorption. Deux modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre, sont les plus étudiés afin de modéliser la cinétique d'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre [15].

II.6.7.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

LAGERGREN (1898) a proposé le modèle cinétique du pseudo premier ordre. Ce modèle peut être exprimé par l'équation de la forme suivante :

$$\text{Équation 6 : } \frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Où :

q_t : est la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

q_e : est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min⁻¹).

L'intégration de l'équation donne :

$$\text{Équation 7 : } \log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t$$

Le tracé de la courbe $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t permet de déterminer la constante k_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

II.6.7.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre :

Ce modèle peut être exprimé par l'équation de la forme suivante :

$$\text{Équation 8 : } \frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Où : k_2 : est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre (g/mg.min).

L'intégration de l'équation donne :

$$\text{Équation 9 : } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L} \cdot \frac{1}{C_e}$$

Avec :

q_e et q_t : représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t respectivement (mg/g)

t : temps de contact (min).

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2.q_e$.

II.6.7. 3. Modèle de diffusion intra particulaire :

La diffusion intraparticulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption. La possibilité de la diffusion intraparticulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [9].

$$\text{Équation 10 : } q_t t = K_{int} t^{0.5} + C$$

Où :

K_{int} : Constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire en (mg/g.min^{0.5})

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite. La représentation de q_t en fonction de $t^{0.5}$ permet de calculer la constante de vitesse K_{int} et de mettre en évidence les différentes étapes du processus

II.6.7. 4. Modèle de la diffusion dans le film :

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitant, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [9].

Où :

$F = (q_t/q_e)$: la fraction partielle à l'équilibre

q_e et q_t : représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t respectivement (mg/g)

K_{fd} : Coefficient de diffusion externe (cm/s).

II.7. Conclusion :

Ce chapitre a permis de poser les bases théoriques nécessaires à la suite de l'étude expérimentale. L'analyse de la littérature montre que les colorants synthétiques, posent un problème de dépollution spécifique en raison de leur stabilité chimique et de leur faible biodégradabilité dans les milieux aqueux [7].

Face à ce constat, l'adsorption s'impose comme une technique de choix grâce à sa simplicité de mise en œuvre, à son faible coût et à l'absence de sous-produits toxiques secondaires, contrairement à d'autres procédés physico-chimiques de traitement des eaux colorées [3,4].

Enfin, le rappel des modèles cinétiques (pseudo-premier et pseudo-second ordre) et des isothermes d'équilibre (Langmuir, Freundlich) fournit le cadre d'interprétation indispensable qui sera mobilisé lors de l'exploitation des résultats expérimentaux présentés au chapitre IV [14].

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1. Introduction

Ce chapitre est réalisé au laboratoire pédagogique de filière génie des procédés **dans l'université 20 Aout 1955 SKIDDA**, nous avons fait une étude expérimentale sur les différents paramètres qui jouent un grand rôle sur l'adsorption des colorants en solution aqueuse sur la poudre de coquilles d'œuf et le charbon actif commerciale.



Figure 13 : laboratoire pédagogique

III.2. MATERIELS ET PRODUITS UTILISES :

1. **Matériels utilisés :** pour la réalisation de notre travail nous avons utilisés les matériels suivants :

- Verrerie de laboratoire.
- Balance.
- Four à moufle.
- PH mètre.
- Étuve.

- Plaque d'agitation.
- Barreau magnétique.
- Spectrophotomètre UV-Visible.
- Spectrométrie d'adsorption atomique.

2. **Produits utilisés** : pour la réalisation de notre travail nous avons utilisés les matériels suivants :

- Poudre coquilles d'œufs
- Poudre coquilles traité chimiquement
- Poudre coquilles calcine au four
- Charbon actif.
- Eau distillée.
- Bleu de Méthylène $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$.
- Solution HCl
- Solution NaOH

III.3. Colorants utilisés dans le traitement des eaux usées par adsorption :

Les colorants constituent l'une des principales catégories de polluants organiques présents dans les effluents industriels, notamment ceux provenant des industries textiles, pharmaceutiques, papetières et de l'imprimerie. Leur présence dans les eaux usées provoque une coloration importante, réduit la pénétration de la lumière et perturbe les écosystèmes aquatiques. Pour cette raison, plusieurs techniques de traitement ont été développées, parmi lesquelles l'adsorption apparaît comme une méthode simple, efficace et économique.

Dans cette étude, le colorant utilisé est le bleu de méthylène, tandis que plusieurs adsorbants naturels et modifiés ont été employés afin d'évaluer leur efficacité dans l'élimination des polluants organiques des eaux usées

✓ **Bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène est un colorant cationique largement utilisé comme polluant modèle dans les études d'adsorption en raison de :

- Sa stabilité chimique
- Sa forte coloration

- Sa solubilité élevée dans l'eau
- Sa facilité d'analyse par spectrophotométrie UV-Visible

Le bleu de méthylène est fréquemment utilisé dans les industries textiles et peut provoquer des effets toxiques sur les organismes aquatiques lorsqu'il est rejeté sans traitement adéquat.

Tableau 4 : Quelques caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

Nom usuel	Bleu de méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic Blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Masse Molaire (g/mol)	319,85 g/mol
Solubilité dans l'eau	50 g/l à 20 C°
Longueur d'onde Maximale λ_{max} (nm)	664
pH	5,9
pKa	3,8
Point de fusion (°C)	180
Couleur	Bleu foncé

III.4. Adsorbants utilisés :

1. Poudre de coquilles d'œufs

La figure ci-dessous représente les poudres coquilles d'œufs dans leur état brut. Des quantités de matériaux ont été préparées en vue de la réalisation des essais d'adsorption dans le cadre de ce travail.

Les coquilles d'œufs utilisées dans cette étude ont été collectées à partir de déchets ménagers et alimentaires. Elles ont d'abord été lavées soigneusement à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés, les matières organiques et les résidus présents à la surface. Après lavage, les

coquilles ont été séchées à l'air libre puis placées dans une étuve à une température comprise entre 80 et 105 °C pendant plusieurs heures afin d'éliminer toute trace d'humidité.

Une fois séchées, les coquilles ont été broyées à l'aide d'un broyeur mécanique jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. La poudre obtenue a ensuite été tamisée afin d'obtenir une granulométrie homogène. Par la suite, la poudre a été filtrée pour éliminer les particules indésirables

Enfin, la poudre de coquilles d'œufs préparée a été conservée dans des flacons hermétiques à température ambiante jusqu'à son utilisation dans les expériences d'adsorption



Figure 14 : poudres coquilles d'œufs

❖ Poudre de coquilles d'œufs traitée chimiquement

-Agitation de 10g de la poudre dans une solution de $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ (10g/50mL

D'eau) et 20mL de NaOH (5N) pendant 1h, pour faire précipiter l'oxyde de fer à la surface de la poudre.

-Filtration et séchage

❖ Poudre de coquilles d'œufs calcinée au four :

La calcination consiste à chauffer les coquilles d'œufs à 600°C pendant 2h30min afin de transformer le carbonate de calcium (CaCO_3) en oxyde de calcium (CaO). Cette transformation améliore les propriétés adsorbantes du matériau grâce à :

- L'augmentation de la porosité

- L'apparition de nouveaux sites actifs
- L'amélioration de la réactivité chimique.

2. Charbon actif :

Le charbon actif utilisé comme support d'adsorption au cours de ce travail est un charbon actif en poudre provenant du commerce. Le tableau (III-1) représente les caractéristiques de charbon actif utilisé.

Tableau 5 : Caractéristique de charbon actif utilise

Propriété	Charbon actif
Masse volumique apparente	376.67 kg/m ³
Masse volumique réel	940.5kg/m ³
Taille effective	0.92 mm
Porosité (η)	23.33%
Conductivité	750 μs/cm

Solution d'acide chlorhydrique (HCl) et Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH)

- Les solutions des HCl et NaOH ont été utilisée pour :
- Ajuster le pH des solutions
- Effectuer le traitement chimique des adsorbants.

III. 5. Protocoles expérimentaux :

1. Mesure du pH

Le **pH** est une notion qui permet de façon commode et précise de désigner le caractère acide, basique ou neutre d'une solution.



Figure 15 : Mesure du PH-mètre

III. 5.1. Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine de l'ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit **660 nm**. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.

$$\text{Équation 11 : } A = \log (I_0 / I) = \log (1/T) = \varepsilon \times L \times C$$

Avec :

- A : Absorbance
- I : Intensité du faisceau émergent
- I_0 : Intensité du faisceau incident
- ε : Coefficient d'extinction
- C : Concentration massique du composé dosé (g/L)
- L : Epaisseur de la cuve (cm).

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UVmini-1240 Shimizu.



Figure 16 : spectroscopie UV-Visible UVmini-1240 Shimizu

Balance :



Figure 17 : balance

III. 6. Les essais d'adsorption :

✓ Premier essai :

Dans un premier temps, une solution de bleu méthylène a été préparée à partir de 50 ml de solution mère diluée dans une fiole de 500 ml d'eau distillée. Ensuite, 2,5 g de charbon noir ont été ajoutés à cette solution. Le mélange a été placé sous agitation afin d'assurer un bon contact entre l'adsorption et les molécules du colorant.

L'essai a été poursuivi pendant une durée de 120 minutes. Au cours de l'expérience, des échantillons de 5 ml ont été prélevés toutes les 10 minutes pour suivre l'évaluation de la concentration du bleu méthylène. Chaque échantillon a été laissé décanté afin de séparer les particules solides de la phase liquide. Après décantation, le surnageant a été analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Les valeurs d'adsorption obtenues ont permis de déterminer la concentration résiduelle du colorant à chaque instant et d'évaluer l'efficacité du processus d'adsorption en fonction du temps de contact.

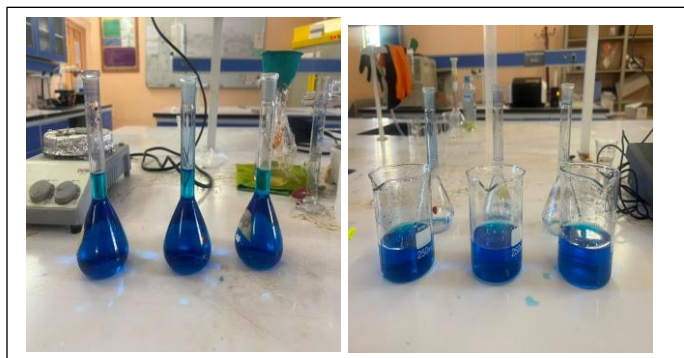


Figure 18 : essais de bleu méthylène

✓ Essais 2

Pour étudier l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène, trois essais ont été réalisés dans des fioles de 500 mL contenant respectivement 20, 40 et 60 mL de solution de bleu de méthylène. Pour chaque essai, une masse identique de 1,25 g de charbon adsorbant et 1,25 g de poudre adsorbants a été ajoutée au milieu réactionnel. Les mélanges ont ensuite été soumis à une agitation continue afin de favoriser le contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. Des prélèvements ont été effectués toutes les 10 minutes pour suivre l'évolution de la concentration résiduelle du colorant au cours du temps. Les échantillons prélevés ont été analysés par spectrophotométrie UV-Visible afin de déterminer les performances d'adsorption et les capacités d'élimination du bleu de méthylène. Par la suite, le calcul de la capacité d'adsorption a été effectué pour chaque concentration initiale.

✓ Essais 3

Différents types des températures

L'impact de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène a été examiné à des températures de 30 °C, 35 °C et 40 °C.

Afin d'évaluer l'influence de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène, trois essais ont été réalisés dans des fioles de 100 mL contenant chacune 10 mL de solution de bleu de méthylène. Les quantités de 0,5 g de charbon adsorbant et 0,5 g de poudre adsorbants lors des essais portant sur l'effet du pH. Aucun ajustement du pH n'a été effectué afin de conserver les conditions naturelles de la solution. Les expériences ont été conduites à trois températures différentes, à savoir 30 °C, 35 °C et 40 °C. Les mélanges ont été soumis à une agitation continue pendant toute la durée des essais afin d'assurer un bon contact entre

l'adsorbant et l'adsorbat. Les mélanges ont été maintenus à la température désirée pendant une heure tout en étant remués. Suite au processus de filtration, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible pour quantifier l'absorbance des solutions et ainsi établir leur concentration finale et la capacité d'adsorption associée.



Figure 19 : types des températures

✓ Essais 4

Effet des sels et du type d'adsorbant

Dans le but d'analyser l'impact des sels, divers dosages de NaCl et de Na_2SO_4 (0,1 g, 0,2 g et 0,3 g) ont été incorporés à la solution de bleu de méthylène qui contient l'adsorbant. Les combinaisons ont été remuées pendant une heure avant que l'absorbance finale soit mesurée.

L'étude s'est penchée sur l'impact du genre d'adsorbant en comparant trois substances : la poudre de coquille d'œuf chimiquement préparée, la poudre de coquille d'œuf soumise à la chaleur et un mélange comprenant 0,25 g de charbon actif et 0,25 g de poudre de coquille d'œuf. Tous les adsorbants ont été exposés à la même solution de bleu de méthylène pendant une durée d'une heure. Une fois filtrées, les concentrations restantes ont été identifiées grâce à une analyse spectrophotométrique UV-Visible dans le but de mesurer leur potentiel d'adsorption.

✓ Essais 5

Étude de l'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène

D'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène, plusieurs essais ont été réalisés dans des fioles de 100 mL contenant chacune 10 mL de solution de bleu de méthylène. Le pH de la solution a été ajusté successivement à 3, 5, 7, 8 et 10 à l'aide de

solutions acides ou basiques appropriées. Pour chaque essai, 0,5 g de charbon adsorbant et 0,5 g de poudre de coquille d'œuf ont été ajoutés à la solution. Les mélanges ont ensuite été soumis à une agitation continue pendant une durée de 1 heure afin de favoriser le processus d'adsorption. L'absorbance de la solution a été mesurée au début et à la fin de chaque expérience à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les résultats obtenus ont permis de déterminer l'effet du pH sur l'efficacité d'élimination du bleu de méthylène par les adsorbants utilisés

Chapitres IV:

Résultats et Discussion

IV.1. Introduction :

Ce chapitre a comme objectif de présenter les résultats relatifs de l'influence des paramètres expérimentaux sur la l'adsorption du BM par le biosorbant choisie, à savoir le pH du milieu, la quantité de l'adsorbant, le temps de contact adsorbat/adsorbant, la force ionique et enfin la température. Ceci est dans le but de vérifier la capacité d'adsorption du biosorbant et d'optimiser les paramètres opérationnels pour une éventuelle utilisation dans le traitement des eaux usées, notamment pour le traitement des effluents contenant du bleu méthylène.

IV.2. Etablissement de la Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage présente une excellente linéarité ($R^2 = 0,99$), permettant de déterminer avec précision les concentrations résiduelles de bleu de méthylène lors des essais d'adsorption.

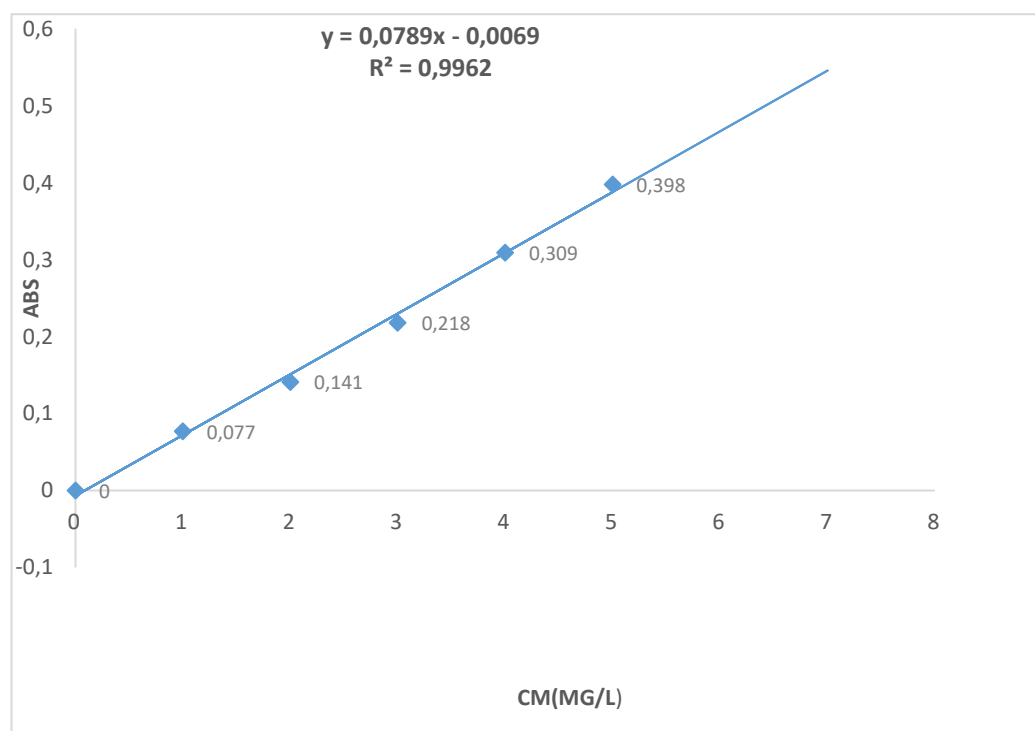


Figure 20: Courbe d'étalonnage

IV.2. Adsorption de BM sur coquille d'œufs :

IV.2.1. L'évolution de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps:

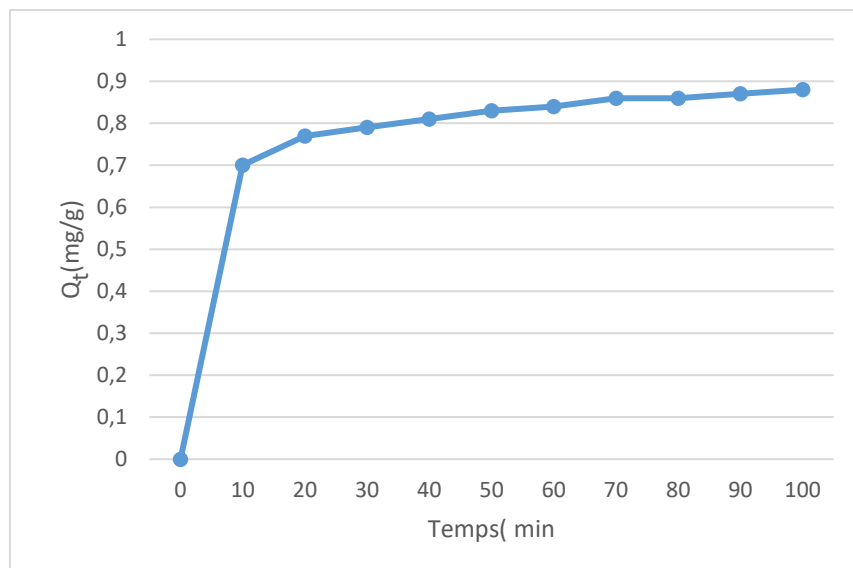


Figure 21 : L'évolution de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps

La courbe obtenue indique que la capacité d'adsorption Q_t augmente progressivement avec le temps de contact jusqu'à atteindre un plateau qui correspond à l'équilibre d'adsorption. L'évolution montre que le colorant se fixe progressivement sur les sites actifs de l'adsorbant, avec une capacité maximale d'environ $Q_e = 0,89$ mg/g.

IV.2.2. Effet de la concentration initiale de Bleu de méthylène :

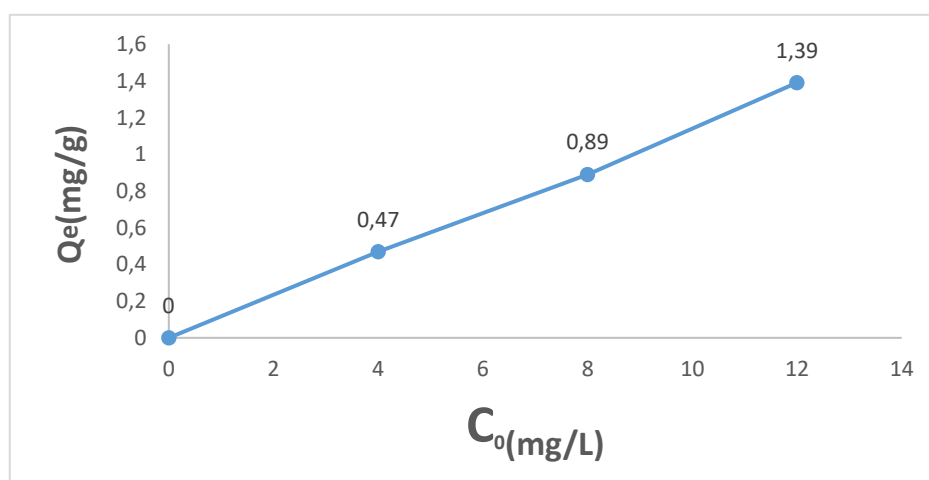


Figure 22 : Effet de la concentration initiale de Bleu de méthylène

La courbe montre la capacité d'adsorption Q_e augmente avec la concentration initiale. L'augmentation indique que le bleu de méthylène à concentration plus élevée favorise le transfert vers les sites actifs de l'adsorbant. Le transfert améliore l'adsorption et permet une meilleure utilisation de la capacité adsorbants du matériau.

IV.2.3. Effet du pH :

Il est connu que le pH joue un rôle majeur dans les phénomènes d'adsorption. Pour cela nous avons fait varier ce paramétré de 3 à 10, alors que la concentration initiale du BM, la température et le rapport solide liquide sont maintenus constants.

La courbe $Q_e = f(\text{pH})$ montre que le pH du milieu influence fortement la capacité d'adsorption du bleu de méthylène. Les valeurs de Q_e . L'adsorption augmente de pH 3 à pH 7, atteint son maximum à pH 7 ($Q_e = 5,58 \text{ mg/g}$), puis diminue légèrement à des pH plus élevés. Les résultats montrent que l'adsorption est optimale en milieu neutre ou légèrement basique. La diminution aux pH extrêmes est due à des changements dans les interactions entre les molécules du colorant et les sites actifs de l'adsorbant.

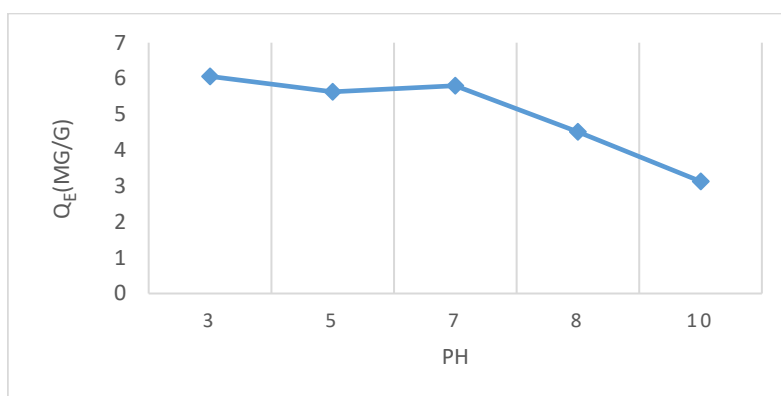


Figure 23: la courbe Q_e en fonction du pH

IV.2.4. Effet de la température :

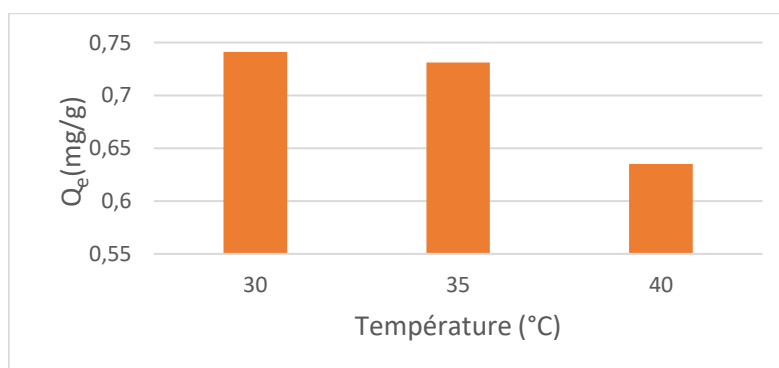


Figure 24: effet de la température

La courbe d'influence de la température indique que la capacité d'adsorption Q_e baisse quand la température monte de 30 à 40 °C. La valeur maximale de Q_e est réalisée à 30 °C, suggérant que l'adsorption du bleu de méthylène est privilégiée à une température basse. Cette baisse de la capacité d'adsorption avec la montée en température indique un processus d'adsorption de type exothermique.

IV.2.5. Effet du sel sur l'adsorption du bleu de méthylène :

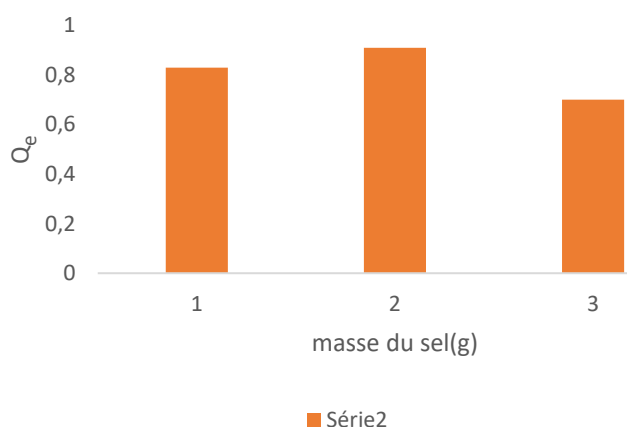


Figure 25: Effet du sel sur l'adsorption du BM

L'examen de l'impact des sels aide à mesurer l'effet des ions dissociés sur le pouvoir d'adsorption du matériau adsorbant. Lorsqu'ils sont exposés à des sels, les ions peuvent rivaliser avec les molécules de bleu de méthylène pour les emplacements actifs de l'adsorbant. Cette recherche offre donc la possibilité d'évaluer l'efficacité de l'adsorbant dans des conditions se rapprochant davantage des eaux réelles, généralement chargées de sels dissous.

IV.2.5. Effet du type d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène :

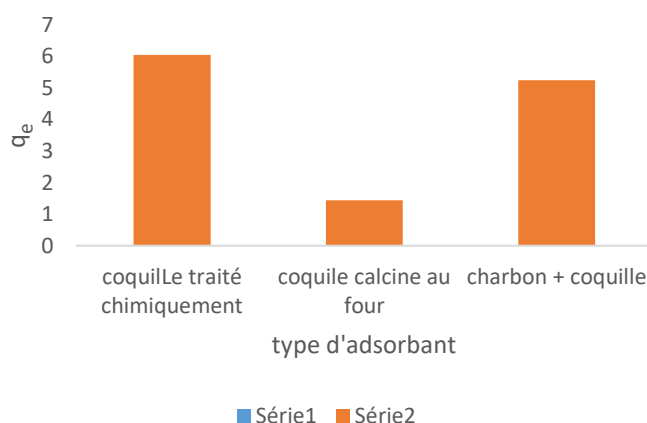


Figure 26: Effet du type d'absorbant sur l'absorption BM

La courbe montrant l'impact du type d'adsorbant indique que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène change en fonction du matériau employé. La poudre de coquille d'œuf chimiquement traitée offre la plus grande capacité d'adsorption (Q_e). $Q_e=6,04$ mg/g), vient ensuite le mélange charbon-coquille ($Q_e=5,24$ mg/g. Cependant, la capacité d'adsorption (Q_e) est la plus faible avec la coquille d'œuf calcinée.

(Q_e) =1,44 mg/g). Ces constatations suggèrent que l'approche chimique améliore considérablement les qualités d'adsorption de la coquille d'œuf.

IV.2.6. Cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'absorption dans le traitement des eaux usées est un paramètre indispensable car elle fournit des informations importantes concernant le mécanisme de la réaction d'absorption.

IV.2.6.1. Modèle de pseudo-premier ordre :

En se basant sur les paramètres de ce modèle cinétique, obtenus à partir de sa forme linéaire voir équation (07), il ressort que le modèle de pseudo-premier ordre est insuffisant pour décrire l'élimination de BM par le biosorbant dans la gamme de concentration étudiée

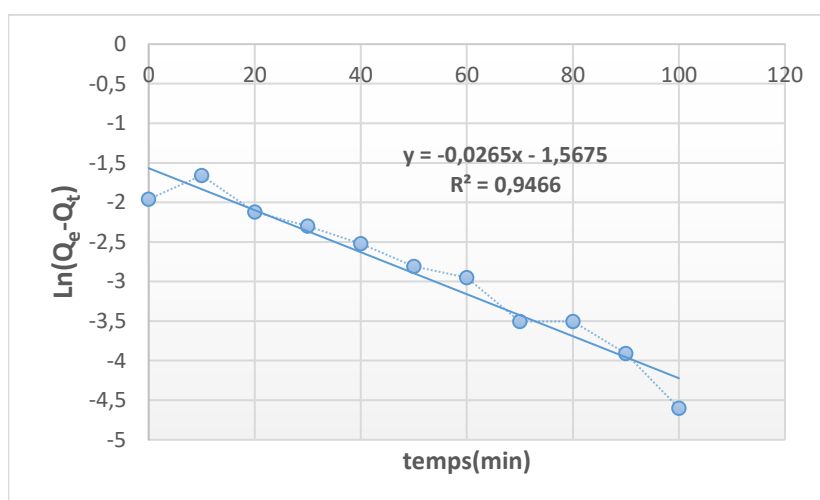


Figure 27: Modèle de pseudo-premier ordre

IV.2.6.2. Modèle de pseudo-second ordre :

Les paramètres de ce modèle obtenus à partir de la linéarisation de l'équation.

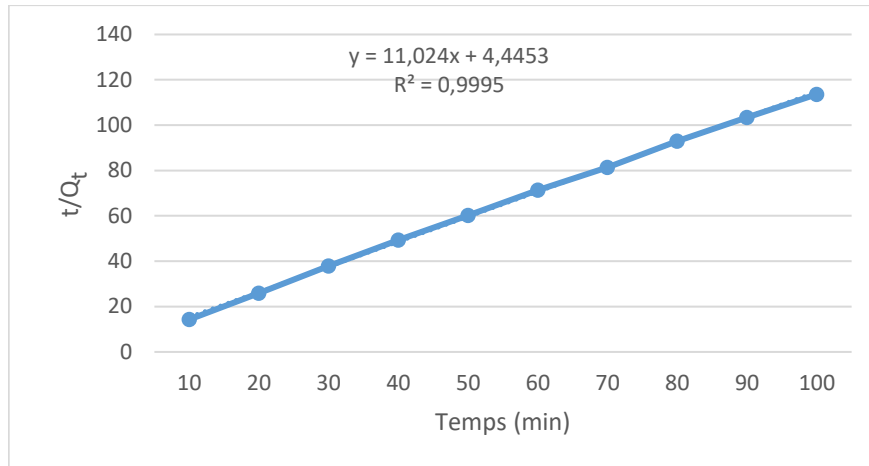


Figure 28: Modèle de pseudo-second ordre

Interprétation cinétique d'adsorption :

L'ajustement des données expérimentales aux modèles cinétiques a montré que le modèle de pseudo-premier ordre présente un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,9466$, tandis que le modèle de pseudo-second ordre présente un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,9995$.

La valeur de R^2 obtenue pour le modèle de pseudo-second ordre est très proche de l'unité et supérieure à celle du modèle de pseudo-premier ordre. Cela indique que le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant étudié.

IV.2.7. Isotherme d'absorption :

L'isotherme d'adsorption montre comment un adsorbant retient un polluant à l'équilibre. L'isotherme d'adsorption indique également la capacité maximale d'adsorption. L'isotherme d'adsorption permet d'évaluer la capacité maximale d'adsorption du système.

Généralement deux modèles sont utilisés : modèle de Langmuir et de Freundlich.

IV.2.7.1. Modelé de Langmuir :

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption se fait sur une surface uniforme avec un nombre limité de sites actifs identiques. Un site ne retient qu'une molécule, et cela forme une monocouche d'adsorbat.

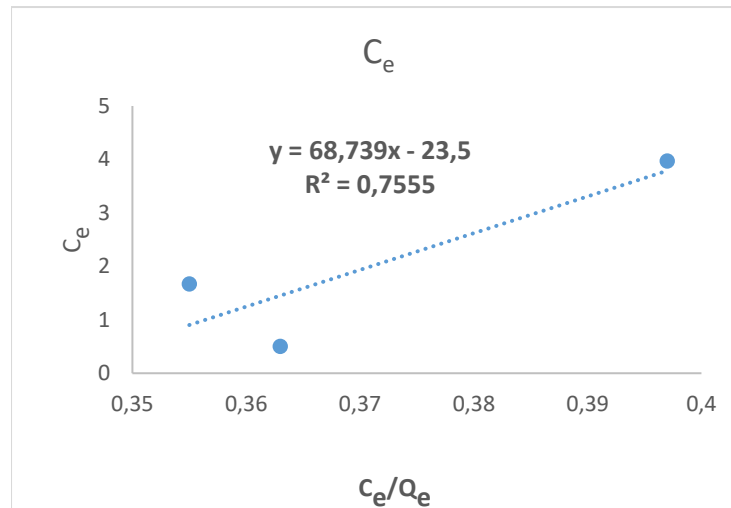


Figure 29: modèle de Langmuir

IV.2.2. Modelé de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est empirique. Il suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène, avec des sites d'adsorption aux énergies variées.

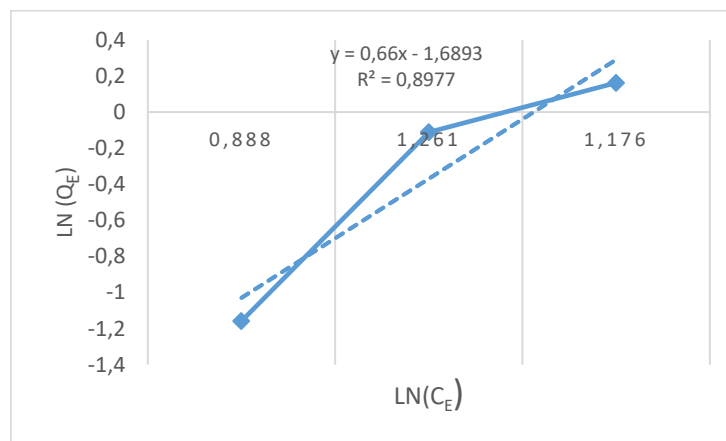


Figure 30: model de Freundlich

Interprétation :

La comparaison des coefficients de détermination (R^2) obtenus pour les deux modèles montre que le modèle de Freundlich ($R^2 = 0,8977$) s'ajuste mieux aux données expérimentales que le modèle de Langmuir ($R^2 = 0,7555$). Ce résultat indique que l'adsorption étudiée se produit préférentiellement sur une surface hétérogène, avec des sites d'adsorption d'énergies variées, plutôt que sur une surface uniforme à sites identiques comme le suppose le modèle de Langmuir. Cela suggère également que l'adsorption ne se limite probablement pas à la formation d'une simple monocouche.

IV.3. Conclusion :

Les résultats de ce travail, qui porte sur l'élimination d'un polluant organique par adsorption des eaux usées, montrent que la poudre de coquilles d'œufs agit comme biosorbant pour enlever le bleu de méthylène. Les essais expérimentaux indiquent que l'adsorption atteint son meilleur dans conditions optimales sont un pH de 3, une température de 30 °C et un temps de contact de 120 minutes. La coquille d'œuf traitée chimiquement a montré la meilleure performance avec une capacité d'adsorption de 6,04 mg/g. L'analyse cinétique confirme l'adéquation du modèle de pseudo-second ordre ($R^2 = 0,9995$) et l'isotherme de décrit Freundlich ($R^2 = 0,8977$) le mieux l'équilibre d'adsorption, ce qui suggère une fixation en monocouche de nature plutôt chimique sur une surface homogène [14]

Conclusion générale :

Ce mémoire s'est intéressé à la valorisation de la poudre de coquilles d'œufs comme biosorbant à faible coût pour l'élimination du bleu de méthylène présent dans les eaux usées par adsorption.

Sur le plan expérimental, les résultats ont montré que la poudre de coquilles d'œufs constitue un biosorbant efficace pour l'élimination du bleu de méthylène. Les meilleures performances d'adsorption ont été obtenues à pH 3, à une température de 30 °C et pour un temps de contact de 120 minutes, avec une capacité d'adsorption maximale de 6,04 mg/g. L'étude cinétique a révélé que le processus suit un modèle de pseudo-second ordre, tandis que l'équilibre d'adsorption est mieux décrit par le modèle de Freundlich ($R^2 = 0,8977$), ce qui traduit une fixation en monocouche à caractère plutôt chimique sur une surface globalement homogène.

Au-delà des résultats chiffrés, ce travail illustre concrètement les principes de l'économie circulaire : un sous-produit alimentaire est transformé en matériau fonctionnel pour le traitement des eaux, ce qui réduit à la fois la charge polluante des effluents colorés et les nuisances liées à l'accumulation des coquilles d'œufs.

Ces résultats restent toutefois ceux d'une étude à l'échelle du laboratoire. Pour confirmer la pertinence d'une application plus large, il serait utile, dans des travaux futurs, de tester le biosorbant sur des effluents réels multi-polluants, d'évaluer ses possibilités de régénération et de réutilisation sur plusieurs cycles, et d'étudier le passage à une échelle pilote afin d'apprécier sa viabilité technico-économique pour le traitement des eaux usées colorées.

Références bibliographiques :

Chapitre 1 :

- [1] **ONU-Eau / UNESCO** (2023). Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2023 : Partenariats et coopération pour l'eau. Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO), Paris. Disponible sur : [la pollution des ressources hydrique - Recherche](#)
- [2] R. Gómez-García Valorisation des sous-produits agroalimentaires : du passé au présent et perspectives, J. Environ. Manage. 2021.
- [3] S. Scherhauser Les impacts environnementaux du gaspillage alimentaire en Europe, Waste Manage., 2018.
- [4] N. Wani Nouvelles perspectives sur la sécurité alimentaire et la durabilité environnementale grâce à la gestion des déchets alimentaires, Environ. Sci. Pollut. Res., 2023.
- [5] P. Sharma Traitement durable des déchets alimentaires pour la production de produits biosourcés pour une bioéconomie circulaire] Bioresour. Technol., 2021.
- [6] J. Gregg, S. Smith, et J. Ørke, "Valorisation des bio-résidus dans les secteurs alimentaire et forestier en soutien à une bioéconomie circulaire : une revue," J. Clean. Prod., vol. 267, art. 122093, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122093>
- [7] A. Pires Dairy Sous-produits : Un aperçu de la valorisation du lactosérum et du lactosérum de deuxième fromage, Aliments, 2021.
- [8] E. Shawky et al., "Biosourcing à partir de sous-produits : une revue complète des molécules bioactives dans les flux de déchets agro-alimentaires pour la valorisation et les applications durables," Bioresour. Technol., vol. 395, art. 130396, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130396>
- [9] H. Amiri La chitine et le chitosane issus des flux de valorisation des déchets de crustacés peuvent soutenir les systèmes alimentaires et les Objectifs de développement durable de l'ONU, Nat. Food, 2022.
- [10] B. D. Odilia, Mémoire de master, «L'influence d'un ajout minéral sur les performances des matériaux cimentaires,» 2022.
- [11] S. P. N. H. I. Č. Zorica Tomić, «Tendances et opportunités dans la valorisation des déchets de coquilles de crustacés : vers une utilisation durable dans les matériaux d'emballage et le traitement des eaux usées,» environments, 2026. Disponible sur « [environnements-13-00054.pdf](#)»

- [12] R. Rațu « Application des sous-produits agro-alimentaires dans l'industrie alimentaire ; Agriculture, 2023.
- [13] F. Mohamed Abdoul- Matériaux issus du marc d'olives comme bioadsorbants efficaces pour le processus de retrait des phénols totaux des effluents de moulin à huile], *Molecules*, 2023.
- [14] H. Annab Une proposition pour le traitement durable et la valorisation des déchets de moulin à olives], *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019.
- [15] J. Aschemann-Witzel Utilisation des sous-produits recyclés dans les systèmes agroalimentaires du point de vue des consommateurs : un aperçu de ce que nous savons et de ce qui manque, *Technol. Forecast. Soc. Change*, 2021.
- [16] N. Karić Valorisation des biodéchets : les déchets agricoles comme biosorbants pour l'élimination des polluants (in)organiques dans le traitement des eaux usées, *Chem. Eng. J. Adv.*, 2021.
- [17] D. Sud Les déchets agricoles comme adsorbant potentiel pour piéger les ions métalliques lourds dans les solutions aqueuses — a review, *Bioresour. Technol.*, 2008.
- [18] PAPREC, «Récupération des déchets agroalimentaires agroalimentaires,» [En ligne]. Available: <https://www.paprec.com/en/our-solutions/recovery-solutions/agro-waste-recovery/>. [Accès le 29 juin 2026].
- [19] Messaoud-Bouregghda, M.Z. Titre de l'article sur la gestion des déchets ménagers en Algérie. *Journal de l'Économie Circulaire et du Développement Durable*, Université M'Hamed Bougara, Boumerdès, Algérie. (2022).
- [20] A. O. . S. D. M. S. P. K. N. K. S. S. I. Pinku Chandra Nath , «Valorisation des déchets alimentaires comme alimentation animale : un pas vers une gestion durable des déchets alimentaires et une bioéconomie circulaire,» *Animals*, 2023. Disponible sur « [animals-13-01366-v2.pdf](#)»
- [21] O. KEMBERLY, «les impacts environnementaux de l'industrie agroalimentaire,» 27 JUILLET 2024. [En ligne]. Available: <https://dynamiquevoile.fr/les-impacts-environnementaux-de-lindustrie-agroalimentaire/>. [Accès le 29 JUIN 2026].

[22] J. Zhu « Les émissions du berceau à la tombe liée aux pertes et gaspillages alimentaires représentent la moitié des émissions totales de gaz à effet de serre des systèmes alimentaires Nat. Food, 2023.

[23] S. D. Porter « Un demi-siècle d'émissions de gaz à effet de serre en phase de production liées aux pertes et gaspillages alimentaires dans la chaîne d'approvisionnement alimentaire mondiale Sci. Total Environ., 2016.

[24] S. Varjani « Nexus déchets alimentaires et changement climatique : décryptage des liens entre impacts, projections et émissions », Environ. Pollut., 2024.

[25] Y. Munesue « Les effets de la réduction des pertes et gaspillages alimentaires sur l'insécurité alimentaire mondiale, les ressources naturelles et les émissions de gaz à effet de serre », Environ. Econ. Policy Stud., 2014.

Chapitre 2 :

[1] Galanakis, C. M. (2012). Récupération de composants à haute valeur ajoutée à partir des déchets alimentaires : technologies conventionnelles, émergentes et applications commercialisées. Trends in Food Science & Technology.

[2] Mirabella, N., Castellani, V. et Sala, S. (2014). Options actuelles pour la valorisation des déchets de fabrication alimentaire : une revue. Journal of Cleaner Production.

[3] Pham, T. P. T., Kaushik, R., Parshetti, G. K., Mahmood, R. et Balasubramanian, R. (2015). Technologies de conversion des déchets alimentaires en énergie : état actuel et orientations futures. Waste Management.

[4] Bhatnagar, A. et Sillanpää, M. (2010). Utilisation des déchets agro-industriels et municipaux comme adsorbants potentiels pour le traitement de l'eau : une revue. Chemical Engineering Journal.

[5] Sud, D., Mahajan, G. et Kaur, M. P. (2008). Les déchets agricoles comme adsorbants potentiels pour séquestrer les ions de métaux lourds des solutions aqueuses : une revue. Bioresource Technology, 99(14).

[6] M. A. Z. Yahya et C. W. Z. Ngah, "Matériaux bio-déchets agricoles comme précurseurs durables du charbon actif : une revue," Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 46, pp. 218–235, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>

- [7] A. Demirbas, "Charbons actifs à base agricole pour l'élimination des colorants des solutions aqueuses : une revue," J. Hazard. Mater., vol. 167, no. 1–3, pp. 1–9, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.114>
- [8] K. M. R. BENARIMA Abd El Hakim, Mémoire de master « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs,» 2017.
- [9] A. D. Bouit Sabiha, Mémoire de master «Elimination d'un polluant organique par adsorption sur matériau naturel,» 2021. Disponible sur « https://www.bing.com/ck/a?!&&p=f0371a33d6f933a5384e7374f94a3d820762e8addda5fe8c938f0ce00caed239JmltdHM9MTc4MjYwNDgwMA&pptn=3&ver=2&hsh=4&fclid=32eb0ec0-8260-60e7-2d88-1bb1830a616f&psq=Elimination+d%e2%80%99un+polluant+organique+par+adsorption+sur+mat%e2%80%99riau+naturel+Universit%e2%80%99Mohammed+Seddik+Benyahia+%e2%80%93+Jijel&u=a1aHR0cDovL2RzcGFjZS51bml2LWppamVsLmR6OjgwODAwG1sdWkvYml0c3RyZWZtL2hhbmRsZS8xMjM0NTY3ODkvMTAxMjAvTS1HUC5FTlYtMjAyMS0wNC5wZGY_c2VxdWVuY2U9MQ»
- [10] T. BENKHELIFACHAKIRA, Mémoire de master ; «Préparation d'un bio-composite à base des nanoparticules magnétiques, application à l'élimination d'un colorant cationique d'une solution aqueuse.,» 2025. Disponible sur « [content](#)»
- [11] M. F. HAROUNE Leticia, « Valorisation des écorces d'orange et les coquilles d'œuf dans le domaine de traitement des eaux usées,» 2025.
- [12] slideshare, «Basics of adsorption,» [En ligne]. Available: <https://fr.slideshare.net/slideshow/basics-of-adsorption/238524324>. [Accès le 29 juin 2026].
- [13] B. Abdellah, cours«Procédés d'Adsorption». [ADSORPTION](#)
- [14] H. Freundlich, "Über die Adsorption in Lösungen" [Sur l'adsorption en solution], Z. Phys. Chem., vol. 57, pp. 385–470, 1907. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- [15] S. A. HAMDOD Amira, «Etude bibliographique sur l'adsorption de quelquescolorants par des bio-adsorbant.,» 2020.

Annexe

Tableau 6: Tableau étalonnage

Concentration mg/L	1	2	3	4	5
Absorbance	0,077	0,141	0,218	0,309	0,398

Tableau 7: concentration du bleu de méthylène en fonction du temps

T(min)	Q _t
0	0,48
10	0,70
20	0,77
30	0,79
40	0,81
50	0,83
60	0,84
70	0,86
80	0,86
90	0,87
100	0,88

Tableau 8: Concentration initial de bleu méthylène

Volume BM(ml)	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	Q _e (mg/g)
20	4	1,67	0,47
40	8	3,53	0,89
60	12	5,04	1,39

Tableau 9: Mesures des pH

pH	3	5	7	8	10
(0min) avant ABS	0,682	0,620	0,704	0,612	0,633
(60min) après ABS	0,204	0,235	0,246	0,256	0,386

pH	C _e (mg/L)	Q _e (mg/L)
3	10,28	Q _e
5	10,67	6,06
7	3,21	5,63
8	3,33	5,8
10	4,98	4,51

Tableau 10: les différentes températures

Températures (°C)	30	35	40
(0min) avant ABS	0,693	0,693	0,693
(60 min) après ABS	0,108	0,116	0,192

Tableau 11: cinétique d'adsorption

T(min)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t/Q _t	14,29	25,97	37,97	49,38	60,24	71,43	81,4	93,02	103,45	113,64

Tableau 12: modèle Langmuir

C_e/Q_e	C_e
0	0
0,355	1,67
0,397	3,97
0,363	0,504

Tableau 13: modèle Freundlich

$C_e(\text{mg/L})$	$(Q_e(\text{mg/g}))$	$\ln(C_e)$	$\ln(Q_e)$
1,58	0,39	0,458	-0,942
3,53	0,89	1,261	-0,117
2,55	1,89	0,936	0,637