

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE 20 AOÛT 1955 SKIKDA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Ingénierie & Gestion de l'Eau

*PRÉPARATIONS ET APPLICATION D'UN
BIOPOLYMERE MODIFIE DANS
L'ÉLIMINATION D'UN COLORANT ORGANIQUE*

Soutenu le 03/07/2023

Réalisé par :

Boulassel Chaima

Bouaziz Maroua

Encadré par : Mme SAKER Hilana

Année Universitaire 2022- 2023

Remerciements

Avant tout nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné la santé, la force et le courage pour accomplir ce modeste travail.

Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire de recherche de Génie des Procédés de l'université SKIKA.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur Dr .Saker Hilana d'avoir accepté d'orienter et aider à bien mener notre travail, de nous avoir encouragés, soutenu et d'avoir toujours été présente. Nous avons particulièrement apprécié le soutien moral, les précieux conseils et les incessants encouragements quand on savait plus avancer.

Grand merci aux membres du laboratoire de labo 117 et 1 pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Nous remercions également Mr Gilani Karim, chef du service laboratoire du département technologie, pour leur accueil chaleureux, ainsi que tout le personnel du laboratoire.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

L'application des matériaux à base des déchets des crevettes en tant qu'adsorbant dans le traitement des eaux résiduaires a suscité une attention considérable ces dernières années.

Le but de cette étude est d'évaluer le pouvoir d'adsorption d'un biomatériau, obtenu après un traitement chimique des poudres des carapaces de la crevette rouge *Aristeus antennatus*, pour l'élimination d'un colorant cationique largement utilisé dans l'industrie et dans les laboratoires qui est le bleu du Méthylène.

Dans ce travail, nous avons discuté l'influence de plusieurs facteurs expérimentaux sur l'adsorption du colorant sur notre biopolymère modifié, à savoir l'effet de la masse, le temps de contact adsorbant-adsorbat, l'effet de la température et l'acidité de la solution.

L'étude cinétique montre que le modèle de pseudo-second ordre est bien adapté pour l'adsorption du bleu de méthylène sur notre matériau. Alors que, l'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir a été plus satisfaisant pour la description du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre des carapaces des crevettes traitée chimiquement.

En conclusion, les matériaux préparés à partir de crevette présentent des propriétés d'adsorptions significatives et encourageantes. Ces matériaux préparés au laboratoire à base déchets des crevettes peuvent être utilisés pour l'élimination des polluants organiques en remplacement des charbons commerciaux dont le coût reste très élevé.

Mot clé : les déchets de crevette rouge (*Aristeus antennatus*), biopolymère, traitement chimique, bleu du Méthylène, l'adsorption.

ملخص

حضي استخدام نفايات الجمبري كمنتر في معالجة مياه الصرف باهتمام كبير في السنوات الأخيرة.

الغرض من هذه الدراسة هو تقييم قوة الامتزاز للمادة الحيوية، تم الحصول عليها بعد المعالجة الكيميائية لمساحيق قشور الجمبري لإزالة الصبغة الموجبة المستخدمة بشكل كبير في الصناعة وفي المختبرات التي تعتبر الميثيلين الأزرق.

في هذا العمل، ناقشنا تأثير العديد من العوامل التجريبية على امتصاص الصبغة على البوليمر الحيوي، المعدل وهي تأثير الكتلة، وزمن التلامس بين الممتزات، وتأثير درجة الحرارة وحموضة المحلول.

تظهر الدراسة الحركية ان نموذج الترتيب الثاني الزائف مناسب تماما لامتصاص الميثيلين الأزرق على مادتنا. حيث، اظهرت دراسة مساواة الامتزاز ان نموذج لانجمير كان أكثر إرضاء لوصف عملية امتزاز الميثيلين الأزرق على مسحوق قشور الجمبري المعالج كيميائيا.

في الختام، فان المواد المحضرة من الجمبري تظهر خصائص امتصاص معنوية ومشجعة استخدام هذه المواد المحضرة في المختبر على أساس نفايات الجمبري للتخلص من الملوثات العضوية لتحل محل الفحم التجاري والذي لا تزال تكلفته مرتفعة جدا.

الكلمات المفتاحية: البوليمر الحيوي، المعالجة الكيميائية، الميثيلين الأزرق، نفايات الجمبري الأحمر، الامتزاز.

Abstract

The application of shrimp waste materials as an adsorbent in wastewater treatment has received considerable attention in recent years.

The purpose of this study is to evaluate the adsorption power of a biomaterial, obtained after a chemical treatment of the powders of the shells of the red shrimp *Aristeus antennatus* (Risso, 1816), for the elimination of a cationic dye largely used in industry and in laboratories which is methylene blue.

In this work, we discussed the influence of several experimental factors on the adsorption of the dye on our modified biopolymer, namely the effect of mass, the adsorbent-adsorbate contact time, the effect of temperature and the acidity of the solution.

The kinetic study shows that the pseudo-second order model is well suited for the adsorption of methylene blue on our material. Whereas, the study of the adsorption isotherms showed that the Langmuir model was more satisfactory for the description of the process of adsorption of methylene blue on the powder of the shells of the chemically treated shrimps.

In conclusion, the materials prepared from shrimp (*Aristeus antennatus*) show significant and encouraging adsorption properties. These materials prepared in the laboratory based on shrimp waste can be used for the elimination of organic pollutants to replace commercial coals, the cost of which remains very high.

Key word : red shrimp waste (*Aristeus antennatus*) ,biopolymer ,chemical treatment ,methylene blue, adsorption .

Liste des abréviations

Abs : absorbance de la solution pour une longueur d'onde λ .

A_t : Constante de l'isotherme de Temkin (l/mg).

B_t : Constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (j/mol).

BM : Bleu de méthylène.

B.M.M : biopolymère modifié.

C : Concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/l).

C_0 : Concentration initiale du soluté.

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

C_2 : La concentration à préparer (mg.l^{-1}).

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre.

C_t : Concentration résiduelle du soluté à l'instant t.

ε : Coefficient d'absorption molaire (l/mol.cm) à la longueur d'onde λ .

H : l'humidité.

h : heure.

K_1 : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

K_2 : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre.

K_i : constante de vitesse de diffusion intra particulaire.

KL : La constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir. (l/mg)

ml : millilitre.

min : minutes.

n, k : Constantes de Freundlich.

ppm : milligramme par litre

pH : potentiel d'hydrogène.

pH_i : pH initial.

pH_F : pH final.

pH_{zpc} : Point de zéro potentiel charge.

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

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

R% : Rendement.

R² : Coefficient de corrélation.

T : Température (K°).

trs : Tours.

UV : Ultra-Violet.

V : Volume de la solution (litre).

V₁ : Le volume prélevé de la solution mère ml.

V₂ : Le volume de la solution à préparer ml.

μS/cm : micro siemens par centimètre.

Liste des figures

Figure I.1 : Structure du colorant azoïque.....	6
Figure I.2 : Structure du colorant anthraquinoniques.....	7
Figure I.3 : Structure du colorant indigoïdes.....	7
Figure I.4 : Structure du colorant xanthène.....	7
Figure I.5 : Structure du colorant phtalocyanines.....	8
Figure I.6 : Structure du colorant nitrés et nitrosés.....	8
Figure I.7 : Structure des colorants triphénylméthanes.....	8
Figure I.8 :Pollution de l'eau par rejets colorés non traités.....	11
Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique.....	16
FigureII.2 : Schéma représentant le mécanisme d'adsorption.....	18
Figure II.3 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure.....	22
FigureII.4 : Modèle schématique de la synthèse d'un polymère.....	26
Figure II.5 : Aspect général d'Aristeus antennates.....	32
Figure II.6 : Schéma représentatif de l'anatomie externe d'Aristeus antennates.....	32
Figure II.7 : Répartition géographique d'Aristeus antennates.....	33
FigureIII.1: La spectrométrie UV-visible.....	36
Figure III.2 : Prétraitement de la carapace des crevettes.....	37
Figure III.3- : Modification chimique de biopolymère.....	37
Figure III.4: Préparation de la solution fille de bleu de méthylène de la courbe d'étalonnage.....	41
Figure III.5 : Appareil de jar- test.....	41
Figure III.6 : Séparation par centrifugation.....	41

Figure III.7 : Préparation des solutions diluées pour différentes concentrations.....	43
Figure IV.1 : Détermination du point de charge zéro (Ph_{PZC}) biomasse.....	46
Figure IV.2 : La courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction la concentration) du bleu méthylène.....	47
Figure VI.3 : Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption.....	48
Figure VI.4 : La capacité d'adsorption du BM sur le biopolymère modifié.....	48
Figure IV.5 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM ($C= 5\text{mg/L}$, volume = 200mL, vitesse d'agitation =250 tr/min, $m=0,5\text{g}$ et $T=20^\circ\text{C}$).....	49
Figure IV.6 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM ($C= 10\text{mg/L}$, volume = 200mL, vitesse d'agitation =250 tr/min, $m=0,5\text{g}$ et $T=20^\circ\text{C}$).....	50
Figure IV.7 Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM ($C= 20\text{mg/L}$, volume = 200mL, vitesse d'agitation =250 tr/min, $m=0,5\text{g}$ et $T=20^\circ\text{C}$).....	50
Figure IV.8 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM ($C= 50 \text{mg/L}$, volume = 200mL, vitesse d'agitation =250 tr/min, $m=0,5\text{g}$ et $T=20^\circ\text{C}$).....	50
Figure IV.9 : Le rendement d'élimination du colorant BM à différentes concentrations pendant un temps t_e (Volume de la solution = 200mL, vitesse d'agitation=250 tr/min et $T=20^\circ\text{C}$).....	51
Figure IV.10 : Représentation graphique de l'effet de la température pour la biosorption du BM par le biosorbant à base de biopolymère modifiée($C=5\text{ppm}$).....	52
Figure IV.11 : Représentation graphique de l'effet de la température pour la biosorption du BM par le biosorbant à base de biopolymère modifiée($C=10\text{ppm}$).....	52
Figure IV.12 Représentation graphique de l'effet de la température pour la biosorption du BM par le biosorbant à base de bioolymère modifiée($C=20\text{ppm}$).....	53
Figure IV.13: Représentation graphique de l'effet de la température pour la biosorption du BM par le biosorbant à base de biopolymère modifiée($C=50\text{ppm}$).....	53
Figure IV.14 : Influence du pH sur l'adsorption du BM ($C= 5\text{ppm}$).....	54

Figure IV.15 : Influence du pH sur l'adsorption du BM (C= 10ppm).....	54
Figure IV.16 : Influence du pH sur l'adsorption du BM (C= 20ppm).....	55
Figure IV.17 : Influence du pH sur l'adsorption du BM (C= 50ppm).....	55
Figure IV.18 : Cinétique du pseudo premier ordre (5= ppm).....	56
Figure IV.19 : Cinétique du pseudo premier ordre (10= ppm).....	56
Figure IV.20 : Cinétique du pseudo premier ordre (20= ppm).....	57
Figure IV.21 : Cinétique du pseudo premier ordre (50= ppm).....	57
Figure IV.22 : Cinétique du pseudo second ordre (5= ppm).....	58
Figure IV.23 : Cinétique du pseudo second ordre (10= ppm).....	58
Figure IV.24 : Cinétique du pseudo second ordre (20= ppm).....	59
Figure IV.25 : Cinétique du pseudo second ordre (50= ppm).....	59
Figure IV.26 : Isotherme Langmuir Type I.....	61
Figure IV.27 : Isotherme Langmuir Type II.....	61
Figure IV.28 : Isotherme de Freundlich.....	62
Figure IV.29 : Isotherme de Temkin.....	62
Figure IV.30 : Isotherme d'Elovich.....	63

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et autochromes.....	4
Tableau I.2 : Résume les principales caractéristiques physicochimique de ce colorant.....	13
Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	17
Tableau II -2 : Signification du facteur de séparation RL.....	24
Tableau II.3 : Composition des carapaces des crustacées.....	31
Tableau IV.1 : Caractéristiques physiques de la poudre de B.M.M.....	45
Tableau IV.2 : Effet de la masse sur l'adsorption du BM par l'adsorbant à base biopolymère modifié	47
Tableau IV.3 : Constantes de vitesse de l'adsorption du BM sur le B.M.M.....	60
Tableau IV.4 : Principaux paramétrés caractérisant les modèles d'isothermes d'adsorption du BM sur les B.M.M.....	64

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES COLORANTS

I.1.Introduction	3
I.2.Définition d'un colorant	3
I.3.Types des colorants	4
I.4. Classification des colorants	5
I.4.1. Classification chimique	6
I.4.2. Classification tinctoriale	8
I.5. Utilisation et application des colorants	14
I.6.Toxicité des colorants sur la santé humaine	10
I.7.Impact des rejets des colorants.....	11
I.7.1-Dangers évidents.....	11
I.7.2-Dangers à long terme.....	12
I.8.Colorant étudié : Bleu d méthylène	12
I.8.1.Définition.....	12
I.8.2.Propriétés physicochimique.....	12
I.8.3.Utilisation de bleu de méthylène.....	13
I.8.4.Toxicité du bleu de méthylène.....	14
I.9.Téchnique d'élimination des colorants	14

CHAPITRE II : ADSORPTION ET BIOPOLYMERS

II.Introduction	
II.1.Définition d'adsorption.....	16
II.2.Type d'adsorption.....	16
II.3.Le mécanisme d'adsorption d'un colorant.....	18
II.4.Les facteurs influençant l'adsorption.....	18
II.4.1.Nature d'adsorbant.....	18
II.4.2.Nature d'adsorbat.....	19
II.5. Facteurs influençant le processus d'adsorption	19
II.6.Cinétique d'adsorption.....	20
II-6.1.Cinétique du premier ordre.....	20
II.6.2.Cinétique du second ordre.....	21
II.7.Modèles d'isothermes d'adsorption.....	22
II.7.1. Isotherme de Langmuir	23
II.7.2.Modèles Temkin.....	24
II.7.3.Modèles d'Elovich	25
II.7.4.Modèles de Freundlich.....	25
II.9.Les polymères	26
II.10.Généralités sur les biopolymères.....	26
II.11. Définition d'un biopolymère.....	26
II.12.Propriétés des biopolymères.....	27
II.12.1.Biodégradabilité.....	27
II.12.2.Perméabilité à la vapeur d'eau.....	27

III.12.3. Biocompatibilité et biorésorbibilité.....	28
II.12.4. Propriétés chimiques.....	28
II.13. Différentes familles des biopolymères.....	28
II.14. Les biomatériaux.....	29
II.15. Avantages et inconvénients des biopolymères	30
II.15.1.1 Principaux avantages des biopolymère	30
II.15.2. Inconvénients des biopolymères.....	30
II.16. Généralité sur la crevette.....	30
II.17. La crevette utilisée.....	31
II.18. Habitat et réparation générale.....	32

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III. Introduction	34
III.1. Matériels et appareillage.....	34
III.1.1. Appareillage	34
III.1.2. Matériels d'analyse	35
III. 1.3. Les méthodes d'analyse spectrophotométrie UV-Visible	35
III.1.4. Les produits utilisés	36
III.2. Préparation de l'adsorbant.....	36
III.3. Caractéristique de l'adsorbant.....	38
III.3.1. Le taux d'humidité H.....	38
III.3.2. La densité.....	38
III.3.3. Conductivité électrique.....	39
III.3.4. Evolution du pH.....	39

III.3.5. Le pH de Point de charge nulle (pH_{Pzc}).....	39
III.4.Méthodologies expérimentales	39
III.4.1. Préparation la solution mère.....	39
III.4.2. Détermination de la courbe d'étalonnage.....	40
III. 4.3.Essais d'adsorption.....	41
III.5.Paramètres d'adsorption	42
III-5-1-La capacité d'adsorption.....	41
III-5-2-Le rendement d'élimination R.....	42
III.5.3.Préparation les solutions des colorants pour déférant concentration	42
III.5.4.Determination de la masse optimale	43
III.5.5. Effet de temps de contact	43
III.5 .6. Effet de LA température.....	43
III.5.7. Effet de pH.....	44

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV. Introduction	45
IV.1. Caractérisation physique de l'adsorbant.....	45
IV.2. PH du point de charge zéro.....	45
IV.3.La courbe d'étalonnage.....	46
IV.4. Etude de la cinétique.....	47
IV.4.1.Effet de la masse optimale.....	47
IV.4.2 .Effet du temps de contact absorbant-absorbât.....	49
IV.4.3. Effet de la température.....	51
IV.4.4 Effet le pH.....	52

IV.5 .Modélisation de la cinétique.....	56
IV.5.1 Modèle de pseudo-premier-ordre.....	56
IV.5.2. Modèle de pseudo-second-ordre	58
IV.6 Modélisation d’Isotherme du B.M sur la tempe équilibre.....	61
IV.6.1 Modèle de Langmuir.....	61
IV.6.2Modèle de Freundlich	62
IV.6.3 Modèle de Tamkin.....	62
IV.6.4 Modèle d’Elovich.....	63
CONCLUSION GENERALE.....	66
REFERENCES.....	68

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un élément vital, indispensable, sans elle il n'y aurait aucune vie possible sur terre. Elle a toujours guidée le déplacement des populations à proximité des ressources en eau, elle est le berceau des civilisations. On la retrouve en effet dans toutes les activités qui rythment notre quotidien. Mais, nos besoins en eau ne s'arrêtent pas là, en effet la majorité des activités industrielles utilisent de grandes quantités d'eau et déversent dans l'écosystème des quantités importantes d'eaux usées. L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. [1]

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur de textile. L'affinité entre le textile et les colorants varie selon la structure chimique des colorants et le type des fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Ces colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. L'élimination de la couleur dans les rejets de teinturerie a fait l'objet de très nombreuses études. Les procédés utilisés : coagulation-floculation, traitement biologique, oxydation, adsorption sur matériaux adsorbants comme le charbon actif, ou procédés membranaires se sont révélés efficaces mais, dans la plupart des cas, très onéreux. [2]

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. [3]

L'utilisation des biosorbants pour l'élimination des polluants toxiques ou pour la récupération des ressources précieuses à partir des eaux usées aqueuses, est l'un des développements les plus récents dans la technologie de protection de l'environnement. Les principaux avantages de cette technologie par rapport aux méthodes classiques est non seulement son faible coût, mais aussi sa grande efficacité et la capacité de régénérer les adsorbants.

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbant de faible cout, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabrique à partir des sources naturels. C'est pourquoi nous choisissons un type de crevette rouge *Aristeus antennatus* pour son abondance sur la côte algérienne pour préparer un biopolymère modifié à partir des restes de coquilles des crevettes.

Ces biomatériaux paraissent très efficaces, économiques et respectueux de l'environnement. Ce travail consiste en une synthèse bibliographique sur les travaux existants menés sur la biosorption de colorants sur biomasse modifiée pour l'élimination de colorant organique des eaux usées.

Notre travail est partagé en quatre chapitres essentiels :

- Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à des généralités sur la pollution des eaux et les colorants.
- Le second chapitre aborde le procédé d'adsorption, de quoi s'agit-il exactement, sons mécanisme, différents facteurs qui contrôlent ce processus, ainsi que les équations utilisées dans l'étude du phénomène d'adsorption généralités sur le biopolymère et avantage et inconvénients de biopolymères, généralités sur la crevette et la crevette utilisée.
- Le troisième chapitre est consacré essentiellement à la présentation de la procédure expérimentale suivie, pour réaliser l'adsorption du bleu de méthylène par B.M.M.
- Le quatrième chapitre présente les différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.
- Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.1.Introduction :

Depuis plus de 4000 ans, les colorants sont utilisés pour teinter les œuvres d'art réalisées à cette époque-al 'origine, les colorants naturels étaient fabriqués à partir d'extraits végétaux ou animaux, tels que ceux de fruits, mures, fleurs, racines, etc. L'indigo a été l'une des premières couleurs à être utilisée une découverte significative est faite en 1856 alors que William Perkin, un jeune chimiste anglais, réalise les première synthèses de colorants. Le colorant qu'il a créé est connu sous le nom de mauve et gagne en popularité. Plus de 5000 colorants synthétiques ont été développés à ce jour, lançant une industrie de plusieurs milliards de dollars .Parce que les premiers ont plus de durabilité et de brillance que les couleurs naturelles, les colorants synthétiques sont plus souvent utilisés. [4]

Chaque année, plus de 100000 couleurs et pigments différents contenant 700000 tonnes de couleur sont produits dans le monde, et le océan. [5]

Ces rejets colorés ont contribué à de nombreux problèmes écologiques, mettent en danger certains organisme en raison de leurs effets toxiques et /ou cancérigènes et diminuent la pénétration de la lumière en raison de leur couleur. Ainsi, le traitement de ces effluents colorés est essentiel pour la préservation de l'environnement.

La section suivante de ce chapitre décrit les nombreuses familles de colorants chimiques, leurs dangers potentiels pour l'environnement et les êtres vivants, et les principales méthodes de réduction des émissions des déchets industriels.

I.2.Définition d'un colorant :

Un colorant design un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Ces composés chimiques colorés contiennent habituellement certains groupes qui s'appellent chromophores attachées généralement aux anneaux aromatiques. La couleur de ces composés peut être intensifiée ou modifiée par certains d'autres groupes appelés auxochrome. [6]

Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent ou moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée. Ces groupements sont les responsables de la coloration de la molécule. [7]

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes. [8]

Groupements chromophore	Groupements auxochrome
Azo $-N=N-$	Amine tertiaire $-NR_2$
Azométhine $-CH=N-$	Amine secondaire $-NHR$
Azouxy $-N=N=O$	Amine primaire $-NH_2$
Nitro $-NO_2$	Hydroxyl $-OH$
Nitroso $-N=O$	Métoxy $-OCH_3$
Carnonyl CO	Iode $-I$
THIO CS	Brome $-Br$
Ethényl $C=C$	Chlore $-Cl$

I.3.Types des colorants :

La plupart des composés organiques utilisés comme colorants, qu'ils soient synthétiques ou naturels ont la propriété de colorer durablement la surface sur laquelle ils sont appliqués. [9]

I.3.1.Les colorants naturels :

Les premiers employés ont été d'origine minérale (terres colorées) ; et depuis que l'homme a réussi à maîtriser les techniques des tissages, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale. [10]

I.3.1.les colorants d'origine minérale :

Les oxydes métalliques sont les premiers colorants utilisés dans l'histoire. En effet les colorants d'origine minérale, par leur facilité de préparation, ont été employés très tôt dans divers domaines, par exemple par les chinois qui avaient utilisé le cinabre (sulfure de mercure) pour la préparation de rouge vermillon. Au XVI^{ème} siècle, en Europe centrale, la smaltite (arséniure de cobalt) servait à colorer le verre en bleu.

I.3.1.2. Les colorants d'origine organique :

Les colorants d'origine végétale ou animale sont surtout employés pour réaliser des peintures :

a) Les colorants d'origine végétale :

Jusqu'à la fin du XIX^{ème} siècle, la teinture des tissus a été réalisée à l'aide des colorants d'origine végétale, par exemple, les Egyptiens ont depuis des millénaires connu la préparation et utilisation de l'indigo (extrait des feuilles de la plante indigotière) pour la teinture de la laine et de soie.

Des racines de garance sont utilisées pour extraire l'alizarine et la purpurine (teintes de la laine et du coton en rouge vif, en bordeaux et en violet sur mordants métalliques). La gaude fut aussi employée pour obtenir des teintures jaunes.

b) Les colorants d'origine animale :

La pourpre de Tyr qui ornait les vêtements des hauts dignitaires du monde oriental et romain, provenait d'un mollusque de la Méditerranée, le murex. La cochenille du Mexique fournit un rouge écarlate utilisé pour la teinture de la laine et de la soie, elle est maintenant employée dans l'industrie alimentaire et dans les cosmétiques. Le kermès ou cochenille des teinturiers a servi à teindre des textiles (la laine et la soie) en écarlate. [10]

I.3.2. Les colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est à partir des matières premières, grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces intermédiaires serviront ensuite à la fabrication du colorant final. [11]

I.4. Classification des colorants :

Depuis la découverte de la « mauvéine » par Perkin en 1856 et de la « fuchsine » par Verguin en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés. On en dénombre aujourd'hui plus de 10 000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs (en anglais color index noté C.I.), qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Dans ce système, chaque colorant est classé selon son nom

générique de « color index » (C.I.) qui décrit ses caractéristiques essentielles telles que : formule chimique, couleur et nuance, résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur, à différents agents chimiques ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisations. Chaque colorant dans le color index, porte un numéro de référence. Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, cuir, matières plastiques...etc.). [12]

I-4.1. classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. [13]

I.4.1.1.Les colorant azoïques :

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

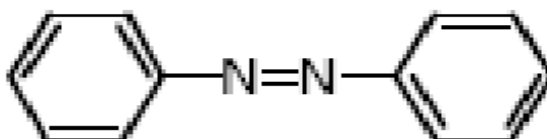


Figure I.1 : Structure colorant azoïque.

I.4.1.2.Les colorant anthraquinoniques :

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

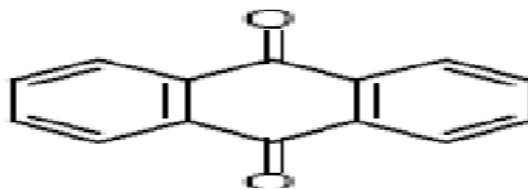


Figure I.2 : structure colorant anthraquinoniques.

I.4.1.3. Les colorants indigoïdes :

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des couleurs pouvant aller de l'orange au turquoise.

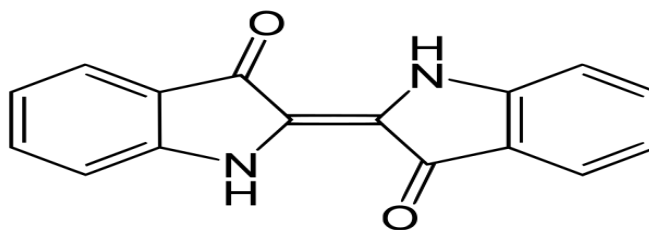


Figure I.3 : Structure du colorant indigoïdes.

I.4.1.4. Les colorants xanthène :

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

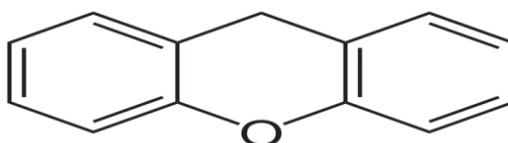


Figure I.4 : Structure du colorant xanthène.

I.4.1.5. Les phtalocyanines :

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

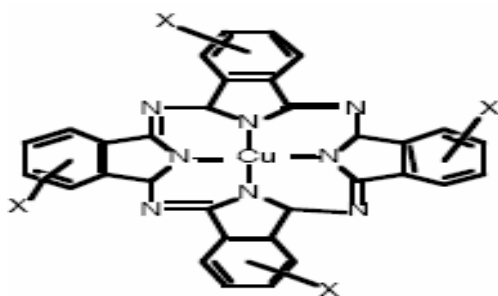


Figure I.5 : Structure du colorant phtalocyanines

I.4.1.6. Les colorant nitrés et nitrosés :

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

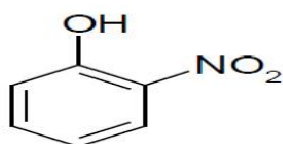


Figure I.6 : Structure du colorant nitrés et nitrosés.

I.4.1.7. Les colorants triphénylméthanes :

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

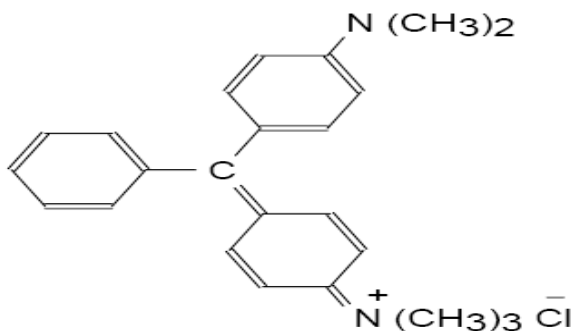


Figure I.7 : Structure des colorants triphénylméthanes.

I.4.2. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. [14]

I.4.2.1. Colorante acides ou anionique :

Les colorants sont des molécules insaturées qui doivent avoir une affinité pour les fibres sur les quels sont appliquées. Les groupements fonctionnels du colorant (-NH₂ ou -OH) sont physiquement liés à la fibre par une ou plusieurs forces physiques et dans certains cas chimiquement liés par des liaisons covalentes. Certains de ces colorants contient des groupes fonctionnels qui sont : les sels de sodium des acide sulfoniques ou carboxyliques. Ces groupes fonctionnels fournissent la solubilité dans l'eau ou le colorant, les colorants anioniques sont probablement parmi les types les plus simples et sont appliqués directement sur le tissu avec une large gamme de couleurs. Cependant ils ont tendance à avoir une mauvaise fixation, engendrant sur les effluents textiles une contamination du fait qu'ils sont cancérigènes et / ou toxique. [15]

I.4.2.2. Colorant basiques ou cationiques :

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

I.4.2.3. Les colorants de cuve :

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par le réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

I.4-2.4.Les colorants réactifs :

Ces colorants contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides. [16]

I.5.Utilisation et application des colorants :

Le but des colorants est d'améliorer l'apparence des produits qui sont mis sur le marché. Utilisations, que nous pouvons énumérer ici : [17]

- Pigments (industrie des matières plastique).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- Encre, papier (imprimerie).
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramique (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile etc...).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment ; du transport ; colorants textiles à usage médical etc. ...).

I.6.Toxicité des colorants sur la santé humaine :

La libération de colorants dans l'environnement est un énorme problème. Il est très évident que ces produits chimiques sont présents dans l'eau même en quantité infime de nombreuses études ont démontré que l'exposition aux colorants a des effets négatifs sur la santé humaine.

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimique qui différent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermites

eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chelite de rouge).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs de la vessie. 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 d'hépatomes, chez l'homme. [18]

I.7.Impact des rejets de colorants :

Pour une meilleure qualité de coloration des textiles, généralement les colorants sont utilisés en excès ce qui induit des grands rejets, et les eaux deviennent fortement contaminées à des concentrations très élevés, Ces rejets sont toxiques pour la majorité des organismes vivants. L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels. Ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'autoépuration.



Figure I.8: pollution de l'eau par de rejets colores non traiter. [19]

Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement. On en distingue deux catégories [20]

I.7.1.Dangers évidentes :

a. Eutrophisation : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable.

b. Sous-oxygénation : La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique contenue dans les rejets par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

c. Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.7.2.Dangers à long terme :

a. Persistence : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique.

b. Bioaccumulation : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

c. Sous-produits de chloration (SPD) : Le chlore utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg.l^{-1} . Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

I.8.Colorant étudié : Bleu d méthylène :

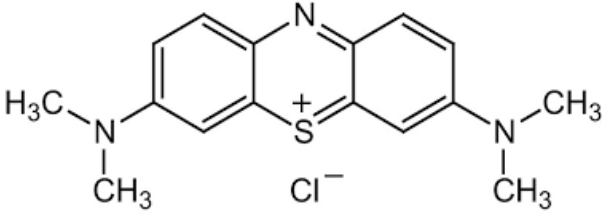
I.8.1.Définition :

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydraté : monohydraté, di hydraté, tri hydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le tri hydraté. Il couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Dans la réaction de réduction [20] .Il est très utilisé comme colorant modèle. Sa masse molaire est de 319.85 g/mol dont. 60.08% C;5.67% H ; 11.08% Cl ; 13.14% N ; 10.03% S. [21]

Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azure de méthylène $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SO}_2$, violet de méthylène $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_4$, rouge de méthylène $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S} \cdot 2(\text{HCl})$, le bas libre du bleu de méthylène $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SOH}$.

I.8.2. Propriétés physicochimique :

Le tableau I.2 : Résume les principales caractéristiques physicochimique de ce colorant. [22]

Propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionne, Basic bleu 9(CI)
Application	Chlorure de 3.7 bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3Cl$
Masse molaire (g/l)	319.85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (C°)	180
pH	5.9
pka	5.9
λ_{max}	665 ou 662
Structure chimique	

I.8.3. Utilisation de bleu de méthylène :

Le bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé [23] :

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Accélère la réduction des méthémoglobines.
- Antiseptique, un antirhumatismal.
- Coloration du coton, bois, soie et papier.
- Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers Intenses.
- Photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes.
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique.

I.8.4. Toxicité du bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. [24]

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux.

L'exposition aigue à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.

I.9. Technique d'élimination des colorants :

La dépollution des eaux usées nécessite fréquemment une succession d'étapes impliquant des traitements physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques. A moins qu'il n'y ait

des rejets plus importants dans les eaux usées de l'épuration devraient au moins permettre d'éliminer la majorité de la contamination carbonatée.

Selon le degré de l'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, différents procédés de traitement sont utilisés : [25]

I.9.1.Physique :

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- Adsorption (différent adsorbant).
- Osmose inverse, filtration.
- Incinération.

I.9.2.Chimique :

- Dégradation (oxygène, ozone, oxydants tel que Naocl, H_2O_2).
- Réduction ($Na_2S_2O_4$).
- Méthode complexométrique.
- Résine échangeuse d'ions.

I.9.3.Biologique :

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie. [26]

CHAPITRE II :

L'ADSORPTION ET LES BIOPOLYMERES

II.1. Définition d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de séparation par lequel des polluants (molécule, ions) présents dans une solution se fixent à la surface du solide. C'est un exothermique que se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [27]. L'adsorption est toute une gamme de possibilités et de solution éprouvée pour répondre de problèmes spécifique à chaque type d'industrie en pratique, elle est utilisée dans le traitement des gaz et des eaux, la récupération des produits organiques et les constituants coûteux. [28]

II.2. Type d'adsorption :

Type d'adsorption existe deux formes d'adsorption : la physisorption et la chimisorption, selon les types et la nature des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant ou, les force qui maintiennent les adsorbants sur la surface solide. [29]

II.2.1. Physisorption :

Physisorption ou adsorption de Van Der Waals résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux molécules. Elle met en jeu des interactions faibles, telles que les forces d'attraction de type Van Der Waals et les forces d'interaction électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules d'adsorbat. [30]

Ce type d'adsorption se distingue par sa rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre les phases fluide et adsorbant, une quantité importante chaleur d'adsorption du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz d'adsorption. La réversibilité en relation simple et sans spécificité.

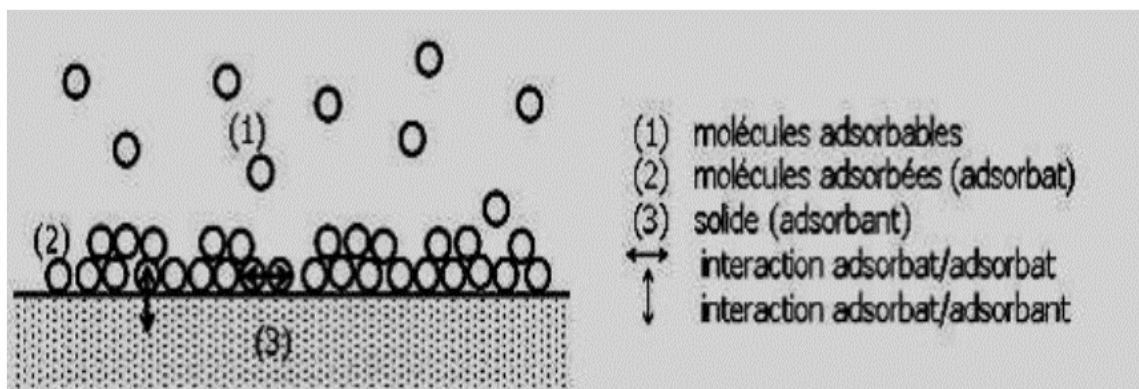


Figure II. 1 : Schéma de l'adsorption physique. [31]

II.2.2. La chimisorption :

La chimisorption est un type d'adsorption chimique causé par des forces chimiques de liaisons nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec une adsorption en ion commun ou mixte et la formation des liaisons chimiques entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption est caractérisée par : [32]

- Un équilibre difficile à atteindre entre la phase adsorbant et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matériau adsorbant avec la température.
- Un dégagement de la chaleur lors de l'adsorption comparable à la chaleur de réaction (de 40 à 100 KJ /mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- L'irréversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

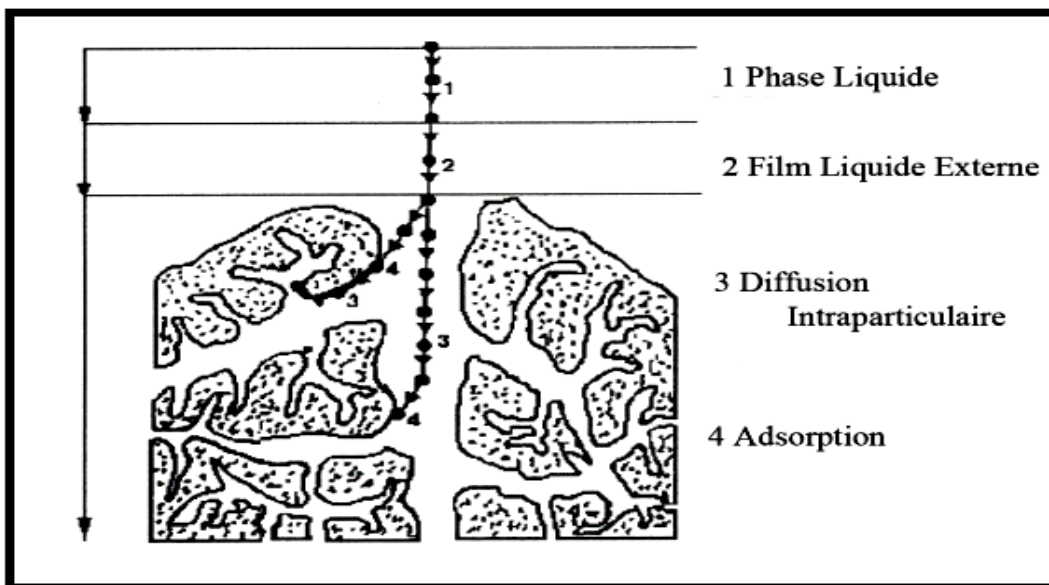
Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [33]

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mol	Quelque dizaine de kcal/mol
Nature de	Van der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbant	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbant
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

II.3. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant selon plusieurs étapes (fig.I.2.) [34][35] :

- 1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
- 2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- 3- Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.
- 4- Réaction d'adsorption sur les sites actifs ; après adsorption, la molécule est considérée comme immobile.



FigureII .2 : Schéma représenté le mécanisme d'adsorption [36]

II.4. Les facteurs influençant l'adsorption : [37]

De nombreux facteurs affectent l'adsorption d'une solution sur un adsorbant et la plupart des paramètres dépendent de l'adsorbant, de l'adsorbat et des circonstances expérimentales.

II.4.1. Nature d'adsorbant :

a) Granulométrie : plus la surface de contact est grande, plus l'adsorbant est finement divisé (plus le diamètre des grains est petit).

b) Spécifique à la surface : la quantité d'adsorption augmente à mesure que la surface de l'adsorbant augmente. Lorsque le support est poreux, cette zone se dilate.

c) Polarité : un adsorbant polaire adsorbe mieux les molécules polaires alors que le contraire est vrai.

II.4.2. Nature d'adsorbat :

a) Taille de molécules adsorbés : La taille de la molécule adsorbée doit être plus petite que le diamètre des pores de l'adsorbant pour que l'adsorbat puisse se diffuser rapidement dans les pores et atteindre le site d'adsorption jusqu'à la saturation.

b) solubilité : L'adsorption a tendance à être plus importante quand la solubilité du composé diminue d'après la règle de Lundenius : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée".

c) Pka: un certain nombre de produits organiques se distinguent par la présence d'acides faible ou de base faible. Ainsi, la forme de la molécule (neutre ou ionisée) dépend du pH, par conséquent, de la matrice interagissent de différentes manières le système d'adsorption. La rétention maximale se produit lorsque le pH est égal au pka.

d) Polarité des molécules adsorbées : les groupements fonctionnels de la molécule de substrat, tels que les alcools les aldéhydes, la cétone, les acides carboxyliques, l'amine, le soufre et les halogènes, influencent fortement la liaison. On découvre que ces groupements ont le potentiel de produire des effets négatifs de polarisabilité plus ou moins marqué. [38]

II.5. Facteurs influençant le processus d'adsorption : [39]**II.5.1. La température :**

L'adsorption a lieu à basse température (phénomène exothermique alors que l'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées (phénomène endothermique) maintenir la température du processus depuis le début.

II.5.2 .pH de la solution :

Il affecte à la fois la forme de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption, le pH est un facteur important dans toutes les études d'adsorption, oxydation, etc.). Il s'agit d'être conscient de l'efficacité de l'adsorption à différents niveaux de pH.

II.5.3. Temps de contact :

La durée de contact entre l'adsorbât et l'adsorbant détermine le taux d'élément adsorbé. Ainsi, la longue durée de contact favorise l'adsorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

II.5.3. Concentration des substances à adsorber :

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables.

II.5.4. La masse de l'adsorbant :

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide–solide optimal est recommandé.

II.5.5. La vitesse d'adsorption :

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse. [40]

II.6. Cinétique d'adsorption : [41]

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Les vitesses d'adsorption sont beaucoup plus faibles en phase liquide qu'en phase gazeuse. Cette cinétique relativement lente se traduit par des délais assez importants pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion.

II.6.1.Cinétique du premier ordre :

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre. L'équation différentielle s'exprime comme suit :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Qe - Qt) \dots \dots \dots \text{II-1}$$

Où : Qe et Qt sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à un instant t et k₁ est la constante de vitesse de premier ordre (min⁻¹).

La valeur de Qt en mg/g à l'instant t est obtenue par la relation suivante :

$$Qt = (C_0 - Ct) \frac{V}{m} \dots \dots \dots \text{II-2}$$

Avec :

V : Volume de la solution (L) et m : masse de l'adsorbant (g).

C₀ : Concentration initiale de la solution (mg/L).

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

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant est entre 0 et Qt pour les quantités adsorbées conduit à :

$$\ln (Qe - Qt) = \ln Qe - k^1 t \dots \dots \dots \text{II-3}$$

Les valeurs de k₁ et Qe peuvent être calculées en portant graphiquement ln (Qe- Qt) en fonction de t.

II.6.2.Cinétique du second ordre :

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre et son équation différentielle s'écrit :

$$\frac{dQt}{dt} = k_2(Qe - Qt)^2 \dots \dots \dots \text{II-4}$$

Avec :

k₂: constante de vitesse de second ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹).

L'intégration de cette équation entre 0 et Q_t pour le temps de contact adsorbat- adsorbant et la quantité adsorbée respectivement conduit à :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k^2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \dots \dots \dots \text{II-5}$$

La droite obtenue en portant t/Q_t en fonction de t permet de déterminer Q_e et k_2 .

II.8.Modèles d'isothermes d'adsorption : [42]

L'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (Q_e) en fonction de la concentration dans la phase liquide à l'équilibre (C_e). L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz. Tandis que Giles et Smith (1974) ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide : les isothermes de type L, S, C et H dont les allures sont présentées à la Figure II.3.

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

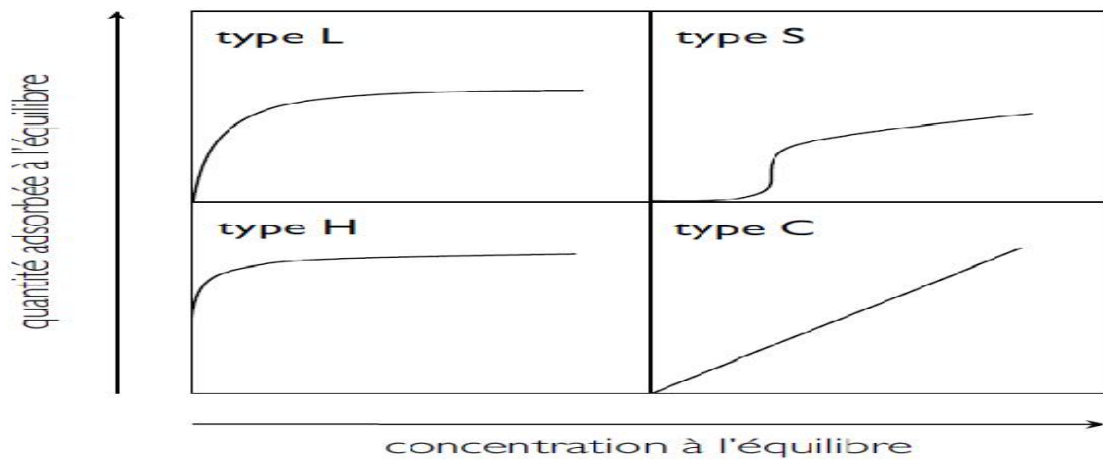


Figure II.3 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure.

Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir des modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin Redushkevich, Temkin, Freundlich.... etc.

Q_e est le paramètre retenu par Langmuir en vue de quantifier la capacité maximale d'adsorption d'un matériau. Compte tenu de ce modèle de Langmuir est l'un des plus utilisés, Q_e a été retenu

dans cette étude en tant que paramètre indicateur de la performance épuratoire des biosorbants. Sur cette base, le matériau le plus performant est celui qui présente la plus forte capacité maximale d'adsorption. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre Q_e est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = V (C_0 - C_e)/m \dots \dots \dots \text{(II-6)}$$

Avec :

Q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L ou mmol/L).

C_e : concentration à l'équilibre d'adsorbant dans la phase liquide (mg/L ou mmol/L).

V : volume de la solution (L).

m : masse d'adsorbant (g).

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont les isothermes de Langmuir, de Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller).

II.8.1. Isotherme de Langmuir :

L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de site identique. Elle s'exprime par : [43]

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + (K_L C_e)} \dots \dots \dots \text{II-7}$$

Ou sous sa forme linéaire :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \right) \cdot \frac{1}{C_e} \dots \dots \dots \text{II-8}$$

Avec :

- q_{max} ($mg.g^{-1}$) : le taux maximum d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant en vue de former une monocouche complète sur la surface.

- K_L ($L.mg^{-1}$) : la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir liée à l'affinité des sites de surface pour l'adsorbat et à l'énergie d'adsorption et est égale au rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, RL .

$$RL = \frac{1}{(K_L.C_0)} \dots \dots \dots II-9$$

Tableau.II.2 : Signification du facteur de séparation RL .

Valeur de RL	Type de l'isotherme
$RL > 1$	Défavorable
$RL = 1$	Linéaire
$0 < RL < 1$	Favorable
$RL = 0$	Irréversible

II.8.2.Modèles Temkin :

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbant/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule:43

$$q_e = B \ln(A C_e) \dots \dots \dots II-10$$

Linéarisée sous la forme :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \dots \dots \dots II-11$$

$$B = \frac{R.T}{BT} \dots \dots \dots II-12$$

Où :

B : constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol),

A : constante de l'isotherme de Temkin (L/g),

R : constante des gaz parfaits (J/mol K),

T : température (K),

Ce : concentration à l'équilibre (mg/L),

B_T : fonction de la chaleur d'adsorption

II.8.3.Modèles d'Elovich :

Pour cet auteur, le nombre sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption. Pour que cette hypothèse soit envisageable, il faut imaginer une adsorption à plusieurs couches .A l'équilibre on arrive à : [44]

$$\frac{qe}{qm} = KEC_e \exp\left(-\frac{q}{qm}\right) \dots \dots \dots \text{II-13}$$

Avec qe la capacité d'adsorption à l'équilibre, qm la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre, Ce la concentration à l'équilibre et Key la constante d'équilibre d'Elovich.

II.8.4.Modèles de Freundlich :

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant. Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés. En se basant sur ces constatations. [45]

L'équation de Freundlich s'écrit alors:

$$\text{Ln } Q_t = \text{Ln } K_F + 1/n \text{ Ln } C_e \dots \dots \dots \text{II-14}$$

Avec:

Q_t : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g). Ce: concentration à l'équilibre en (mg/L). K_F et n: Paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant déterminés expérimentalement.

Des valeurs élevées de KF et n traduisent une forte adsorption des solutés, n a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de deux. En portant $\text{Log}(Q_e)$ en fonction de $\text{Log}(C_e)$, on obtient une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\text{Log } KF$, d'où on tire les constantes de Freundlich KF et n .

II.9. Les polymères : [46]

Un polymère est un enchainement de motifs simples appelés monomères qui peuvent être identiques ou différents (Herman Staudinger 1953).

Le nombre de motifs des monomères constituant la macromolécule est appelé le degré de polymérisation.

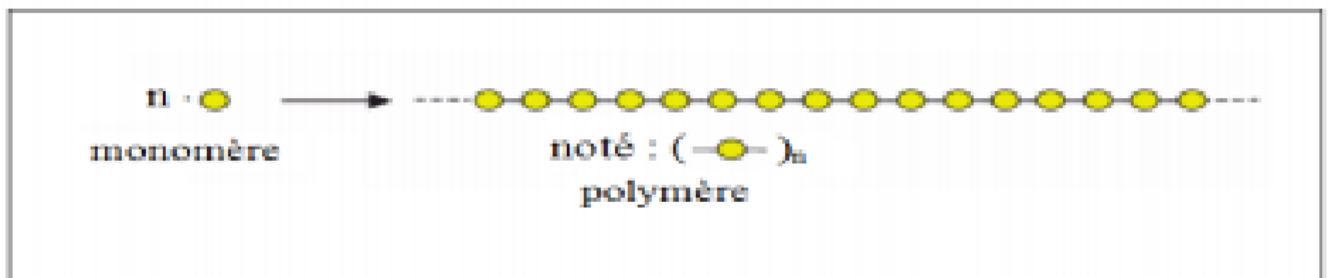


Figure II.4 : modèle schématique de la synthèse d'un polymère.

La lettre n désigne le « degré de polymérisation », noté $D.P$ selon les valeurs de n , on a :

- Pour des valeurs élevées ($n > 100$), on parle de macromolécules ;
- Lorsque le degré de polymérisation est inférieur à 30, on parle d'oligomère ;
- Lorsqu'il est supérieur à 30, il s'agit d'un polymère.

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux types de polymères : les biopolymères et les polymères synthétiques.

II.10. Généralités sur les biopolymères :

L'utilisation des ressources renouvelables (ressources provenant de la biomasse) dans les matériaux composites devient de plus en plus fréquente de nos jours. On assiste à une forte demande des marchés pour des produits plus respectueux de l'environnement. C'est ainsi que des recherches sont menées dans plusieurs parties du monde. Des fonds budgétaires colossaux

sont alloués dans ce sens pour satisfaire la demande. Des matériaux aux appellations diverses (bio composite, biodégradable, biocompatible, etc.) ont ainsi vu le jour. [47]

II.11. Définition d'un biopolymère :

Un biopolymère est un polymère issu de matières premières d'origine naturelle. Ces biopolymères peuvent être digérés par des micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues. La biodégradation est un processus qui entraîne une modification de la structure chimique d'un matériau plastique, suite à une activité biologique.

Les enzymes sécrétées par les microorganismes attaquent les chaînes macromoléculaires du matériau et les décomposent en éléments de masse plus faible et ceci conduit à la production de produits métabolites finaux, tous biodégradables : gaz (H_2O , CO_2), nouvelle biomasse ou résidus. [47]

II.12. Propriétés des biopolymères : [48]

A cause de leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications spécifiques en industrie de plastique. Ils présentent les propriétés de biodégradabilité, de perméabilité à la vapeur d'eau, de biocompatibilité, de biorésorbabilité ainsi que des propriétés chimiques. Ces propriétés seront détaillées dans les sections suivantes :

II.12.1. Biodégradabilité :

C'est les propriétés la plus importantes des biopolymères pour l'industrie de plastique. Selon de nombreux auteurs, la biodégradabilité se traduit par une dégradation du matériau par des microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues. En d'autres termes ; c'est une dégradation biotique que met en jeu l'action des microorganismes par exemple par voie enzymatique, conduisant à une décomposition au niveau moléculaire et chimique. Il en résulte alors la formation de CO_2 , H_2O en présence d'oxygène (ou la formation de CH_4 , CO_2 , H_2O en anaérobique) et une nouvelle biomasse.

La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides, conduisant à la formation de molécules simples et des fragments de plus petites tailles, assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse.

II.12.2.Perméabilité à la vapeur d'eau :

Ces propriétés sont dues notamment à la présence des fonctions polaires hydroxyle et /ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation des ponts hydrogènes. La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient pour les emballages alimentaires de produits qui ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. Par contre, cette propriété est avantageuse pour les emballages des produits frais (fruits et légumes), car en évitant la condensation, la durée de conservation des produits frais est prolongée.

II.12.3.Biocompatibilité et biorésorbibilité :

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effet indésirable sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau. Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en polyéthylène sont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle.

En plus de la biocompatibilité, des matériaux biorésorbables sont également recherchés pour des applications médicales spécifiques. Ce type de matériau peut se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacé par la suite par un tissu vivant. Les biopolymères se dégradent naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques. La biorésorbabilité des polymères joue un rôle important en pharmacologie pour les médicaments à libération contrôlée.

II.12.4.Propriétés chimiques :

La présence des fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilite à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile. La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters.

L'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains biomonères comme l'acide lactique influence les propriétés physiques des polymères. De plus,

la présence de la fonction chimique sur les molécules peut être mise à profit pour élaborer de nouveaux matériaux ou pour modifier les propriétés physiques et mécaniques des biopolymères ainsi que leur application.

II.13. Différentes familles des biopolymères : [49].

a) Biopolymères d'origine biologique : peuvent être classés en trois familles :

Les polymères issus directement des ressources végétales et animales comme les polysaccharides, les protéines et les poly nucléotides. Les polymères issus d'origine bactérienne comme les Poly hydroxyle canotes (PHA). Les polymères obtenus indirectement par polymérisation de monomères eux-mêmes issus de ressources végétales comme l'acide lactique, résultant de la fermentation des sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales.

b) Biopolymères synthétiques : Ils sont obtenus par voie fermentaire, on les appelle biopolymères synthétiques ou chimio synthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet celui-ci consiste en une polycondensation des monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le PLA (Poly Acide Lactique).

II.14. Les biomatériaux :

L'utilisation croissante de biomatériaux élaborés à partir de polymères naturel ou biopolymères tel que l'amidon permettrait de réduire l'accumulation des déchets solides de synthèse chimique. On peut distinguer trois types de biomatériaux :

- le premier comprend les matériaux biologiques qui sont déjà en forme au moment de leur biosynthèse et que l'homme modifié peu (bois ; papier brut, etc.)
- Le deuxième type de biomatériaux rassemble les matériaux biologiques formés à partir de fraction (amidon, cellulose, pectines) provenant de grande cultures (coton, hévéa, etc.)
- La troisième catégorie correspond aux matériaux biocompatibles, utilisés notamment en médecine (pansements, prothèse, absorbants), et dont l'origine et la nature chimique sont très variées (métaux, polymères) [50].

II.15. Avantages et inconvénients des biopolymères :

II-15.1. Principaux avantages des biopolymère :

- Neutralité en termes de cycle CO₂.
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- Panel varié de biopolymères disponibles.
- Issus de ressources abondamment renouvelables.
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).
- Haute valeur ajoutée.

II.15.2. Inconvénients des biopolymères :

- Prix de vente élevé (cout+ faible production).
- Propriétés physique parfois limitées.
- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement).
- Compostage industriel des déchets bio-polymérique peu développé.
- L'inconvénient majeur de ces biopolymères est leur coût de revient élevé [51].

II.16. Généralité sur la crevette :

Le marché des fruits de mer est en effervescence depuis une dizaine d'années et celui de la crevette suit la tendance. Malgré les quotas imposés sur plusieurs espèces, l'aquaculture parvient à combler cette forte demande. Mais la gestion des déchets marins est problématique. Dans le cas de la crevette, c'est plus de 75% de son poids qui est rejeté, soit l'équivalent de plus de 16 000 tonnes par année au Québec seulement. La gestion de ces déchets engendre des coûts qui se répercutent sur le rendement des entreprises de transformation. [52]

Les solutions actuelles de la gestion des déchets de crevettes sont multiples. Certaines entreprises préconisent tout simplement l'enfouissement ou la calcination. Cette façon de

procéder est coûteuse, car il faut souvent faire appel à une entreprise externe, et écologiquement reprochable. Une autre façon, permettant de gérer les résidus de crevette, et leur transformation en compost. Cette façon de procéder, moins polluante, n'amène néanmoins que très peu de revenus à l'entreprise, voir aucun. La transformation des carapaces des crevettes en farine pouvant être utilisée dans l'alimentation animale est une autre méthode de recycler les rejets. Mais cette transformation est coûteuse, peu rentable et donc peu utilisée. En dernier recours, l'usine rejette ses déchets directement à la mer. [53]

La crevette est un petit crustacé de forme allongée et de taille très variable de quelques millimètres jusqu'à environ 35 cm de longueur ; sa chair translucide a des colorations variées selon les espèces.

Leur corps est recouvert par une carapace chitineuse composée de chitine, de protéines et imprégnée de calcaire. Les parties plus dures (sclérotés) sont reliées par des zones plus souples (membranes articulaires) qui permettent les mouvements. Ce corps caractérisé par une métamérisation qui est presque toujours comprimé latéralement, le rostre généralement comprimé et denté [54].

Tableau II.3 : Composition des carapaces des crustacées [55]

Matières sèches				
composition%	Déchets de crevettes		Déchets de langoustes	Déchets de crabes
	Cops	Tête		
Chitine	27	13.5-17.5	11-15	13-15
protéines	40	29-37.5	20-44	30-35
CaO ₃	33	25-27	40	50
Autres Matières	0	32.5	4	0-7

II.17. La crevette utilisée :

La crevette rouge *Aristeus antennatus* vit sur des fonds de vase très peu sableuse aux profondeurs de 400 à 600 mètres. Cette espèce par sa qualité et son abondance ainsi que par sa grande valeur économique se trouve très recherchée sur les côtes algériennes. La crevette rouge *A. antennatus* est caractérisée par la présence d'une carapace de nature chitineuse secrétée par l'épiderme et sert aussi d'exosquelette, elle est caractérisée par une teneur élevée en chitine, son corps divisé en segments articulés, et une présence d'appendices articulés : les antennes, les antennules, les mandibules (mâchoire antérieure), les maxilles (mâchoires postérieures), les maxillipèdes (patte mâchoires), les ptéropodes et l'uropode. [56]



Figure II.5 : Aspect général d'*Aristeus antennatus*.

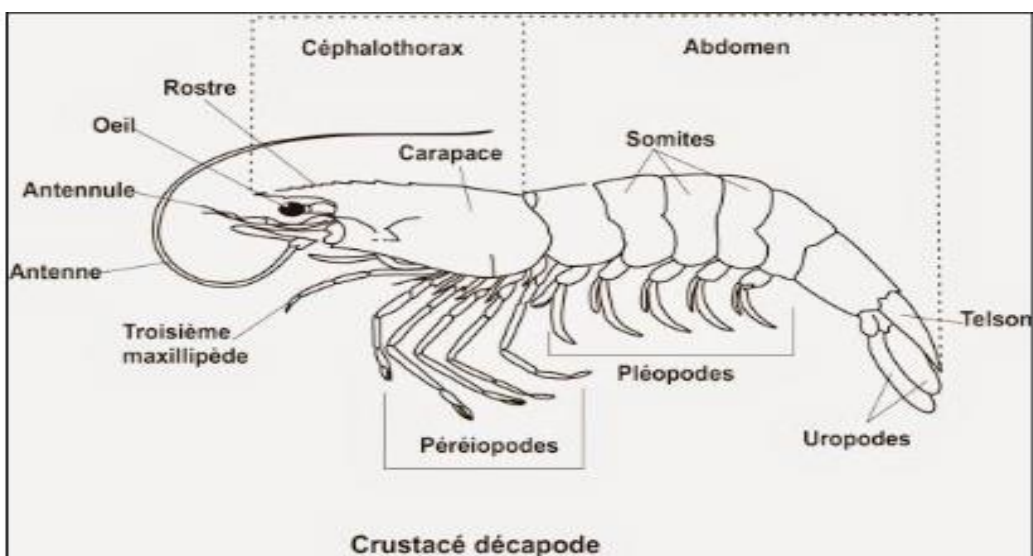


Figure II.6 : Schéma représentatif de l'anatomie externe d'*Aristeus antennatus*. [57]

II.18. Habitat et répartition générale :

La répartition géographique de cette espèce, comprend tout le bassin méditerranée et les côtes atlantiques (Figure07). Elle fréquente les fonds des vases, des sables exploités essentiellement par les chalutiers.

En Algérie, *A. antennatus* évolue au niveau du bord supérieur du plateau continental et du talus partir de 100 mètre de profondeur. Elle est fréquente et abondante entre 400 et 600 mètre de jour et 200 à 300 mètre de nuit.



FigureII.7 : répartition géographique d'*Aristeus antennatus*. [58]

CHPITRE III :

MATERIELS ET METHODES

III. Introduction :

L'élimination des colorantes organiques des eaux usées est une préoccupation environnementale importante en raison de leur impact sur l'environnement et sur la santé humaine. Les colorants organiques sont largement utilisés dans diverses industries, notamment les industries textile, alimentaire et pharmaceutique. Ces colorants organiques, lorsqu'ils sont rejetés dans les eaux usées, peuvent entraîner la modification de la température, la diminution de la croissance des algues et autres organismes aquatiques, ce que peut perturber tout l'écosystème.

La méthode d'adsorption s'est avérée être une méthode effective pour éliminer ces colorants organiques des eaux usées. Cette méthode consiste à utiliser un matériau pour capter et retenir les molécules des colorants organiques de l'eau. Les matériaux adsorbants couramment utilisés incluent les charbons actifs, les zéolithes, les argiles, les polymères, et les matériaux hybrides.

La méthode d'adsorption s'avère être avantageuse, car elle est relativement facile à mettre en œuvre et économique, a une grande capacité d'élimination des polluants elle peut être utilisée pour éliminer plusieurs types de polluants, elle ne produit pas de sous-produits nocifs et peut être utilisée plusieurs fois. Cependant, le matériau adsorbant utilisé doit être sélectionné en fonction de la nature du colorant organique à éliminer, et conditions d'adsorption doivent être optimisées pour obtenir un rendement maximal.

Le but de cette étude est de proposer un traitement d'épuration de cette eau, basé sur l'utilisation des déchets de crevettes (têtes et coquillages) traités chimiquement, afin d'étudier et de déterminer sa capacité d'adsorption du colorant organique B.M à dans différents concentrations 5ppm ,10ppm ,20ppm et 50 ppm en fonction de la masse, du temps, de la température et du pH.

Notre travail a été réalisé au niveau du laboratoire (Université de Skikda), département de technologie.

III.1. Matérielles et appareillage :

III.1.1 Appareillage :

La nature des appareils d'analyse et de mesure utilisés dans cette expérience est les suivants :

- PH-mètre.

- Balance analytique type (AUW220D-SHIMADSU).
- Centrifugeuse type (CL008-CYAN).
- Spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU Type (UV 1900i).
- Etuve.
- Jar teste (LOVIBOND).
- Plaques chauffantes et agitateurs.
- Conductimètre.

III.1.2. Matériels d'analyse :

- Fiole gougée : 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 ml.
- Béchers : 100, 500, 1000 ml.
- Pipettes : 10 ml.
- Erlenmeyers : 250 ml.
- Spatule.
- Entonnoir.
- Pissette.
- Cristalliseur.
- Un verre de monte.
- Eprouvette.
- Papier filtre.
- Barreaux magnétiques.

III.1.3. Les méthodes d'analyse spectrophotométrie UV-Visible : [59]

Les polluants organiques choisis dans cette étude ont été dosés par spectrophotométrie UV-visible. En effet, ces polluants sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200nm - 800nm. Le spectrophotomètre utilisé est un spectrophotomètre à double faisceaux : une source de lumière blanche émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant le solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau.



Figure III.1: la spectrométrie UV-visible.

L'absorbance A de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation :

$$A = -\log(I/I_0) \dots \dots \dots (III.1)$$

Avec ::

A : absorbance de la solution pour une longueur d'onde λ ;

I_0 : l'intensité du faisceau de référence ;

I : l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

La concentration en polluant dans l'échantillon est déduite de l'absorbance à l'aide de la loi de Beer-Lambert (équation III.2).

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \dots \dots \dots (III.2)$$

ϵ : Coefficient d'absorption molaire (l/mol.cm) à la longueur d'onde λ ;

C : concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/l) ;

l : L'épaisseur de la cuve (cm).

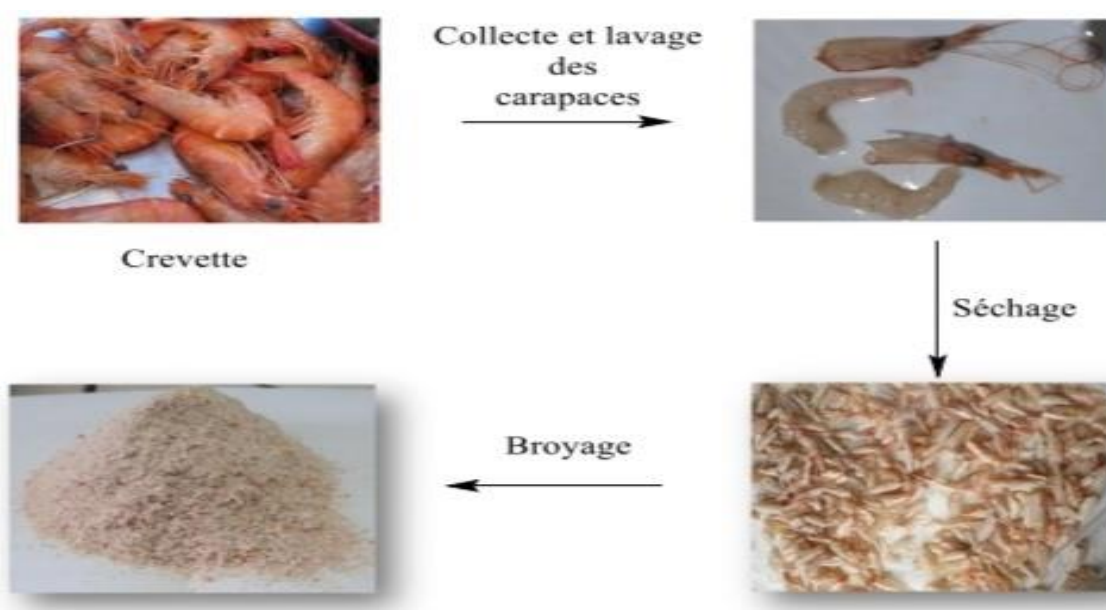
Le détecteur du spectrophotomètre utilisé étant saturé pour une absorbance supérieure à 3, il est nécessaire de diluer les échantillons les plus concentrés avant leur dosage.

III.1.4. Les produits utilisés :

- L'eau distillée.
- Carapace des crevettes.
- L'acide chlorhydrique (HCl).
- Hydroxyde de sodium (NaOH).
- Le chlorure de sodium (Na Cl).

III.2.Préparation de l'adsorbant :

On a commencé par la récupération des déchets des crevettes à partir de plusieurs restaurants de la ville de Skikda. Le déchet récupéré est constitué généralement par la tête entière, les carapaces et l'appendice obtenu après décortication des crevettes. Ces déchets sont lavés plusieurs fois à l'eau froide pour enlever toute saleté, séchés ensuite à l'ombre puis à l'étuve. Le biomatériau est broyé au moyen d'un broyeur mécanique, et les différentes granulométries sont obtenues au moyen de tamis de diverses ouvertures de mailles. La dernière étape de préparation est le stockage de notre biomatériau dans un récipient hermétique et la conservation dans un endroit sec et frais. Notre biomatériau a subi un traitement chimique.



FigureIII.2 : Prétraitement de la carapace des crevettes. [60]

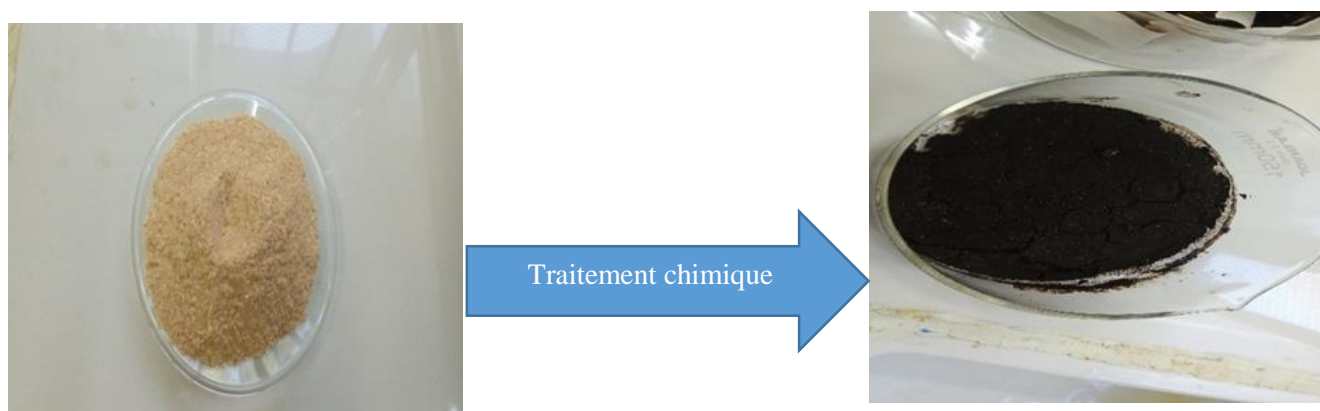


Figure III.3 : Modification chimique de biopolymère.

III.3. Caractéristique de l'adsorbant :**III.1. Le taux d'humidité H :**

C'est la quantité relative de l'eau qui existe dans l'adsorbant. Pour cela on a introduit 1g (m_i) de l'adsorbant dans l'étuve à une température de 100°C pendant 24h après on a obtenu une masse constante (m_F). L'humidité (H en % massique) est calculée par la relation suivante :

$$H(\%) = \frac{m_i - m_F}{m_i} \cdot 100 \dots \dots \dots \text{III-3}$$

Avec :

H : l'humidité.

m_i : la masse initiale.

m_F : la masse finale.

III.3.2. La densité :

C'est le rapport entre la masse de matériau et le volume apparent de l'ensemble d'adsorbant.

La densité apparente est déterminée en mettant une quantité 1g de l'adsorbant correspondant à un volume V dans une éprouvette probablement lavée et séchée. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et d'éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette la connaissance de la tare et de la masse totale permet de calculer la masse de l'échantillon m, la densité d s'obtient par la relation suivante :

$$d = \frac{m}{V} \dots \dots \dots \text{III-4}$$

d : La densité.

m : La masse de l'adsorbant.

V : volume de l'adsorbant.

III.3.3. Conductivité électrique :

La mesure de la conductivité électrique est réalisée en mettant en contact une masse de 1g d'adsorbant dans un volume de 100 ml d'eau distillée ; le mélange est soumis à une agitation magnétique (250trs/min) à la température ambiante jusqu'à la stabilisation de la conductivité. La conductivité est mesurée au moyen d'un conductimètre étalonné avec solution tampons avant de réaliser les mesures.

III-3.4. Evolution du pH :

Afin de vérifier si l'adsorbant libère des protons dans le milieu réactionnel, un test est effectué en prenant un bécher contenant un volume de 100ml d'eau distillée dans lequel on mesure le pH initial et dans lequel, une masse de 1g d'adsorbant est introduite. Le mélange est soumis à une agitation magnétique 250trs/min à la température de 25°C jusqu'à la stabilisation du pH. Le pH est mesuré au moyen d'un pH-mètre étalonné avec des solutions tampons avant de réaliser les mesures.

III.3.5. Le pH de Point de charge nulle (pH_{Pzc}) :

La détermination du pH_{pzc} est faite en recourant à la technique rapportée par Kifuni et al. (2012), Lopez-Ramon et al. (1999) ; c'est la « méthode de dérive de pH » (pH drift méthode) et modifiée en tenant compte de la capacité d'adsorption du bioadsorbant [61].

Mode opératoire :

Des volumes de 50 ml d'une solution de NaCl à une concentration de 0.01M sont introduits dans neufs béchers. Le pH (initial) chacune des solutions est ajusté à un pH initial variant de 2,2 à 10 par ajout de HCl ou de NaOH concentré (1M). Pour éviter le changement de volume, une masse de 0,15 g de biosorbant est introduite dans un bécher où le pH de la solution est fixé. Ces demies sont soumis à une agitation magnétique (250trs/min) durant 24heures à 20°C°. Après ce temps d'agitation, le pH (final) de chaque solution est mesuré. Le graph pH (final) en fonction du pH (initial) nous permet de déterminer le pH_{pzc} .

III.4.Méthodologies expérimentales :**III.4.1. Préparation la solution mère :**

La solution mère du BM avec une concentration de 1mg/ml a été préparé en mélangeant une quantité appropriée de BM (1g) avec l'eau distillée dans une fiole de 1L et ajuster avec l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge.

Avant d'entamer l'étude cinétique sur le colorant, il est nécessaire de déterminer (λ_{\max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lamber pour le domaine de concentration étudié.

La longueur d'onde maximale d'absorption de BM est observée pour 662 nm.

III.4.2. Détermination de la courbe d'étalonnage :

Une courbe d'étalonnage a été établie, pour le colorant de BM. La méthode à suivre consiste à préparer une série des solutions filles de concentration bien déterminer (2, 4, 6, 8, 10, 12 mg/L), par des dilutions de la solution mère (1g/l) déjà préparée, selon la loi de dilution :

$$C_1.V_1 = C_2.V_2 \dots \dots \dots \text{III-5}$$

$$C_1 = F.C_2 \dots \dots \dots \text{III-6}$$

$$F = \frac{V_2}{V_1} \dots \dots \dots \text{III-7}$$

Avec :

C_1 : Concentration de la solution mère (mg/L).

V_1 : Volume de la solution à prélever (L).

C_2 : Concentration de la solution fille (mg/L).

V_2 : Volume de la solution mère fille(L).

F : Facture de dilution.



Figure III.4 : préparation de la solution fille de bleu de méthylène de la courbe d'étalonnage

Les solutions filles préparées sont analysées par spectrophotométrie afin de déterminer leurs abondances qui nous permettrons d'établir la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

III.4.3.Essais d'adsorption :

Les essais d'adsorption sont réalisés par une agitation en utilisant un jar test. L'adsorption est effectuée par mise en contact de solutions aqueuses de composés organiques (Bleu de méthylène). Avec des quantités croissantes de biopolymère modifié dans des béchers de 500 ml. Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre est inférieur ou égal à 90 minutes. Les concentrations des solutés sont déterminées sur des échantillons centrifugés dans une centrifugeuse de marque (CL008-CYAN), pendant 15 minutes.

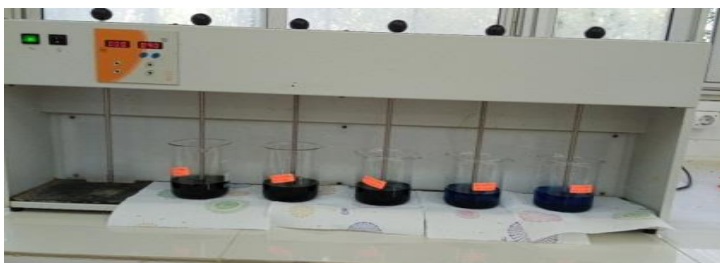


Figure III.5 : appareil de jar- test.



Figure III.6 : Séparation par centrifugation.

III.5.Paramètres d'adsorption :

L'adsorption a plusieurs paramètres que nous mentionnons :

III.5.1.La capacité d'adsorption : La capacité d'adsorption du colorant BM a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q = [(C_0 - C_F)/m] * V \dots \dots \dots \text{III-8}$$

Avec :

C_i : Concentration initiale du soluté (mg/L).

C_F : Concentration du soluté à l'équilibre (finale) (mg/L).

Q : Quantité adsorbé à l'équilibre (mg/L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

V : Volume de la solution (L).

III.5.2.Le rendement d'élimination R :

Le taux d'élimination des colorants (R%) est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption.

C'est le rapport de la quantité des colorants adsorbée à l'instant t sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \cdot 100 \dots \dots \dots \text{III-9}$$

Avec :

C_i : Concentration initiale du colorant dans la solution aqueuse (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle du colorant à l'instant t (mg/L).

III.5.3.Préparation des solutions colorées pour différentes concentrations :

La solution de colorant bleu de méthylène a été préparée partir d'une solution stockée de la solution mère 1g/l de bleu de méthylène à température ambiante.

Ensuite, de solution à des concentrations bien précises ont été préparées (5ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm), par dilution de ces solution mères, afin d'effectuer les essais de biosorption.

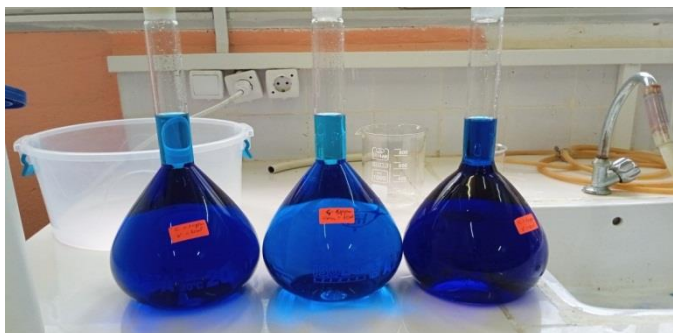


Figure III .6 : préparé les solutions diluées pour déférant concentration.

III.5.4.Determination de la masse optimale :

Dans le but d'étudier l'influence de la masse du biosorbant sur la capacité de la biosorption, du BM, nous avons introduit dans une série des béchers 200 ml de la solution de BM à concentration de 10mg/L et différentes masses du matériau étudié : 0, 0.1, 0.2 ,0.5 ,1et 2gr successivement. L'ensemble des solutions est agité pendant 90 min puis centrifugé pendant 15min à une vitesse de 250 tr puis analysé avec l'appareil de spectrophotométrie UV-visible.

III.5.5. Effet de temps de contact :

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre nécessaire de la biosorption de soluté par le biopolymère modifiée, des volumes de 200 ml prélevés de la solution du BM de concentrations choisies arbitrairement qui ont été mis en contact avec une masse optimale de l' adsorbant utilisé et laissé sous agitation pendant des temps différents allant de 5minutes jusqu'à 90 minutes, à la température ambiante. On a étudié quatre concentrations (5 ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm). Une centrifugation a été effectuée à la vitesse maximale pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont déterminées par l'analyse spectrophotométrie UV-visible.

III.5.6. Effet de température :

Afin d'étudier l'influence de la température pour la biosorption du BM sur le matériau préparé, nous avons placés 0.5 g de biosorbant étudié dans des flacons contenant 200 ml de solution de différentes concentrations du BM (5ppm, ,10ppm, 20ppm ,50ppm). Ces derniers sont placés dans des bains marie de températures fixées (30°C, 40°C et 60°C). L'ensemble est agité pendant un temps d'équilibre déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie UV-visible.

III.5.7.Effet le pH :

Le pH signifie le potentiel d'hydrogène .C'est la mesure qui nous permet de déterminer si une solution est acide ou alcaline. Le pH influe sur la biosorption du fait de la nature de l'absorbant dont les sites comportent des groupements fonctionnels organiques qui peuvent être chargés et se dissocier suivant la valeur du pH.

Afin d'étudier l'influence de la température sur le rendement d'élimination du colorant BM, les expériences ont été réalisées dans un intervalle de température allant de 20, 30, 40 et 60 °C sur un agitateur pour une concentration de 5ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm ppm du colorant réagit avec 0.5 g/l d'adsorbant .

Le mélange est agité pendant un temps d'équilibre à la température ambiante, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie UV-visible.

CHAPITRE IV :

RESULTATS ET DISCUSSION

IV. Introduction :

Ce chapitre présente tous les résultats obtenus à l'issue de la présente étude ainsi que leurs discussions. L'étude de l'élimination du bleu de méthylène (BM) par adsorption sur un biopolymère modifié est subdivisée en deux parties :

- Une présentation de l'influence de certains paramètres physico chimiques sur l'adsorption du bleu de méthylène (BM).
- La deuxième partie est réservée à la détermination des isothermes et le modèle cinétique d'adsorption qui décrit les systèmes adsorbant/adsorbat.

IV.1. Caractérisation physique de l'adsorbant :

Les tableaux suivant résumant les propriétés physiques de notre adsorbant.

Tableau IV.1 : caractéristiques physiques de la poudre de B.M.M.

Caractère	Valeur
Humidité(%)	6.83
Densité	0.476
Conductivité électrique ($\mu\text{S}/\text{Cm}$)	265
pH	8.25

IV.2.pH du point de charge zéro :

Les valeurs finales de pH ont été tracées en fonction du pH initial. Le point d'intersection entre cette courbe et la droite $\text{pH}_i=f(\text{pH}_i)$, donne le pH_{pzc} .

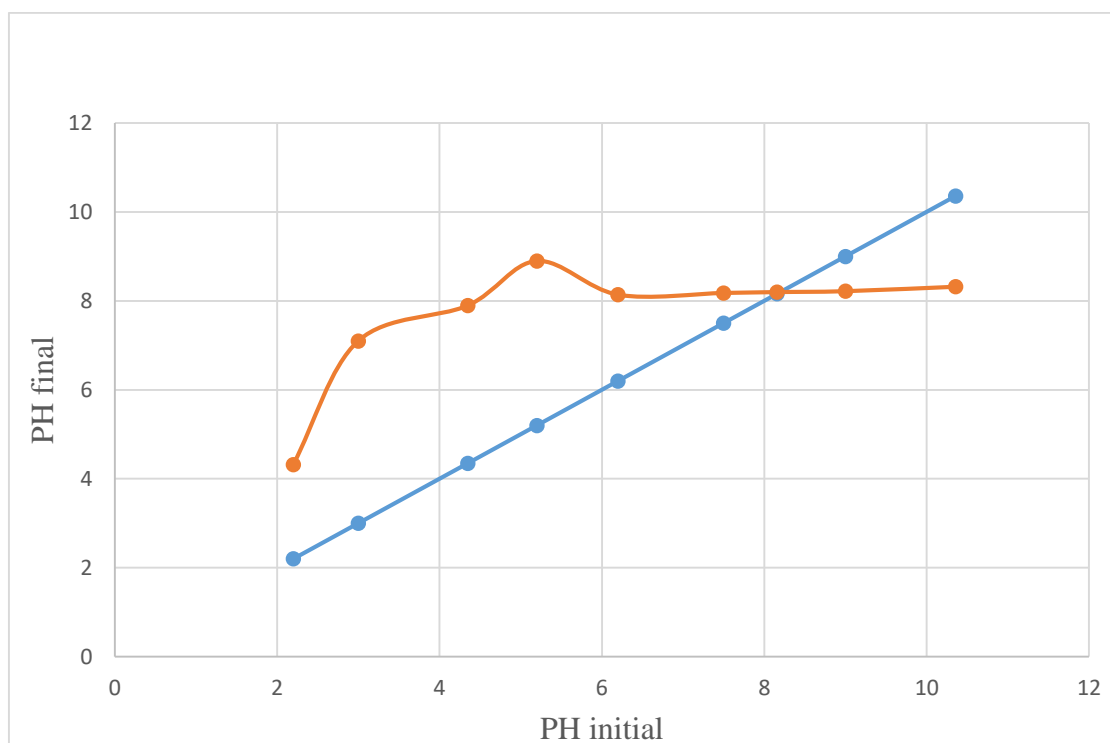


Figure IV.1 : Détermination du point de charge zéro (pH_{pzc}) de la biomasse.

Discussion des résultats :

La charge de surface d'un matériau sortant donner, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Nous avons remarqué que le pH de point de charge zéro est de l'ordre de 8,1 ; à ce point la charge de la biomasse est neutre ; si le pH de milieu est supérieur à cette valeur, la charge de la surface de la biomasse est négative et dans le cas contraire, elle est positive.

- Si $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$: En milieu fortement acide, très inférieur au pH_{pzc} , les sites oxygénés de surface du bioadsorbant sont hydrogénés et portent une charge positive.
- Si $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$: En milieu faiblement acide, il y a dissociation des sites hydrogénés du bioadsorbant et formation des sites neutres. Au pH_{pzc} , la surface du bioadsorbant est neutre.
- Si $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$: En milieu basique. On assiste à la dissociation des fonctions hydroxylées de surface du bioadsorbant et apparition des sites chargés négativement. La surface du bioadsorbant devient ainsi négative.

IV-3- La courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène est tracée sur une gamme de concentrations allant de 2 à 12 mg/l du BM. Cette droite d'étalonnage (voir FigureIV.2) présente l'absorbance(Abs) en fonction de la concentration(C).

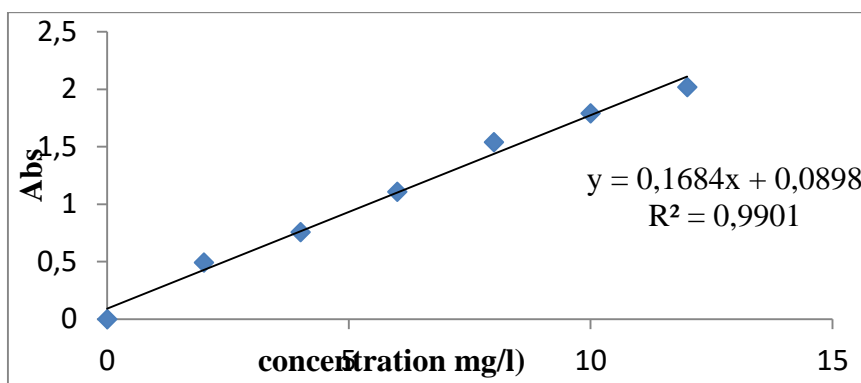


Figure IV.2 : la courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction la concentration) du bleu méthylène.

A partir de cette courbe on a constaté que :

- La relation entre absorbance et la concentration du BM est donnée par : $Abs=0.1684C+0.0898$
- Elle nous donne, par un coefficient R^2 de l'ordre de 0.9901, ce qui nous permet de l'utiliser en minimisant les erreurs des lectures et des manipulations.

IV. 4. Effet des paramètres physico-chimiques :

L'adsorption du bleu de méthyle sur la biomasse modifiée a été réalisée à différentes conditions opératoires : la masse optimale, la tempe contacte, la température, le pH.

IV.4.1.Effet de la masse optimale :

Ces mesures sont résumées dans le tableau IV.2 :

Tableau IV.2 : Effet de la masse de biopolymère modifié sur l'adsorption du BM (C=10ppm).

m(g)	0	0.1	0.2	0.5	1	2
R%	0	43.54	50.88	65.26	74.46	84.93

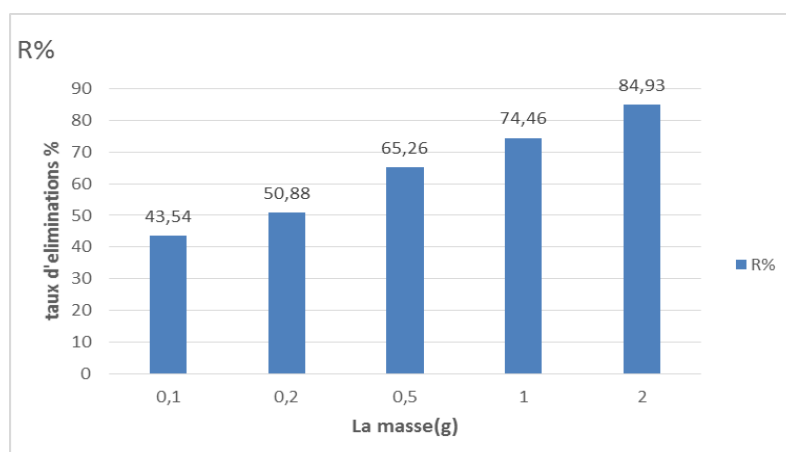


Figure VI.3 : Influence de la masse de l'absorbant sur le rendement d'élimination du colorant BM ($C_0= 10$ ppm, volume de la solution = 200mL, vitesse d'agitation=250 tr/min, temps de contact= 90 min et $T=20^\circ\text{C}$).

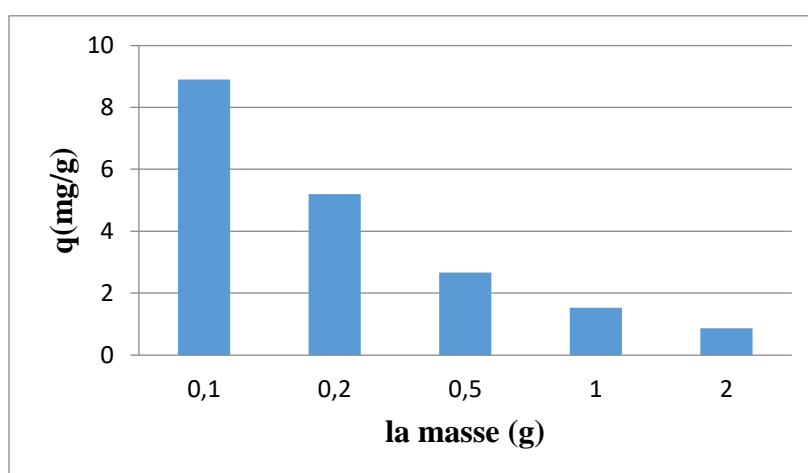


Figure VI.4 : Influence de la masse d'absorbant sur la quantité d'adsorption.

Discussion des résultats :

D'après les informations fournies dans la figureIV.3, il semble y avoir une relation entre la masse de l'adsorbant et le taux d'élimination du colorant. La figure montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant.

Ce comportement suggère que l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente le nombre de sites d'adsorption disponibles. En d'autres termes, une plus grande quantité

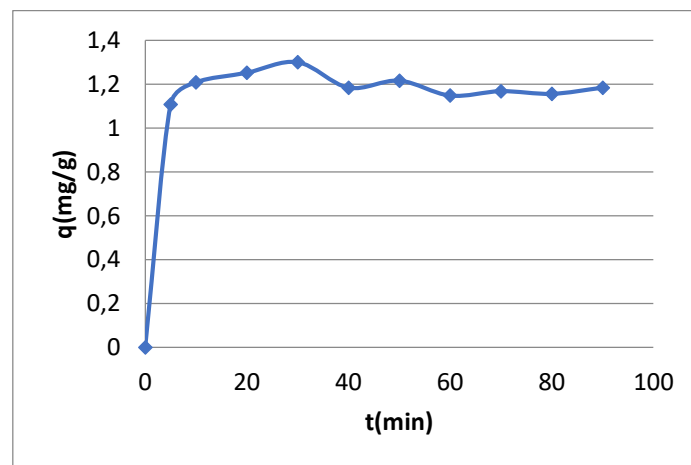
d'adsorbant permet d'augmenter la capacité d'adsorption. Cependant, il est important de noter que cette relation atteint un palier de saturation.

Cela suggère que tous les sites de la surface des adsorbants sont saturés à partir de ces valeurs de masse, et l'ajout supplémentaire d'adsorbant n'apporte pas d'amélioration supplémentaire dans l'élimination du colorant. Il est donc important de trouver un équilibre entre la quantité d'adsorbant utilisée et l'efficacité d'élimination souhaitée, afin d'optimiser le processus d'adsorption

D'après les expériences réalisées, la quantité de 0,5g a été choisie car elle permet d'obtenir un rendement satisfaisant tout en utilisant la plus petite quantité d'adsorbant possible.

IV.4.2.Effet du temps de contact adsorbant-absorbât :

Les résultats obtenus sont représentées graphiquement par les figures qui suivent.



FigureIV.5 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM ($C= 5\text{mg/L}$, volume = 200mL, vitesse d'agitation =250 tr/min, $m=0,5\text{g}$ et $T=20^{\circ}\text{C}$).

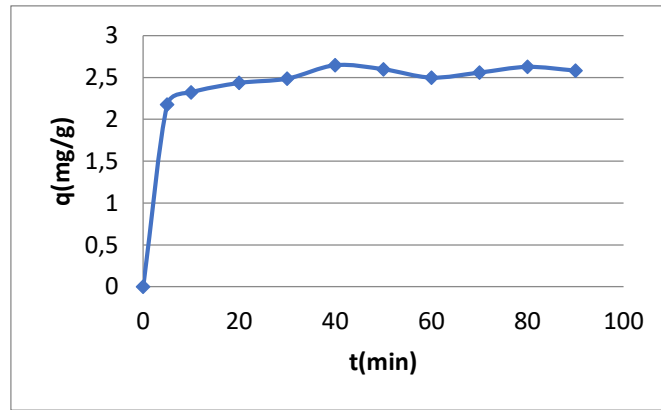


Figure IV.6 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM ($C= 10\text{mg/L}$, volume = 200mL, vitesse d'agitation =250 tr/min, $m=0,5\text{g}$ et $T=20^\circ\text{C}$).

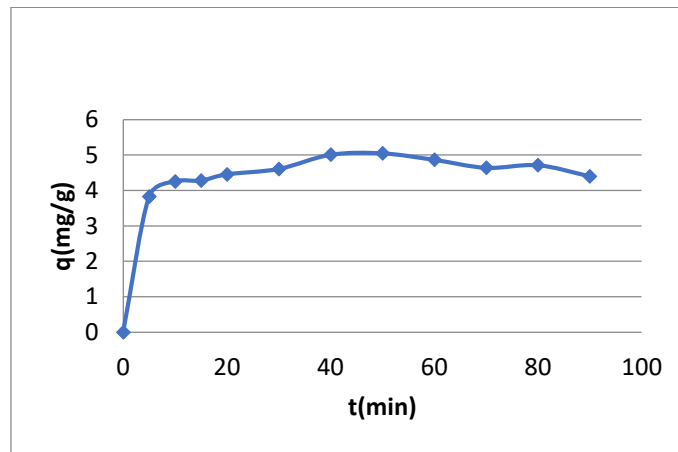


Figure IV.7 Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM ($C= 20\text{mg/L}$, volume = 200mL, vitesse d'agitation =250 tr/min, $m=0,5\text{g}$ et $T=20^\circ\text{C}$).

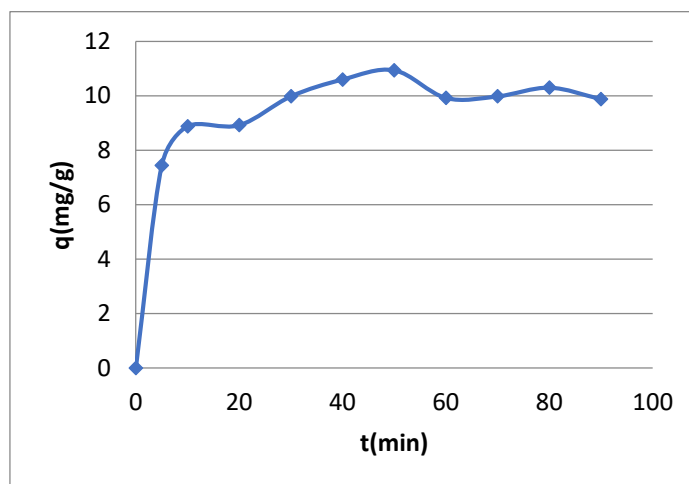


Figure IV.8 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM ($C= 50 \text{ mg/L}$, volume = 200mL, vitesse d'agitation =250 tr/min, $m=0,5\text{g}$ et $T=20^\circ\text{C}$).

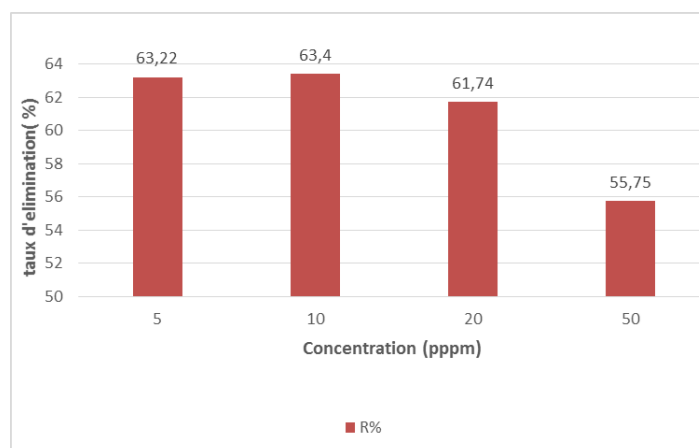


Figure IV.9 : Le rendement d'élimination du colorant BM à différentes concentrations pendant un temps t_e (Volume de la solution = 200mL, vitesse d'agitation=250 tr/min et $T=20^{\circ}\text{C}$).

Discussion des résultats :

Dans les premières 5 minutes, le processus d'adsorption du BM est extrêmement rapide et atteint son maximum, ce que être expliqué par la disponibilité des sites d'absorption libres à la surface du bioadsorbant dès le premier contact. Ensuite, l'absorption devient plus lente avec le temps jusqu'à elle atteint un état d'équilibre c'est-à-dire la saturation de l'adsorbant étudié. A travers ces résultats, nous avons remarqué que pour l'adsorption du colorant B.M à des concentrations 20ppm et 50 ppm ont le même temps d'équilibre (50min). Alors que pour les concentrations de 5ppm et 10ppm ont un temps d'équilibre de 30min et 40min respectivement.

La première étape caractérise la diffusion extra particulaire (ou diffusion externe) des particules de l'adsorbat. Le transfert du soluté à travers le film situé à la surface géométrique de l'adsorbant. Ensuite, on assiste à une faible croissance de la quantité d'adsorption avec le temps. Cette étape caractérise une diffusion intra particulaire de la matière au cours de laquelle il y a transfert des particules de l'adsorbat à travers la surface externe et la surface interne du bioadsorbant.

IV.4.3. Effet de la température :

Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement par les figures ci-après.

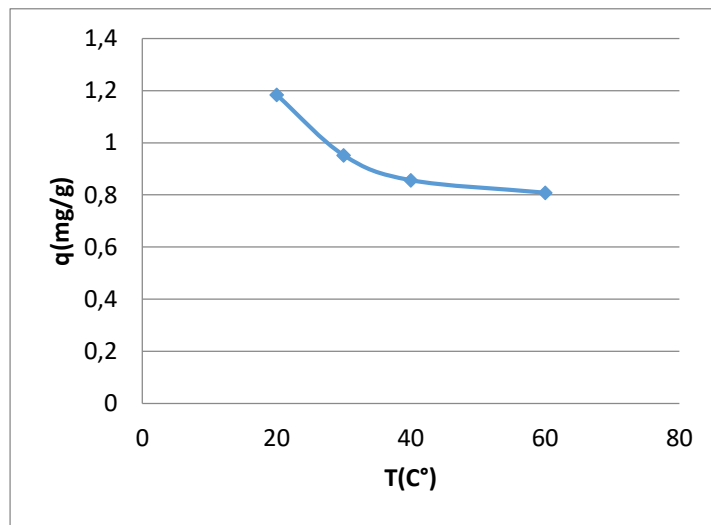


Figure IV.10: Représentation graphique de l'effet de la température pour la biosorption du BM par le biosorbant à base de biopolymère modifiée ($C=5\text{ppm}$).

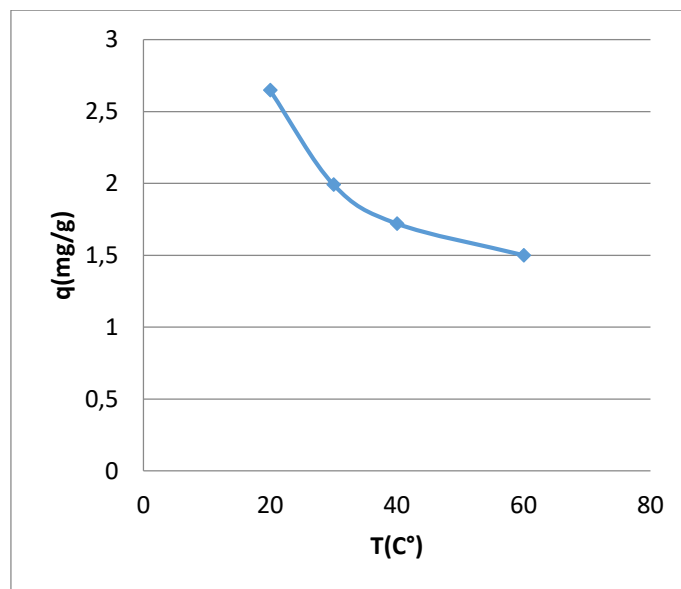


Figure IV.11 : Représentation graphique de l'effet de la température pour la biosorption du BM par le biosorbant à base de biopolymère modifiée ($C=10\text{ppm}$).

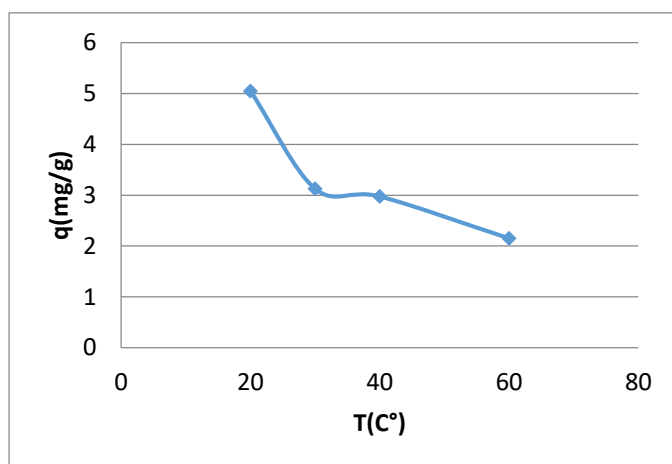


Figure IV.12 Représentation graphique de l'effet de la température pour la biosorption du BM par le biosorbant à base de biopolymère modifiée(C=20ppm).

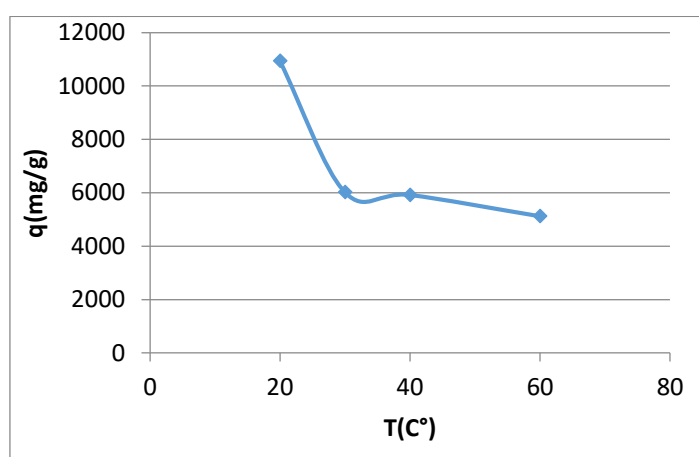


Figure IV.13: Représentation graphique de l'effet de la température pour la biosorption du BM par le biosorbant à base de biopolymère modifiée(C=50ppm).

Discussion des resultats :

D'après les résultats des figures ci-dessus, on remarque que la capacité d'adsorption de ce biomatériau diminue lorsque la température augmente de 20°C à 60°C. Par conséquent, l'augmentation de la température ne favorise pas l'adsorption de ce colorant sur la B.M.M.

Donc la température appropriée dans cette étude est la température ambiante qui est 20°C.

IV.4.4 Effet le PH :

Pour mieux comprendre cette étude, il est nécessaire de déterminer le pH optimal qui favorise l'adsorption du bleu de méthylène sur notre matériau et d'essayer d'expliquer le comportement de ce colorant dans différents milieux.

Le comportement de l'adsorption du colorant BM sur ce biomatériau a été étudié sur une gamme de pH de 4 à 10. Les résultats sont présentés sur les figures qui suivent.

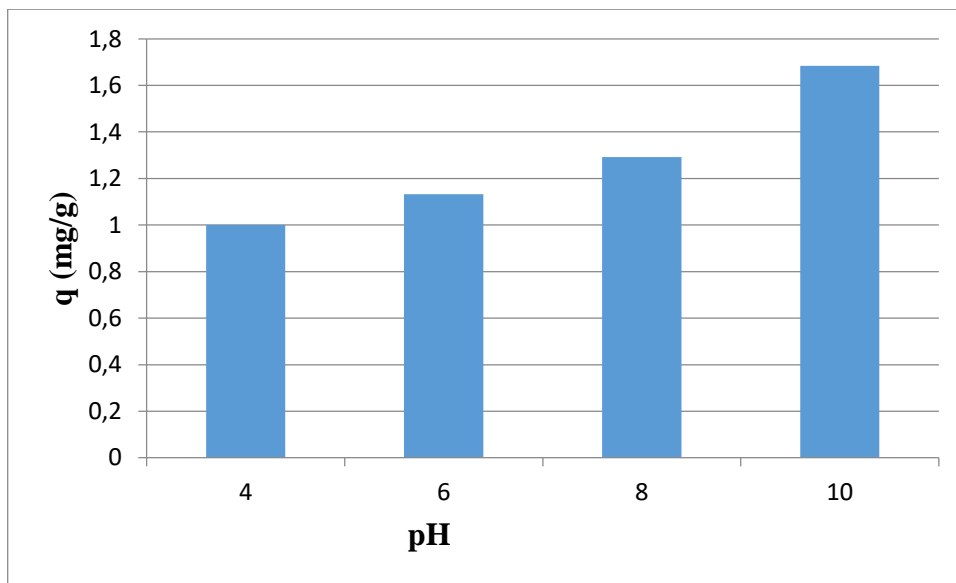


Figure IV.14 : Influence du pH sur l'adsorption du BM (C= 5ppm)

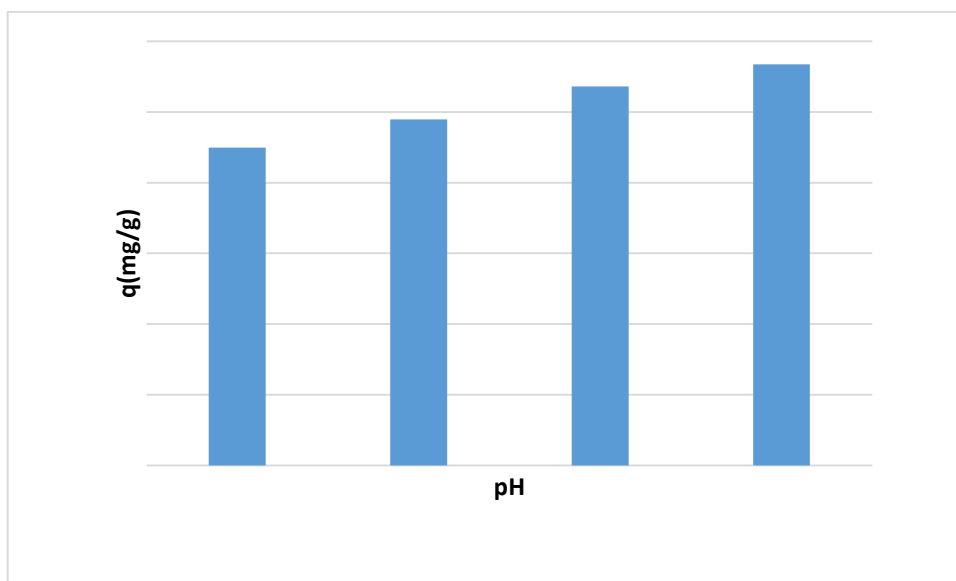


Figure IV.15 : Influence du pH sur l'adsorption du BM (C= 10ppm).

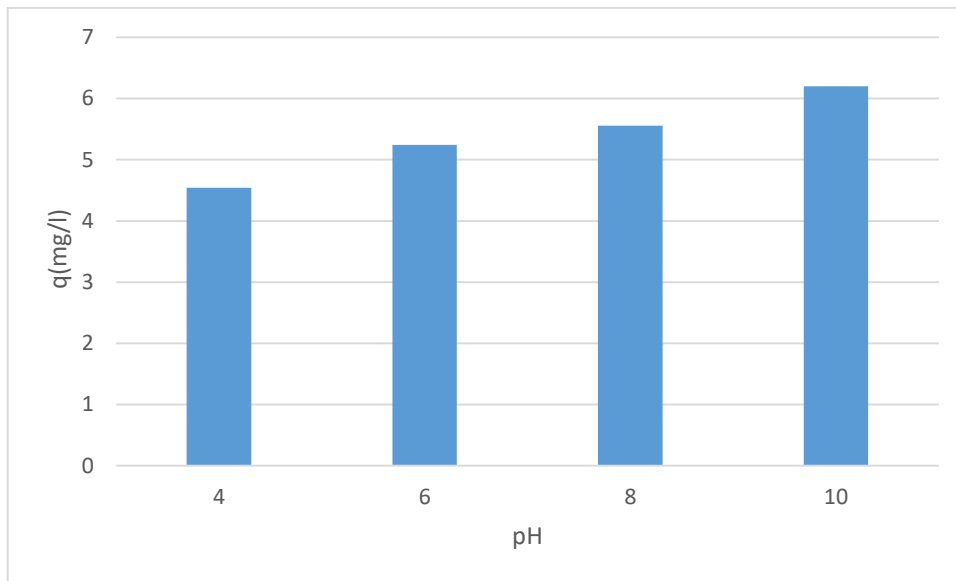


Figure IV.16 : Influence du pH sur l'adsorption du BM (C= 20ppm).

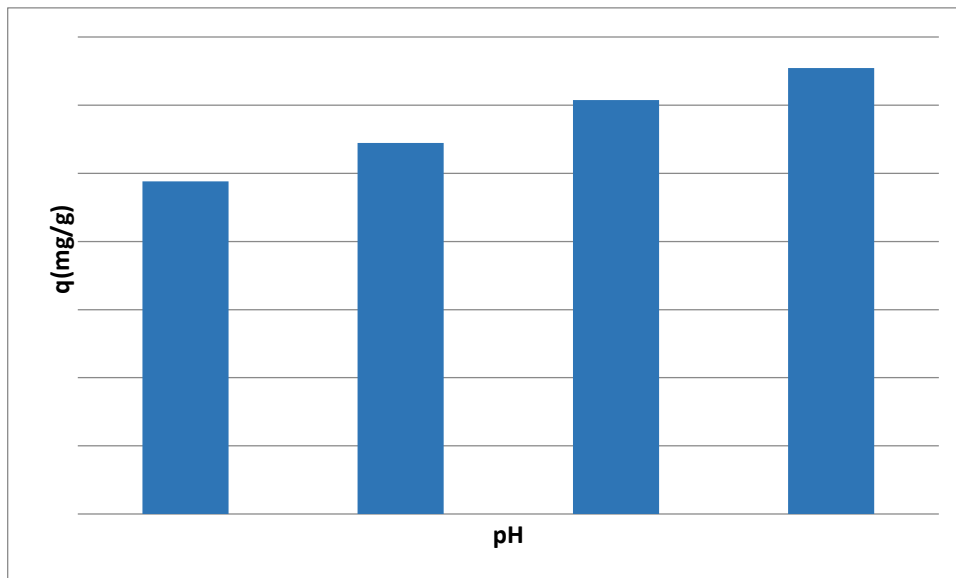


Figure IV.17 : Influence du pH sur l'adsorption du BM (C= 50ppm).

Discussion des résultats

Le pH de la solution a un impact sur la charge superficielle du bioadsorbant et sur la dissociation du soluté. Les figures ci-dessus illustrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH. Cette amélioration en adsorption peut être expliquée par le point de charge zéro du matériau étudié qui est 8,1 ; ce comportement est dû au fait que la surface de la poudre des carapaces des crevettes chargée négativement aux $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, ce qui favorise l'adsorption du colorant cationique bleu de méthylène. Par contre, pour des valeurs de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface de notre matériau est chargée positivement, et donc susceptible de repousser

les cations du colorant. Plus le pH diminue, plus le nombre des sites chargés négativement diminue et le nombre des sites chargés positivement augmente.

IV.5 .Modélisation de la cinétique :

Il existe plusieurs modèles qui décrivent la cinétique de l’adsorption en mode discontinue ; cette modélisation nous permet d’élucider la nature de l’adsorption (physicosorption ou chemisorption), et d’extraire les différents paramètres de l’adsorption. Nous avons opté pour les deux modèles suivants : le modèle pseudo premier ordre et le modèle pseudo second ordre.

IV.5.1.Modèle de pseudo-premier-ordre :

Application du modèle de pseudo premier ordre sur les résultats obtenus est présentée par les figures : IV.18, IV.19, IV.20 et IV.21.

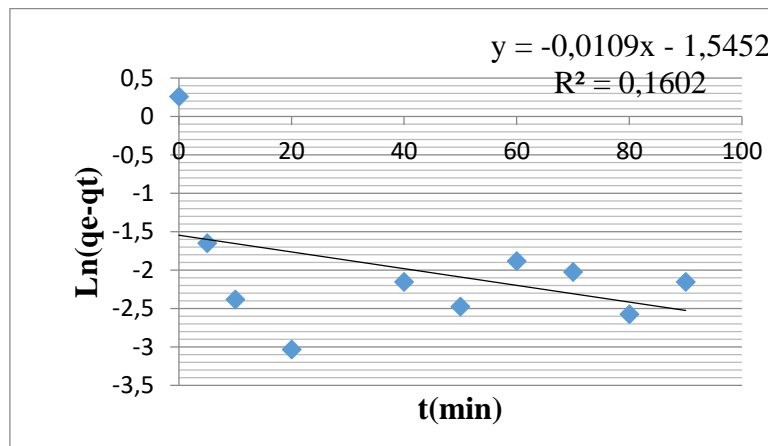


Figure IV.18 : Cinétique du pseudo premier ordre (5= ppm).

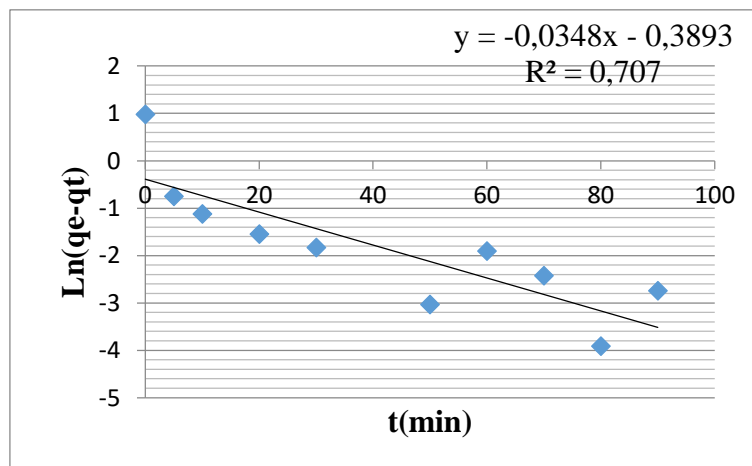


Figure IV.19 : Cinétique du pseudo premier ordre (10= ppm).

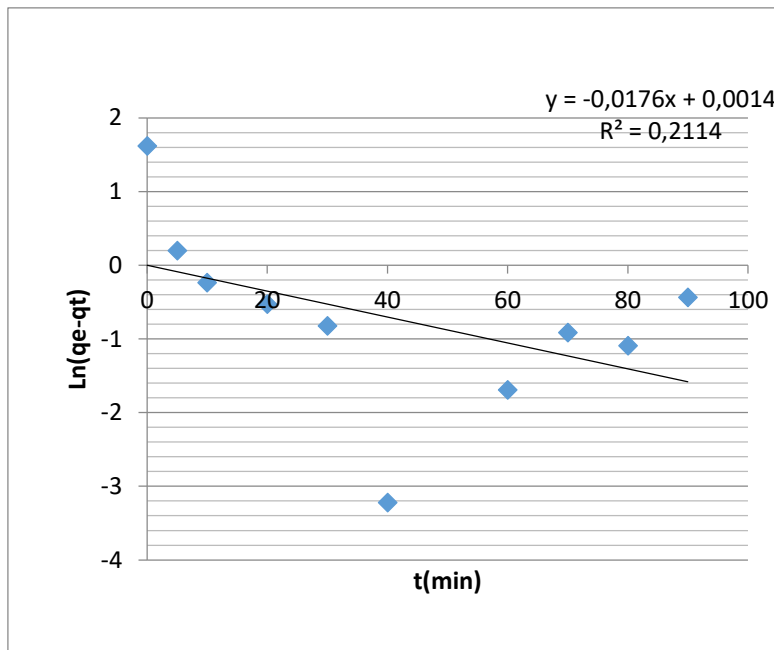


Figure IV.20 : Cinétique du pseudo premier ordre (20= ppm).

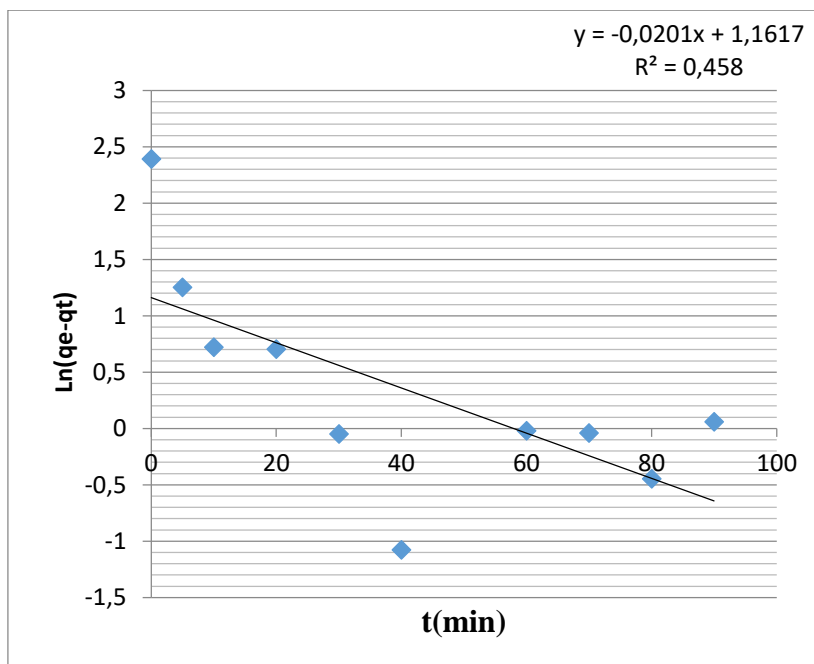


Figure IV.21 : Cinétique du pseudo premier ordre (50= ppm).

IV.5.2. Modèle de pseudo-second-ordre :

Les figures ci-dessous présentent, les résultats obtenues en appliquant le modèle pseudo-second-ordre.

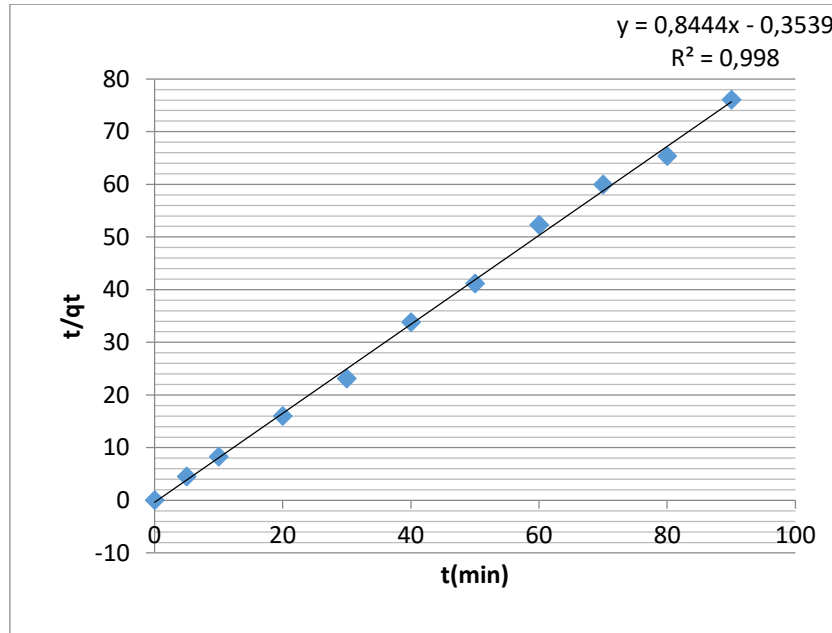


Figure IV.22 : Cinétique du pseudo second ordre (5= ppm).

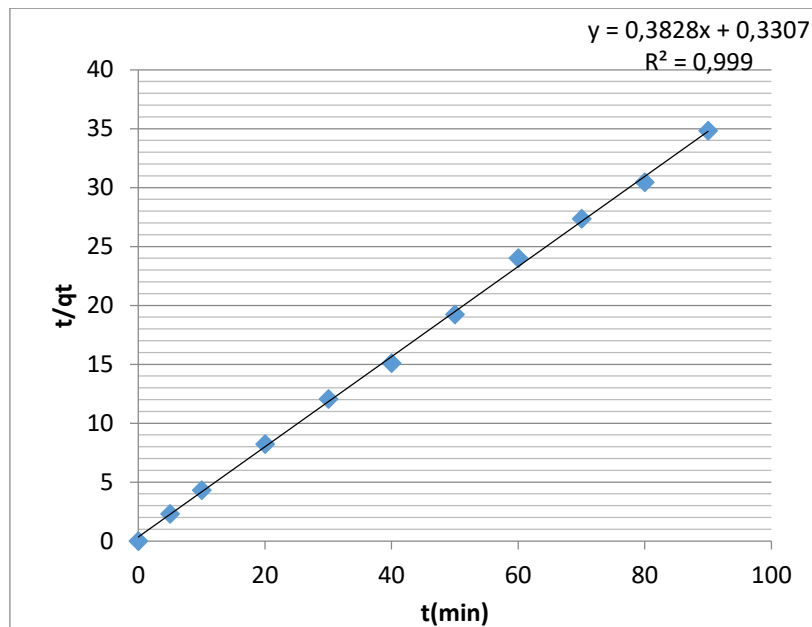


Figure IV.23 : Cinétique du pseudo second ordre (10= ppm).

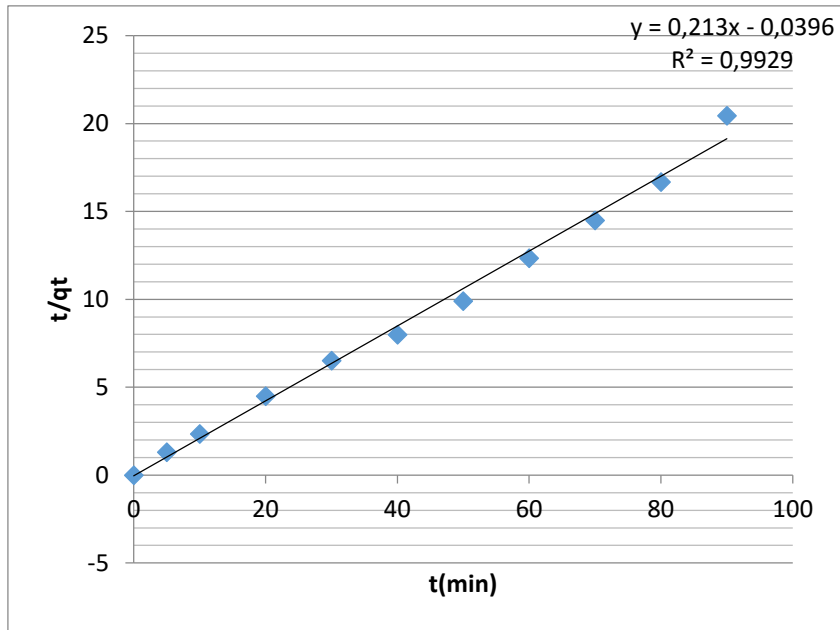


Figure IV.24 : Cinétique du pseudo second ordre (20= ppm).

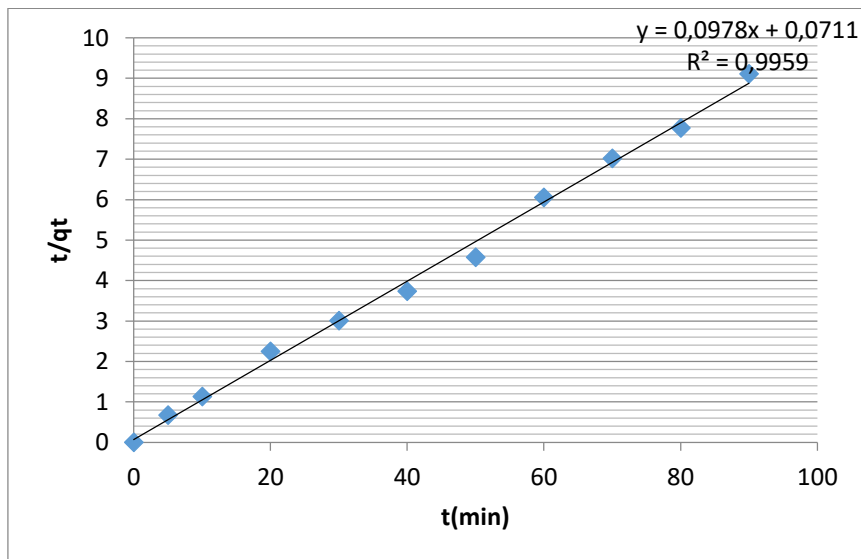


Figure IV.25 : Cinétique du pseudo second ordre (50= ppm).

Discussion des résultats

A partir des figures tracées ci-dessus, on a pu calculer la quantité absorbée à l'équilibre Q_e (mg/g) et la constante K. les résultats obtenus sont résumés par le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Constantes de vitesse de l'adsorption du BM sur le B.M.M.

Paramètres de la cinétique d'adsorption du pseudo premier -ordre				
Concentration (mg/l)	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	Q _{eexp} (mg/g)	Q _{e, th} (mg/g)
5	0.1602	0.0109	1.3	0.2132
10	0.707	0.348	2.648	0.677
20	0.2114	0.0176	5.008	1.0014
50	0.458	0.0201	10.940	3.1953
Paramètres de la cinétique d'adsorption du pseudo-seonds-ordre				
Concentration (mg/l)	R ²	K ₂ (g/mg.min)	Q _{eexp} (mg/g)	Q _{e, th} (mg/g)
5	0.998	-0.252	1.3	1.1842
10	0.999	0.0484	2.648	2.612
20	0.9929	-0.0017	5.008	4.6948
50	0.9959	0.0006	10.940	10.2249

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation R². Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

D'après les résultats obtenus et indiqués sur le Tableau IV.3, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo second ordre avec un facteur (R=0.9995). Avec ces résultat, en déduit que le modèle de pseudo deuxième ordre est le modèle qui décrit mieux le processus d'adsorption du BM sur B .M.M.

IV.6 .Modélisation d’Isotherme du B.M sur la tempe équilibre :

L’isotherme d’adsorption est une caractéristique représentative de l’équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle est très utile pour la compréhension du mécanisme d’adsorption.

Nous avons utilisé quatre modèles d’isothermes pour modéliser les données expérimentales : modèle de Langmuir, de Freundlich, de Temkin et d’Elovich.

IV.6.1. Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir repose sur l’hypothèse qui l’adsorption a lieu aux emplacements homogènes spécifiques dans l’adsorbant.

La représentation linéaire des équations de Langmuir sont présentées par les figures ci-dessous :

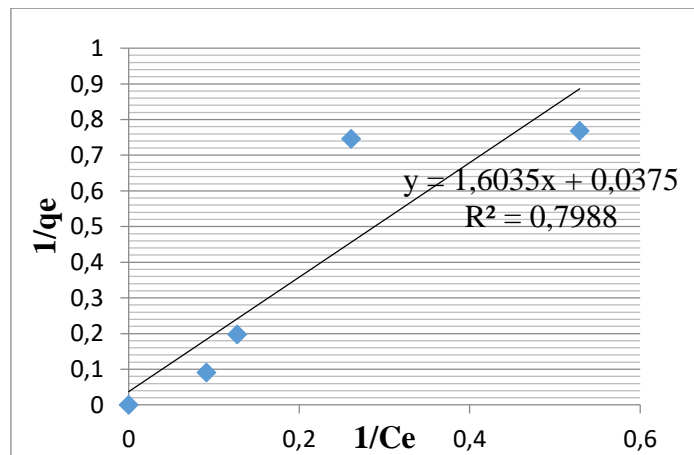


Figure IV.26 : Isotherme Langmuir Type 1

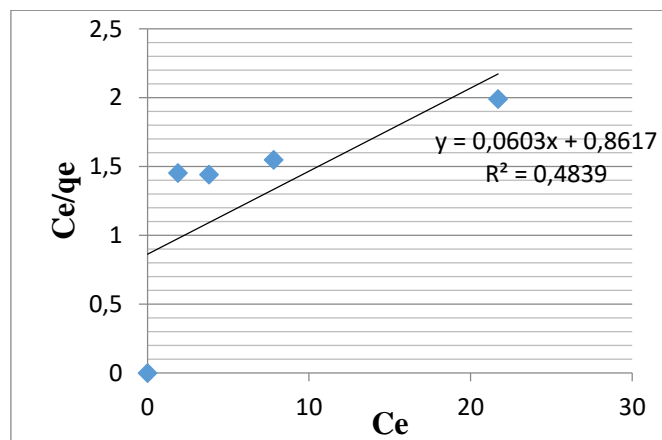


Figure IV.27 : Isotherme Langmuir Type II

IV.6.2 Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La représentation linéaire de l'équation de Freundlich est donnée par la figure suivante :

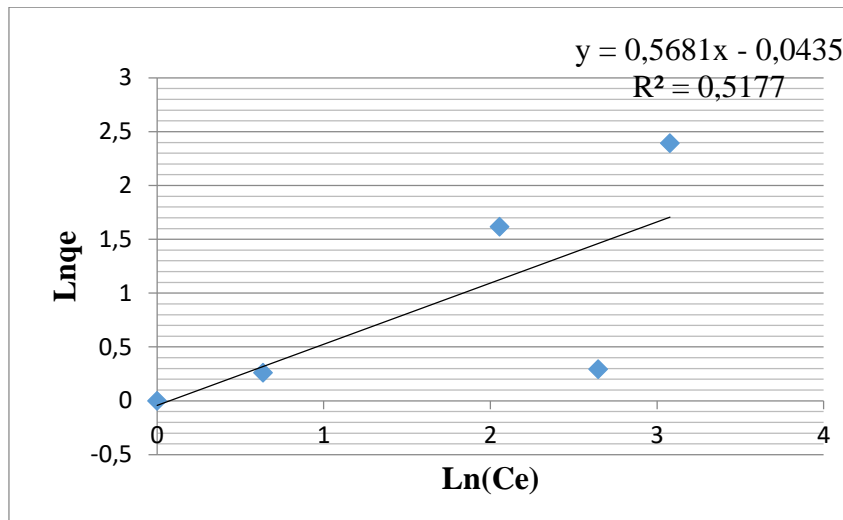


Figure IV.28 : Isotherme de Freundlich.

IV.6.3 Modèle de Tamkin :

La linéarisation de ce modèle consiste à tracer (q_e) en fonction de $(\text{Ln } C_e)$.

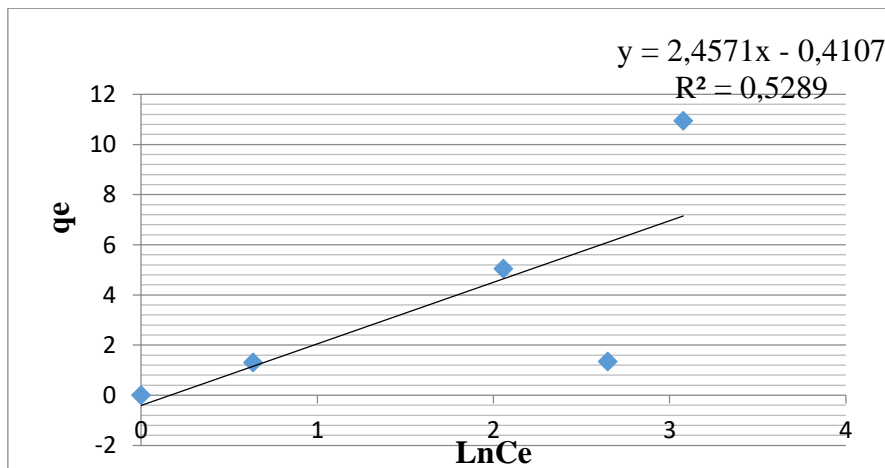


Figure IV-29 : Isotherme de Temkin.

III.6.4 Modèle d'Elovich :

La linéarisation de ce modèle consiste à tracer $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de q_e .

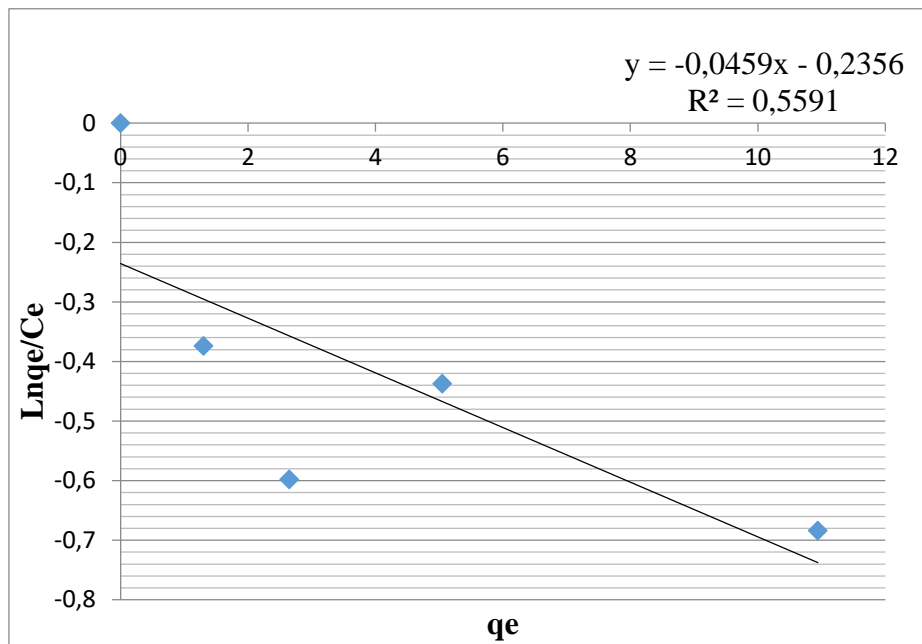


Figure IV.30 : Isotherme d'Elovich.

Discussion des résultats

A partir des équations mentionnées sur les courbes, nous pouvons déduire les paramètres relatifs à loi de Langmuir (K_1, Q_m), la loi de Frenclish (k_f), la loi Tamkin (B_t, A_t) et la loi d'Elovich (K_e, Q_m)

Tableau IV. 4 : Principaux paramétrés caractérisant les modèles d’isothermes d’adsorption du BM sur les B.M.M.

Modèle	R ²		Concentration	
	Types I	Types II	Types I	Types II
Modèle de Langmuir	0.7988	0.4839	Kl=0.023	Kl=0.07
			Qm=26.66	Qm=16.58
Modèle de Freundlich	0.5177		Kf=0.95 n=1.75	
Modèle de Temkin	0.5289		BT=2.4571 AT=0.8521	
Modèle d’Elovich	0.5591		Ke=0.99 Qm=21.78	

Le modèle de Langmuir type I est le plus satisfaisant par rapport autres modèles pour la description du processus d’adsorbation du BM sur les B.M.M, car le coefficient de corrélation trouvé par le modèle de Langmuir est le plus élevé.

C’est parce que ce modèle est très utile pour l’adsorption mono-moluculaire d’adsorbant. Ainsi, la formation d’une monocouche à la surface de l’adsorbant donne un meilleur résultat que les autres modèles.

Conclusion :

Au vu des résultats obtenus lors de l’adsorption du colorant (bleu de méthylène) en solution sur un matériau préparé à base des carapaces des crevettes, nous pouvons conclure que :

- La dose optimale de l’adsorbant est de 0.5 g.

- l'adsorbant préparée donne des meilleurs rendements et atteint 84.93%. Ceci peut être attribué à une surface spécifique importante, une macroporosité et des fonctions de surface permettant la rétention du colorant.

L'augmentation de la température ne favorise pas l'adsorption du BM.

- Le modèle de pseudo deuxième ordre est le modèle qui décrit mieux le processus d'adsorption du BM sur le B .M.M.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

Ce travail a été consacré à la valorisation d'un déchet d'origine animal qui est les carapaces de la crevette rouge pêchées sur la cote algérienne. Elles sont des déchets collectés au niveau des restaurants et des pêcheries. Cette espèce est connue sous le nom d'Aristés antennates.

Le but de cette étude est d'évaluer la capacité d'adsorption d'un biopolymère modifiée chimiquement afin d'éliminer un colorant organique cationique (BM). Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes :

- L'augmentation de la concentration initiale du BM entraine une augmentation du rendement et la capacité d'adsorption.
- D'autre part les capacités d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du BM, Ceci s'explique par le fait que si la concentration de colorant dans la solution est élevé, il y aura plus de molécules de colorant qui vont diffuser vers la surface des particules solides des B.M.M, la limite reste à explorer.
- Le temps d'équilibre pour les concentrations de 10ppm et de 50 ppm est atteint 50 min. Quant à la concentration de 5ppm et 10ppm, la tempe d'équilibre est de 30min et 40min, respectivement.
- La température ne favorise pas l'adsorption du bleu du méthylène sur le B.B.M.
- Les expériences réalisées pour la détermination du pH_{Zpc} ainsi que l'effet de la variation du pH de la solution, nous ont permis de déterminer la valeur du pH optimum pour l'élimination du BM par les B .M .M qui est évaluée à 8,1, cela s'explique par le fait que dans ce milieu, la surface du bioadsorbant prend une charge négative pour attirer les molécules cationiques du colorant.
- La cinétique de rétention concernant le B.M.M montre que cette dernière est réellement conforme à une cinétique du second ordre. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir décrit mieux la rétention des colorants par le support de B.M.M. Ce que nous permet dire que l'adsorption du colorant BM est mono-moléculaire en formant une mono couche à la surface du bioolymère modifié.
- L'efficacité d'élimination de BM par un biopolymère modifiée a montré de bons résultats.

Cette étude ouvre certains nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques et/ ou même à la potabilisation des eaux, qui porte la nécessité de :

- Tester d'autres modalités de modification des matériaux.
- Tester l'efficacité de ces matériaux dans des milieux rejet.
- L'extrapolation des essais en mode continu.

Référence

Référence

- [1].Zahir Bakiri, Analyse et optimisation des eaux usées urbaines par boues activées : application au décanteur secondaire, Thèse, Doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2014.
- [2] Kermiche Chayma, étude de l'adsorption de bleu de méthylène sur charbon préparé à partir des coques des noyaux d'olives, mémoire de master, Spécialité : Génie des procédés de l'environnement, Université de Biskra ,2020 .
- [3] Belazizia Khawl , adsorbation du bleu de méthylène sur différents matériaux activés, en milie aqueux , Mémoire de master , Spécialité : chimie des matériaux , universitaire : 2018 .
- [4] :N.Alaounia .D'egradation photocatalytique de polluants organiques (Methyle orange, pentachloroph enol et Acide benzoïque) enprsence du dioxyde de titane nanocristallin elabor par la methodesol-gel ,2009.
- [5]. Babouche Samia ; Boughabri Zakia. Dégradation électrochimique d'un colorant industriel en utilisant du fentre de carbone .Mémoire de Master. Université Mohamed El-Ibrahim Bordj Bou-Arreridj 2018.
- [6] : M .Dahou Abdallah, M.Halana sreddine, Modélisation par la méthode du plan de expériences de la capacité d'adsorption des colorants par de microsphères préparées par la méthode de pulvérisation séchage, Université –Adrar ,2021.
- [7].L .zhang,H, Y.Tian, Z.chen , L.Han, Adsorption of méthylène bleu forme aqueuse solutions sterling procès red mud.desalination and wter trématent 47(2012)31-41.
- [8].M elle Fatima Zahra SAIDA, Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation Avancée, Aclencen le 2013.
- [9].Yassine bentahar, caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenec et des colorants cationiques en solution aqueuse, de l'université de Nice-sophia Antipolis, 2016.
- [10].Hadj Abdelkader née Benselka Naima, synthèses d'argiles anioniques ($MgFeCO_3$) par Co précipitation et dégradation thermique de l'uréé et application à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles, université des siences et de la Aechnologi (Mohaned Boudial),2015.

- [11].A .Benaissa, C. Kacen, Etude d la dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif .Thèse de doctorant en sciènes .Université Mentouri Constantine ; 2011.
- [12].M me Lemlikchi Wahiba ; Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés D'oxydation et de Co-précipitation. Thèse doctorat ; Université Mouloud Mammeri Tazi Ouzos 2012.
- [13]. Samiha hammami ; Etude de dégradation des colorants textile par les procédés d'oxydation avancée. Aplication a la dépollution des rejets indutriels.These doctorat ; université paris-Est et Tunis El Manar .2008.
- [14] Bahmani KHalida, Zadi Khadra, synthèse, caractérisation et modification du chitosane. Application dans l'élimination du bleu de méthylène par adsorption. Université de bouira, 2019.
- [15] Mezrag Maroua, élaboration d'un [composites à base de graphène et d'un biopymère : chitosane, université 8mai 1945 Guelma, guin 2022.
- [16]. REFFAS ABDELBAKI, Etude l'adsorption de charbons Actifs préparés à partir du Marc de caré. Thèse de doctorant, Université Mentouri –Constantine 2010.
- [17]. Hourri Rania, Kebaili Maroua ; Mogdad Sara. Etude de décoration d'un biofitre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants Mémoire Master Académique, Université Kasidi-Merbah Ouarg la 2020.
- [18]Zemouri Kahina, Zougagh Dounia, Etude de l'adsorbation de colorants organiques (Bleu de méthylène et méthyle orange) sur les coquilles de noix de coco .université de bégaie, 2019.
- [19]. LOICKGRACE KIZOT AMBOUCKOU, Etude de décoration de bleu de méthylène en milieu aqueuse, Mémoire Master Université Badji Mokhtare-Annaba.2018.
- 20] Zennaki.A, Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption descolorants, Mémoire de Master, Université Tlemcen.
- [21].Fardaoui Nor-El-houda, synthèse des aluminosilicates de type géo polymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l'adsorbation des métaux lourds (Cu II, Cr VI) et des colorants textiles (gaune bezanye, vert nylomine) .thèse de doctorat en sciences de la matière .université – Guelma, 2018.

- [22]. Kpinsotn Gloria Murille Rostadi, Elaboration de catalyseurs à base de charbons actifs et de latérites pour la dégradation du bleu de méthylène par procédé fenton hétérogène. Thèse docteur en science et Technologie de l'eau ; de l'énergie et de l'environnement de 2IE. 2019.
- [23]. Dahoui farida, Etude de l'adsorption de bleu de méthylène sur charbon brute préparé à partir des écorces de chêne. Mémoire de Master Mohamed Khider de Biskra ,2020.
- [24]Medekhel Abdallah, Adsorbation de bleu de méthylène par charbon actif. Ehaahid Hamme Lakhdar – eloud, 2018.
- [25]. Miner Murati, Etude d'élimination de tris herbicides ; Atrazine, sulcotrione et Mésotrione ; en milieu aqueux par les procédés électrochimique désoxydation avancée, Thèse de doctorat .Université paris –Est Ecole doctorale SiE ; 2012.
- [26]. NOUR ALEFKI, Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre des feuilles d'olivier. Mémoire Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ,2017.
- [27]. Melle Khedda Aicha Melle Mazri Karima, Etude de la cinétique est isotherme d'adsorption de Blue de méthylène sur les nanotubes de halloystes. Université Djilali bounaama de Khenis Khenis Milane 2019.
- [28]. Mme Boucif Assia épouse Ahlam, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Duironet Meteibizne) sur un charbon actif en poudre, Ecole National Supérieur polytechnique .2009.
- [29]. Livre de E.Koller, Aide –mémoire Génie Chimique 2^{eme} Edition Dunod, P364-366.Avrile 2005.
- [30] [Kaustubha M., Das D., BISWASOU M.N. (2005), Adsorption of phénol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation, Chemical Engineering Journal vol 115 p : 121–131.]
- [31] Tuil Mohammed, Contribution aux traitements des eaux usées par des matériaux naturels Mémoire Master. Université Tlemcen 2017.
- [32] W. Bengudda, Contribution aux traitements des eaux par des eaux usées par des matériaux naturels .université Tlemcen 2017.
- [33] M.R.Kerbachi, étude de la Co-adsorbation de deux pesticides (duiron et metribzine sur un charbon active en poudre école nationale supérieure polytechnique) ,2019

- [34] Fardaoui Nor-El-houda, synthèse des aluminosilicates de type géo polymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l'adsorption des métaux lourds (Cu II, Cr VI) et des colorants textiles (gaune bezanye, vert nylomine) .thèse de doctorat en sciences de la matière .université – Guelma, 2018.
- [35]Hammar Amel Mai bèche Thizire, Adsorbation de colorants et de métaux lourds par de biosorbation : étude bibliographique. Université de Bégaie, 2020.
- [36]. Bahamid Amina, Hayaoui Zeyneb, Etude de la valorisation des déchets agricoles par l'adsorption des colorants. Mimor master .Université Adrar, 2021.
- [37][Mlle Bahnes Zohra, Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif, Thèse doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2018.]
- [38]. Dr.H.Boukrah, Cours Opération Unitaires des traitements des eaux I. Université 20 Aout 1954 SKIKDA 2023.
- [39]Khoualdi Azzedine, Medgani Abd albasset, Adsorbation du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile. Master Génie chimique, 2017
- [40]. Mme Amel Beloyachi, Elimination d'un colorant Anionique par adsorption, Electrocoagulation, Fenton. Université de Mostaganem 2017.
- [41] Rah Amidamina, Hayoui, Zeyneb, Etude de la valorisation des déchets agricoles par l'adsorption des colorants, Université, Adrar ,2021 .
- [42]. F.Zahaf, Etude structurale des argils modifiée Appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse de doctorat physique Appliquées. Université Djilali liabes, Sidibé Abbés, 2018.
- [43] Dahou Abdallah , Hala Nasreddine , Modélisation par la méthode du plan d' expériences de la capacité d' adsorption de colorants par des microsphères préparées par la méthode de pulvérisation séchage .Université .Adrar , 2021 .
- [44] Benazzouz Mohamed Kamel, Elaboration d'une membrane poreuse : caractéristiques et performances, ENP 2019.
- [45] Ben Meziane Hayat, DJEMAOUNE Lynda, Etude des Composites à base de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalérate) (PHBV) /Alfa et Cellulose, 2014, Université Abderrahmane Mira – Bégaie, 2014, P03.

- [46] Belhadad Massalia, Benhamouche Khadîdja, Préparation du chitosane à partir des carapaces de crevettes : étude et caractérisations, 2021, Université de Bejaia.
- [47] BENROUISSI IHAB KAOUTEM, BOUHAFS OUSSAMA, Etude comparative des méthodes d'extraction des biomolécules d'intérêt pharmaceutique à partir des déchets des crevettes, U niversité Yahî Farss De Medea, 2021.
- [48] BENSÂID Nadjib, HAROUN Souhila, Extraction de chitosane à partir des carapaces de crevettes : mise en œuvre et caractérisation Infrarouge, Université A. MIRA – Bejaïa, 2021.
- [49] Khalifa Fatma, Elaboration et Caractérisation d'un Composite à Base d'Amidon /Charge Naturelle, Université Mohamed Khi der de Biskra, 2020.
- [50] François-olivier Marquis-Duval, Isolation et valorisation des constituants de la carapace de la crevette nordique, Université Laval Québec ,2008 .
- [51] Bouchenine Sadia, Chekarda Wafia, Mahalleg Somia, La spectrométrie d'absorption atomique et le dosage des métaux lourds dans la chair des crevettes, 2020.
- [52] MECHEDDOU CHAHRAZED, BARR KAHINA, Valorisation des carapaces des crevettes dans la dépollution des eaux : Extraction du chitosane et optimisation des procédés, Université. De Bouira, 2018.
- [53]Bou alem Zohra, Hocine Alem, Valorisation biotechnologique des coproduits de crevette rouge *Aristeus antennates* : Etude du pouvoir antioxydant et antimicrobien du chitosane, Université Abdelhamid Ibn Bdis Mostaganem, 2018.
- [54] Messaoud Touatia, Contribution à la purification de la chitine à partir des coproduits de la crevette rouge *Aristeus antennates*, U. Mostaganem, 2016.
- [55] Halla Nacera, CHAIB Karima, Contribution à purification de la chitine à partir des coproduits de crevette rouge : caractérisation des produits et optimisation de procédé, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2017.
- [56] Kebieche Loubna, Kismoune Rima, Evaluation des biomarqueurs des polluants dans l'hépatôpancréas des crevettes pêchées dans trois régions de l' Es t algérien , Université de Jijel , 2012 .

- [57] Cherguia Samia , Mehdi Hassiba , Elaboration du chitosane à partir de la chitine de crevette rouge *Aristeus antennatus* (Risso, 1816) Appliqué à l'adsorption du Bleu de Méthylène , Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem , 2019 .
- [58] Youcef Sabah, Préparation d'un composite à base de test d'oursin et de carapace de crevette pour l'élimination d'un polluant inorganique le Nickel, Université Abdelhamid IbnBadis-Mostaganem , 2022.
- [59] Agoudgil Aimen et Agoudgil Sami. Adsorption d'un colorant bleu demetsagrbant en solution aqueuse sur un bio adsorbant issu de dechetsagricoles (écorces d'orange), mémoire de master Genue chimique.
- [60] Mezrag Maroua, Elaboration d'un composites à base de graphène et d'un biopolymère : Le Chitosane, Spécialité : Génie des procédés Génie chimique, 2022 .
- [61] NECIB Bouthaina, Élimination D'un Colorant Basique en Solution Aqueuse Par une Bentonite Purifiée, mémoire de master Genue chimique. 2019