

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الدكتور مولاي الطاهر، سعيدة

Université Moulay Tahar, Saida



كلية علوم والتكنولوجيا

Faculté des Science et technologie

قسم علوم المادة

Département Sciences de la matière

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Chimie Inorganique

Étude de la capacité d'adsorption des micropolluants (BM et MO) par un sous-produit agroalimentaire (coquille d'œuf)

Présenté par :

- Sadouki Tarek Ayoub
- Nasri Zineb El Yakout

Soutenu le : 15/06/2026

Devant le jury composé de :

Dr : Mr Hadji.D

Dr : Mme Miloudi.S

Dr : Mme .Ould kada.Z

Pr Université UMTS

MCA Université UMTS

MCA Université UMTS

Président

Examinatrice

Encadrante

Remerciements

Nous remercions du fond du cœur allah avant tous, le tout puissant, qui m'a accordé la force, la volonté et le courage afin de mener à bout ce travail.

Nous tenons à remercier vivement mon encadrante

Mme ouldkada.z pour m'avoir confié ce travail et pour son aide, ses conseils et sa sympathie.

Nous tenons à remercier mr hadji et madame miloudi safia qui accepté de juger ce travail.

Nous remercions toute ma famille : nasri et sadouki

Nous remercions vivement l'ensemble de l'équipe de laboratoire du centre universitaire dr moulay tahar saida

Enfin à tous ceux et celles qui m'ont soutenu ou encouragés, qu'ils y trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

DEDICACE

Nous dédions ce modeste travail à mes chers parents pour leur
soutien et leurs sacrifices

A ma famille et à tous ceux qui m'ont encouragé tout au
long de mon parcours.

Liste des abréviations

Bibliographique

CE : Coquille d'œuf

IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry

BM : bleu méthylène

MO : méthyle orange

Expérimental

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre, exprimée en (mg/L).

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

Q_m : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche en (mg/g).

K : Constante de Langmuir : c'est le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption (L/mg).

I_0 : l'intensité incidente

I : l'intensité transmise

m : masse en gramme

V : volume en Litre

C : concentration (mol/l)

C_{eq} : Concentration du soluté à l'équilibre, exprimée en (mg/L).

C_0 : Concentration initiale en (mg/L).

V : le volume de la solution (L).

Q_t : la quantité d'adsorbant

K_d : Constante de distribution

R : Constante des gaz parfaits (J. mol⁻¹. K⁻¹)

T : Température absolue (Kelven).

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Composition chimique des coquilles d'œufs	20
Tableau II.1 : Fiche technique de bleu de méthylène	29
Tableau II.2 : Propriété physico-chimiques du bleu de méthylène	29
Tableau II.3 : Fiche technique de l'orange de méthyle	31
Tableau II.4 : Propriétés physico-chimiques de l'orange de méthyle	32
Tableau III.1: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	36
Tableau IV.1 : Récapitulatif des réactifs utilisés	48
Tableau IV.2 : Evolution du pH du Coquille d'œuf au cours du traitement	53
Tableau IV.3 : Evolution de la masse de matériau d'absorbant CE au cours du séchage	53
Tableau IV.4: Courbe d'étalonnage de BM	55
Tableau IV. 5 : Résultats cinétique de la rétention du MO	59
Tableau IV.6 : Effet de la masse de CE sur l'adsorption du MO	60
Tableau IV.7 : Effet de la concentration du MO sur l'absorbant	61
Tableau IV.8 : Effet de la température du MO sur l'absorbant	62
Tableau VI.9 : Effet de PH du MO sur l'absorbant	63
Tableau IV.10 : Effet de Temps du BM sur l'absorbant	64
Tableau IV.11 : Effet de la masse de CE sur l'adsorption du BM	65
Tableau IV.12 : Effet de la concentration du BM sur l'absorbant	66
Tableau IV.13 : Effet de la température du BM sur CE	67
Tableau IV.14 : Effet du PH du solution sur l'adsorption du BM par le CE	68
Tableau VI.15 : Constantes de Freundlich et Langmuir	72
Tableau IV .16 : Valeurs des paramètres cinétique du premier et second pseudo ordre	75

Liste des figures

Figure II.1 : bleu de méthylène	28
Figure II.2 : Structure moléculaire de bleu de méthylène	28
Figure II.3 : L'orange de méthyle	31
Figure III.1 : phénomène d'adsorption	34
Figure III.2 : phénomène de la chimisorption et physisorption	35
Figure III.3 : Classes des isothermes	41
Figure IV.1 : Agitateur	49
Figure IV.2 : Balance	50
Figure IV.3 : Etuve de séchage	50
Figure IV.4 : PH-mètre	50
Figure IV.5 : Colorimètre	51
Figure IV.6 : UV-visible	51
Figure IV.7 : Thermomètre	52
Figure IV.8 : Protocol de traitement du matériau utilisé	52
Figure IV.9 : Evolution de la masse de la coquille d'œuf en fonction du temps	53
Figure IV.10 : Courbe d'étalonnage de MO	54
Figure IV.11 : Courbe d'étalonnage de BM	55
Figure IV.12 : Effet de temps d'agitation MO	59
Figure IV.13 : Effet de temps d'agitation MO	60
Figure IV.14 : Effet de la concentration sur la quantité de MO adsorbée par CE	61
Figure IV.15 : Effet de la température de la solution MO adsorbée par CE	62
Figure IV.16 : Effet de PH de la solution MO adsorbée par CE	63
Figure IV.17 : Effet de Temps d'agitation de BM adsorbée par CE	64
Figure IV.18 : Effet de masse de coquille d'œuf sur l'adsorption de BM	65
Figure IV.19 : Effet de la concentration du BM sur l'adsorbant	66
Figure IV.20 : Effet de la température du BM sur CE	67
Figure IV.21 : Effet du PH du solution sur l'adsorption du BM par le CE	68
Figure IV.22 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène	69
Figure IV.23 : Isotherme d'adsorption du méthyle orange	70
Figure IV.24 : Transformées linéaire des isothermes de Langmuir de BM	70
Figure IV.25 : Transformées linéaire des isothermes de Langmuir de MO	71
Figure IV.26 : Transformées linéaire des isothermes de Freundlich de BM	71
Figure IV.27 : Transformées linéaire des isothermes de Freundlich de MO	71
Figure IV.28 : La cinétique du Premier pseudo ordre du BM	73
Figure IV.29 : cinétique du Premier pseudo ordre du MO	74
Figure IV.30 : cinétique du second pseudo ordre du BM	74
Figure IV.31 : cinétique du second pseudo ordre du MO	74

Table des matières

Remerciements	
DEDICACE	
Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures.....	
Table des matières.....	
Résumé	
Introduction générale.....	13
Référence bibliographie (introduction générale)	14
Partie I : Etude bibliographique	15
Chapitre I : Produit agroalimentaire.....	16
I .1 Définition d'un produit agroalimentaire	16
I.2 : Classification des produits agroalimentaires.....	16
I.2.1 Selon le degré de transformation.....	16
I.2.2 Selon l'origine biologique	17
I.2.3 En fonction de la stabilité et de la conservation	17
I.2.4 Les sous-produits agroalimentaires.....	17
I.2.5 Les principaux sous-produits agroalimentaires sont	18
I.2.6 Avantages des biosorbants agroalimentaires	18
I.2.7 Les sous-produits agroalimentaires utilisés comme biosorbants présentent plusieurs avantages	20
I.2.8 Utilisation des coquilles d'œufs pour le traitement des micropolluants	21
Chapitre II : Les Colorants.....	23
II .1 Définition des micropolluants.....	23
II.2 Groupes de micropolluants.....	23
II.3 Les micropolluants dans les eaux urbaines et l'environnement	24
II.4 Colorants	25
II.4.1 Définition des colorants.....	25
II.4.2 Origine et classification.....	26
II.4.3 Classification technique	26
II.4.4 Les colorants naturels	26
II.4.5 Les colorants synthétiques	27
II.5 Colorant étudié	28
II.5.1 Le bleu de méthylène	28
II.5.2 Structure chimique	28
II.5.3 Propriétés physiques du BM.....	29
II.5.4 Détection et analyse.....	30
II.6 l'orange méthylique	31

Liste des figures	
II.6.1 Structure chimique	31
II.6.2 Propriétés physiques de l'OM.....	32
Chapitre III : L'adsorption	34
III.1 Introduction	34
III.2 Définition et description générale de l'adsorption.....	34
III.3 Les différents types d'adsorption.....	35
III.3.1 Adsorption physique.....	35
III.3.2 Adsorption chimique	35
III.4 Mécanisme d'adsorption	36
III.5 Facteurs influençant le processus d'adsorption.....	37
III.5.1 Facteurs liés à l'adsorbant.....	37
III.5.2 Facteurs liés à l'adsorbat.....	37
III.5.3 Facteurs liés aux conditions opératoires	38
III.6 Isothermes d'adsorption.....	39
III.6.1 Les classes d'isothermes	40
III.7 Modèle d'isotherme d'adsorption	42
III.7.1 Modèle de Langmuir	43
III.7.2. Modèle de Freundlich.....	43
III.7.3 Modèle de Temkin.....	45
III.8 Cinétique d'adsorption	45
III.8.1 Pseudo premier ordre.....	45
III.8.2 Pseudo-second ordre.....	46
III.9 Etude thermodynamique.....	46
III.9.1 Types d'adsorbants.....	47
II.9.2 Adsorbants minéraux.....	47
III.10 Les bioadsorbants.....	48
III.10.1 Application de l'adsorption en phase liquide.....	48
Références bibliographiques (partie I)	49
Partie II : Partie expérimentale	53
IV.1. Introduction.....	48
IV.2. Réactifs et appareils utilisés	48
IV.2.1 Réactifs utilisés	48
IV.2.2 Appareils et instruments utilisés	48
IV.2.3 Verreries	49
IV.2.4 Appareillage	49
IV.2.5 Protocole de traitement du matériau utilisé.....	52
IV.2.6 Préparation de matériau (CE).....	52
IV.2.7 Évaluation de la masse au cours de séchage.....	53
IV.3 Protocole expérimentale d'adsorption des colorants	54

Table des matières	
IV.3.1 Courbes d'étalonnages.....	54
IV.3.2. Méthodes d'adsorption.....	55
IV.4 Calcul du rendements (R%) et quantités adsorbées.....	57
Partie III : Résultat et discussion.....	58
IV.5 Etude cinétique de l'adsorption du MO.....	59
IV.6. Etude cinétique de l'adsorption du BM	63
IV.7 Modélisation cinétique de l'adsorption des colorants.....	72
Références	76
Conclusion générale	77

Résumé :

Cette étude a évalué l'efficacité des coquilles d'œuf comme bioadsorbant pour l'élimination du bleu de méthylène et du méthyle orange en solution aqueuse. Les résultats ont montré des rendements maximaux d'adsorption de 91 % pour le bleu de méthylène et de 90 % pour le méthyle orange. Les conditions optimales obtenues pour le bleu de méthylène sont un temps de contact de 20 min, une concentration initiale de 0,019 g/L, une masse d'adsorbant de 0,03 g, une température de 25 °C et un pH de 10. Pour le méthyle orange, les meilleures performances ont été obtenues avec un temps de contact de 30 min, une concentration de 0,007 g/L, une masse d'adsorbant de 0,025 g, une température de 10 °C et un pH de 2. L'étude des isothermes a montré que le modèle de Langmuir décrit le mieux l'adsorption des deux colorants, avec des capacités maximales de 3,086 mg/g pour le bleu de méthylène et de 2,267 mg/g pour le méthyle orange. Ces résultats confirment que les coquilles d'œuf constituent un bioadsorbant efficace, économique et écologique pour le traitement des eaux contaminées par les colorants.

****Mots-clés**** : Adsorption, Micropolluants, Coquille d'œuf, Sous-produit agroalimentaire, Traitement des eaux, Bio sorption.

Abstract:

This study evaluated the effectiveness of eggshells as a bioadsorbent for the removal of methylene blue and methyl orange from aqueous solutions. Maximum removal efficiencies of 91% and 90% were obtained for methylene blue and methyl orange, respectively. The optimum conditions for methylene blue adsorption were a contact time of 20 min, an initial concentration of 0.019 g/L, an adsorbent dosage of 0.03 g, a temperature of 25 °C, and pH 10. For methyl orange, the optimal conditions were a contact time of 30 min, an initial concentration of 0.007 g/L, an adsorbent dosage of 0.025 g, a temperature of 10 °C, and pH 2. Isotherm analysis showed that the Langmuir model best described the adsorption of both dyes, with maximum adsorption capacities of 3.086 mg/g for methylene blue and 2.267 mg/g for methyl orange. These findings confirm that eggshells are an effective, low-cost, and environmentally friendly bioadsorbent for dye-contaminated wastewater treatment.

Keywords: Micropollutants, Adsorption, EggShell, Agri-food By-product, Water Treatment, Biosorption.

المخلص :

هدفت هذه الدراسة إلى تقييم فعالية قشور البيض كمادة ممتزة حيوية لإزالة صبغتي أزرق الميثيلين وبرتقالي الميثيل من المحاليل المائية. أظهرت النتائج مردود إزالة أقصى بلغ 91% لأزرق الميثيلين و90% لبرتقالي الميثيل. تم الحصول على أفضل شروط الامتزاز لأزرق الميثيلين عند زمن تماس قدره 20 دقيقة، وتركيز ابتدائي 0.019 ملغ/لتر، وكتلة مادة ممتزة 0.03 غ، ودرجة حرارة 25 °م، ودرجة حموضة pH = 10. أما بالنسبة لبرتقالي الميثيل فقد تحققت أفضل النتائج عند زمن تماس 30 دقيقة، وتركيز 0.007 ملغ/لتر، وكتلة مادة ممتزة 0.025 غ، ودرجة حرارة 10 °م، ودرجة حموضة pH = 2. كما بينت دراسة الإيزوثرمات أن نموذج لانغموير هو الأكثر ملاءمة لوصف امتزاز الصبغتين، بسعة امتزاز قصوى بلغت 3.086 ملغ/غ لأزرق الميثيلين و2.267 ملغ/غ لبرتقالي الميثيل. وتؤكد هذه النتائج أن قشور البيض تمثل مادة ممتزة حيوية فعالة واقتصادية وصديقة للبيئة لمعالجة المياه الملوثة بالأصباغ.

الكلمات المفتاحية: الملوثات الدقيقة، الإمتزاز، قشور البيض، تنقية المياه.

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'eau est aujourd'hui l'un des défis environnementaux majeurs auxquels le monde est confronté. L'intensification des activités humaines, industrielles et agricoles a entraîné une contamination croissante des ressources hydriques par différents polluants, altérant ainsi les propriétés physiques, chimiques et biologiques de l'eau et compromettant sa qualité ainsi que son utilisation. Parmi les principaux contaminants présents dans les eaux usées figurent les micropolluants, substances présentes à faibles concentrations mais pouvant avoir des effets toxiques importants sur la santé humaine et les écosystèmes aquatiques. Ces composés proviennent principalement des rejets industriels, agricoles et domestiques, et leur élimination constitue aujourd'hui une priorité dans le domaine du traitement des eaux [1].

Face à cette problématique, plusieurs techniques de dépollution ont été développées, parmi lesquelles l'adsorption apparaît comme l'une des méthodes les plus efficaces et économiques pour éliminer les micropolluants. Cette technique se distingue par sa simplicité, son rendement élevé ainsi que la possibilité d'utiliser des matériaux naturels ou issus de déchets valorisables comme adsorbants.

Dans ce contexte, l'utilisation des sous-produits agroalimentaires suscite un intérêt croissant, notamment dans une perspective de valorisation des déchets et de développement durable. Parmi ces matériaux, la coquille d'œuf représente un adsorbant naturel prometteur grâce à sa disponibilité, son faible coût et sa composition riche en carbonate de calcium favorisant les phénomènes d'adsorption. [3]

Cette étude vise à évaluer la capacité d'absorption des micropolluants par la coquille d'œuf et à analyser son efficacité comme biosorbant naturel pour le traitement des eaux contaminées. [4]

Référence bibliographie (introduction générale) :

[1] Y . BENTAHAR, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Université Côte d'Azur (ComUE). Thèse de doctorat. (2016).

[2] M, HARGUINDEGUY. Développement de supports d'immobilisation biosources pour la dégradation enzymatique de micropolluants dans un réacteur à lit fluidisé. Université Montpellier. Thèse de doctorat. (2020).

[3] B, MOHAMEDOU. Valorisation des sédiments de dragage dans la fabrication de blocs de terre comprimée stabilisée par des liants géo polymères. Paris université. Thèse de doctorat. (2022).

Partie I :
Etude bibliographique

Chapitre I : Produit agroalimentaire**I.1 Définition d'un produit agroalimentaire :**

Les produits agroalimentaires désignent toutes les denrées provenant des activités agricoles, d'élevage, de pêche ou de sylviculture, destinées à l'alimentation humaine ou animale, qu'elles soient transformées ou non.

D'un point de vue scientifique, ces produits s'inscrivent dans une chaîne de valeur intégrée, allant de la production des matières premières jusqu'à la consommation finale. Cette chaîne comporte plusieurs étapes : transformation, conditionnement, stockage et distribution.

Selon l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, les produits agroalimentaires ont un rôle essentiel dans la sécurité alimentaire et nutritionnelle à l'échelle mondiale. [5]

I.2 : Classification des produits agroalimentaires :

La classification des produits agroalimentaires s'appuie sur des critères technologiques et fonctionnels.

I.2.1 Selon le degré de transformation :**Produits primaires (bruts) :**

Les produits primaires, ou produits bruts, correspondent aux matières premières agricoles ou naturelles n'ayant subi aucune transformation industrielle significative. Ils sont généralement obtenus directement de l'agriculture, de l'élevage ou de la pêche. Leur état est proche de celui d'origine, bien qu'ils puissent subir des opérations simples de conservation ou de préparation telles que le lavage, le tri ou le stockage. Parmi ces produits, on peut citer les fruits et légumes frais, les céréales, le lait cru, la viande fraîche ou encore le poisson frais. Ces produits constituent la base de la chaîne agroalimentaire. [6]

Produits intermédiaires :

Les produits intermédiaires sont des matières ayant subi une première transformation mais qui ne sont pas encore prêtes à la consommation directe. Ils servent souvent de base pour la

fabrication d'autres produits alimentaires. Cette catégorie inclut par exemple la farine obtenue à partir des céréales, le sucre raffiné, les huiles végétales, les purées de fruits ou encore le lait pasteurisé. Ces produits jouent un rôle essentiel dans l'industrie agroalimentaire en tant que composants ou ingrédients pour la fabrication de produits finis [8].

Produits élaborés (transformés) :

Les produits élaborés, également appelés produits transformés, résultent de plusieurs opérations industrielles visant à modifier les caractéristiques des matières premières ou des produits intermédiaires. Ces transformations peuvent inclure la cuisson, la fermentation, la conservation ou l'ajout d'additifs alimentaires. Ils sont généralement prêts à la consommation ou nécessitent peu de préparation. On retrouve dans cette catégorie les conserves alimentaires, les produits laitiers (fromages, yaourts), les biscuits, les plats cuisinés industriels, ainsi que les boissons transformées. [9].

I.2.2 Selon l'origine biologique :

- **Produits d'origine végétale** : riches en fibres, en vitamines et en composés bioactifs
- **Les produits d'origine animale** : sont les principales sources de protéines, de lipides et de micronutriments essentiels [45].

I.2.3 En fonction de la stabilité et de la conservation :

- ✓ **Produits très périssables** : altérables par les microbes (viandes, poissons, lait frais).
- ✓ **Produits de stabilité moyenne** : durée de conservation limitée (produits de boulangerie).
- ✓ **Produits stables** : conservation prolongée par des techniques de stabilisation (conserves, produits déshydratés). [10]

I.2.4 Les sous-produits agroalimentaires :

Définition des sous-produits agroalimentaires :

Les sous-produits agroalimentaires correspondent aux résidus générés lors des opérations de transformation, de préparation ou de consommation des produits alimentaires. Ils peuvent être solides, liquides ou semi-solides.

Contrairement aux déchets classiques, les sous-produits possèdent encore une valeur économique potentielle grâce à leur composition riche en composés organiques et minéraux.[11]

I.2.5 Les principaux sous-produits agroalimentaires sont :

- ✓ **Les coquilles d'œuf** : coquilles d'œuf sont des résidus générés par les industries agroalimentaires, les pâtisseries et les ménages. Elles représentent environ 10 % du poids total de l'œuf et sont composées Les pâtisseries et les ménages. Elles représentent environ 10 % du poids total de l'œuf et sont composé Principalement de carbonate de calcium (Ca CO_3), à hauteur de 94 à 97 %, ainsi que de faibles quantités de Magnésium, de phosphore et de matières organiques. [12]
- ✓ **Les peaux de fruits et légumes** : Les peaux de fruits et légumes proviennent des opérations de transformation agroalimentaire (jus, conserves, découpes). Elles sont riches en fibres, polyphénols, vitamines et composés antioxydants. Elles peuvent être valorisées pour l'extraction de composés bioactifs, la production de biogaz, le compost et les applications cosmétiques et pharmaceutiques. [13]
- ✓ **Le marc de café** : Le marc de café est le résidu obtenu après infusion du café. Il contient des fibres, protéines, lipides et composés phénoliques.

Il est valorisé dans la production de biocarburants, fertilisants, adsorbants et matériaux écologiques. [14]

- ✓ **Les résidus céréaliers** : Les résidus céréaliers proviennent du blé, maïs, riz et orge (sons, enveloppes, pailles). Ils sont riches en cellulose, hémicellulose et lignine.

Ils sont utilisés en alimentation animale, bioénergie, papier et compost. [15]

- ✓ **Les bagasses** : La bagasse est le résidu fibreux de la canne à sucre après extraction du jus. Elle est riche en cellulose Elle est utilisée comme source d'énergie, production de papier, panneaux et matériaux composites. . [15]

I.2.6 Avantages des biosorbants agroalimentaires :

Faible coût :

L'un des principaux avantages des biosorbants agroalimentaires est leur faible coût de production. Ces matériaux sont généralement considérés comme des résidus ou des déchets

issus des activités agroalimentaires et sont donc disponibles à un prix très réduit, voire gratuitement. Contrairement aux adsorbants conventionnels tels que le charbon actif, dont la fabrication nécessite des procédés coûteux, les biosorbants requièrent peu de traitements avant leur utilisation. Cette caractéristique permet de réduire considérablement les coûts de traitement des eaux. [16]

Disponibilité abondante :

Les activités agricoles et agroalimentaires génèrent chaque année d'importantes quantités de sous-produits Organiques. Ces ressources sont disponibles de manière continue dans de nombreuses régions du monde. Par Exemple, les industries de transformation des fruits, les huileries, les usines de transformation des œufs et les Établissements de restauration produisent quotidiennement de grandes quantités de résidus valorisables. Cette abondance garantit un approvisionnement régulier en matière première pour la production de biosorbants. [17]

Biodégradabilité :

Les biosorbants agroalimentaires sont principalement constitués de matières organiques naturelles telles que la Cellulose, l'hémicellulose, la lignine, la chitine ou les protéines. Ces composés sont biodégradables et peuvent être décomposés naturellement par les micro-organismes présents dans l'environnement. Ainsi, après leur utilisation, Ces matériaux présentent un impact environnemental limité comparativement à certains adsorbants synthétiques Qui peuvent générer des déchets difficiles à éliminer. [18]

Caractère écologique :

L'utilisation des sous-produits agroalimentaires comme biosorbants s'inscrit dans une démarche de développement Durable et d'économie circulaire. Elle permet de valoriser des déchets qui seraient autrement éliminés par Enfouissement ou incinération, réduisant ainsi les risques de pollution environnementale. De plus, leur exploitation Contribue à la préservation des ressources naturelles en limitant le recours aux matériaux conventionnels plus coûteux et plus énergivores. Cette approche favorise également la réduction de l'empreinte carbone liée à la gestion des déchets agroalimentaires. [19]

Bonne efficacité d'adsorption :

Malgré leur faible coût, de nombreux biosorbants agroalimentaires présentent des capacités d'adsorption Remarquables. Cette efficacité est due à leur structure poreuse ainsi qu'à la présence de nombreux groupes fonctionnels à leur surface, tels que les groupes hydroxyles (-OH), carboxyles (-COOH), amines (-NH₂) et carbonates (CO₃²⁻). Ces groupes permettent l'interaction avec différents polluants, notamment les métaux lourds, les colorants, les pesticides et diverses substances organiques. Plusieurs études ont démontré que certains biosorbants peuvent atteindre des performances comparables à celles des adsorbants commerciaux dans certaines conditions expérimentales. [20]

I.2.7 Les sous-produits agroalimentaires utilisés comme biosorbants présentent plusieurs avantages :

Les biosorbants agroalimentaires sont des matériaux naturels issus de sous-produits ou de déchets générés par les industries agroalimentaires, tels que les coquilles d'œuf, les peaux de fruits et légumes, les grignons d'olive, le marc de café ou encore les coquilles de crustacés. Leur utilisation dans le traitement des eaux usées suscite un intérêt croissant en raison de leurs nombreux avantages environnementaux, économiques et techniques. [21]

Composition chimique des coquilles d'œufs :

Les coquilles d'œufs sont composées principalement de carbonate de calcium cristallisé sous forme de calcite. :

Tableau I.1 : Composition chimique des coquilles d'œufs

Composants	Teneur approximative
Carbonate de calcium (Ca CO ₃)	94–97 %
Matière organique	1–4 %
Phosphate de calcium	Faible quantité
Magnésium	Traces

I.2.8 Utilisation des coquilles d'œufs pour le traitement des micropolluants :

Les coquilles d'œufs constituent un biosorbant naturel prometteur dans le traitement des eaux contaminées par divers micropolluants. Leur efficacité est principalement attribuée à leur composition riche en carbonate de calcium (CaCO_3), ainsi qu'à la présence de groupements fonctionnels à leur surface après traitement ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$), qui favorisent les interactions physicochimiques avec les polluants [22]

Élimination des métaux lourds : Les coquilles d'œufs ont démontré une bonne capacité d'adsorption des métaux lourds tels que le plomb (Pb^{2+}), le cadmium (Cd^{2+}), le cuivre (Cu^{2+}) et le zinc (Zn^{2+}). Le mécanisme principal repose sur :

- L'échange ionique entre Ca^{2+} du CaCO_3 et les ions métalliques,
- La précipitation de certains métaux sous forme de carbonates insolubles,
- Et l'adsorption de surface sur les sites actifs.

Des études ont montré que la coquille d'œuf broyée peut atteindre des taux d'élimination élevés pour le Pb^{2+} dans des conditions optimisées. [23]

Élimination des colorants industriels

Les eaux industrielles contiennent souvent des colorants synthétiques difficiles à dégrader. Les coquilles d'œufs, surtout après modification (calcination ou activation acide), peuvent adsorber des colorants cationiques comme le méthylène bleu ou le cristal violet.

L'adsorption est favorisée par :

- Les interactions électrostatiques entre surface chargée et molécules de colorant,
- La porosité accrue après traitement thermique,
- Et la diffusion dans les macro-pores du matériau. [24]

Élimination des pesticides :

Les coquilles d'œufs peuvent également contribuer à l'élimination de certains pesticides présents dans les eaux agricoles. Bien que leur efficacité soit variable selon la structure du pesticide, les mécanismes impliqués incluent :

- L'adsorption physique sur la surface calcaire,
- Les interactions hydrophobes,
- Et parfois la complexation avec les groupements fonctionnels. [25]

Élimination des résidus pharmaceutiques :

Les micropolluants pharmaceutiques (antibiotiques, anti-inflammatoires, hormones) représentent une problématique croissante. Les coquilles d'œufs peuvent participer à leur réduction partielle grâce à :

- L'adsorption par interactions de surface,
- Les liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles,
- Et la capture dans les pores du matériau.

Cependant, l'efficacité reste généralement plus faible que pour les métaux lourds, ce qui nécessite souvent une modification chimique ou thermique du biosorbant. [26].

Chapitre II : Les Colorants

II.1 Définition des micropolluants :

Un micropolluant est une substance synthétique ou naturelle, caractérisée par des effets toxicologiques importants même à concentration très faible dans l'environnement (l'équivalent d'un morceau de sucre dans une piscine olympique !). Ce sont des substances généralement persistantes, c'est-à-dire non biodégradables et s'accumulant dans la chaîne alimentaire jusqu'à l'homme.

D'origine industrielle, agricole, urbaine ou naturelle, les micropolluants se retrouvent dans les milieux naturels tels que les rivières, les lacs, les nappes souterraines, d'où provient une grande partie de notre eau potable. Ces polluants sont aussi présents dans beaucoup de produits que nous utilisons au quotidien. [26]

D'origine des micropolluants :

- **Les métaux lourds** : issus de l'industrie, des transports, etc.
- **Les polluants organiques** : produits chimiques, peintures, plastiques, nettoyants, etc.
- **Les pesticides** : provenant de l'agriculture, des engrais, des usages domestiques, etc.
- **Les hydrocarbures** : utilisés pour l'énergie, les transports, les solvants industriels, etc.
- **Les résidus de médicaments** : issus des usages domestiques, médicaux ou vétérinaires [26]

II.2 Groupes de micropolluants :

Les micropolluants se divisent en plusieurs groupes selon leur nature chimique et leur origine. Parmi les principaux groupes, on trouve : [26]

- **Produits pharmaceutiques et les hormones** : Les médicaments, y compris les antibiotiques et les hormones de croissance utilisées dans l'agriculture, sont souvent retrouvés dans les eaux usées. Ces produits peuvent avoir des effets hormonaux sur la faune aquatique et sont parfois responsables de la perturbation des équilibres écologiques. [26]
- **Pesticides** : Utilisés massivement en agriculture, les pesticides, notamment les herbicides et les fongicides, se retrouvent fréquemment dans les eaux de surface et les

nappes phréatiques. Ils sont souvent responsables de la dégradation des écosystèmes aquatiques et de la perte de biodiversité. [26]

- **Produits chimiques industriels** : Ce groupe comprend une large gamme de substances chimiques utilisées dans l'industrie, telles que les solvants, les plastifiants, et les retardateurs de flamme. Ces produits sont souvent persistants et peuvent avoir des effets toxiques sur les organismes aquatiques et humains. [26]
- **Colorants** : Utilisés principalement dans les industries textile, alimentaire, pharmaceutique et cosmétique, les colorants sont des substances capables de teinter durablement un support. Certains colorants synthétiques, en particulier les colorants azoïques, sont reconnus pour leur stabilité chimique et leur résistance à la biodégradation. Une fois rejetés dans les milieux aquatiques, ils peuvent altérer la transparence de l'eau, perturber la photosynthèse et nuire aux écosystèmes aquatiques. Certains sont également suspectés d'être toxiques, mutagènes ou cancérigènes, représentant ainsi un risque pour la faune, la flore et potentiellement la santé humaine. [26]
- **Métaux lourds** : Ce groupe inclut des éléments comme le plomb, le mercure, le cadmium, le zinc et l'arsenic. Ces métaux sont très toxiques même à de faibles concentrations et peuvent s'accumuler dans les organismes aquatiques, ce qui entraîne une contamination des chaînes alimentaires. Ils proviennent généralement des industries, des activités minières et des rejets urbains. [27]

II.3 Les micropolluants dans les eaux urbaines et l'environnement :

Les activités humaines produisent ou émettent un grand nombre de substances dont certaines contaminent l'environnement, comme les pesticides, les médicaments, les biocides, les plastifiants, les hydrocarbures, les composés perfluorés, etc. Le terme micropolluant est utilisé, essentiellement dans le domaine aquatique, pour désigner des substances détectables en très faibles concentrations ($\mu\text{g/L}$ ou moins), dont la présence est au moins en partie due aux activités humaines et qui présentent des effets négatifs sur les organismes vivants même à ces très faibles concentrations. La notion de contaminants émergents, souvent utilisée, renvoie à un concept flou en lien avec l'émergence de la problématique chez les scientifiques, l'émergence des techniques analytiques permettant de les quantifier (en particulier les couplages chromatographie et spectrométrie de masse, dont l'application en environnement date des années 60 pour la chromatographie gazeuse et 90 pour la chromatographie liquide),

l'émergence des effets (souvent chroniques, à longs termes, voire transgénérationnels) et l'émergence de la prise de conscience par le grand public et les médias

Historiquement, les premières substances dont les effets sur l'environnement ont été mis en évidence étaient des substances très persistantes, comme par exemple certains pesticides (dichlorodiphényltrichloroéthane ou DDT) ou les polychlorobiphényles (PCB) (Carson, 1962; Chevreuil et al., 1987). Leur rémanence, leur toxicité et leur propagation sur de longues distances ont nécessité des actions à l'échelle planétaire, avec l'adoption de textes internationaux dont les objectifs sont de contrôler, réduire ou éliminer les émissions de Polluants Organiques Persistants (POP) (protocole d'Aarhus en 1998 et convention de Stockholm en 2001). La substitution de ces molécules par des substances plus dégradables a permis de diminuer leur concentration dans l'environnement, bien que des stocks subsistent. Cependant la problématique a été déplacée vers des polluants qualifiés de pseudo-persistants dont les rejets continus compensent la dégradation plus rapide (Daughton, 2003), comme c'est le cas pour les résidus médicamenteux (Barceló et Petrovic, 2007; Bu et al., 2016), les isothiazolinones (Nowak et al., 2020) ou les parabènes (Moilleron et al., 2019). En Europe, la Directive Cadre sur l'Eau de 2000 (DCE, 2000/60/CE) a donné une structure cohérente pour limiter les impacts des rejets urbains sur la qualité des milieux en listant un certain nombre de substances à surveiller et dont il faut rechercher les sources pour les réduire (Hering et al., 2010). Il a en effet été prouvé que les micropolluants étaient ubiquistes dans l'environnement. Ils ont été quantifiés dans l'atmosphère (Woodrow et al., 2019) ainsi que dans l'air intérieur (Gallon et al., 2020), dans les eaux pluviales (Bressy et al., 2012; Becouze-Lareure et al., 2019), les eaux usées (Pouzol et al., 2020; Paijens et al., 2021), les eaux de surface (Malaj et al., 2014 [27])

II.4 Colorants :

II.4.1 Définition des colorants :

Les colorants sont des substances organiques ou inorganiques capables de modifier la couleur d'un matériau en fonction de leur interaction avec la lumière. Ils agissent en absorbant certaines longueurs d'onde du spectre lumineux et en réfléchissant d'autres, ce qui modifie l'apparence visuelle du matériau. Les colorants peuvent être solubles dans l'eau ou dans des solvants organiques, ce qui détermine leur application dans différentes industries. Leur utilisation s'étend des teintures de tissus aux additifs alimentaires, en passant par les

cosmétiques et les encres d'impression. [27]

II.4.2 Origine et classification :

- **Classification des colorants** : Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et Leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).
- **Classification technologique** : Depuis la découverte de la « mauvéine » par Perkin en 1856, 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 (C.I.), qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :
 - Le nom générique de la classe d'application ;
 - La couleur ;
 - Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "color index " [28]

II.4.3 Classification technique :

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier aux sites chargés du réseau polymérique du tissu. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques [27]

II.4.4 Les colorants naturels :

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui,

l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes. [27]

II.4.5 Les colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels. [28]

Classification des colorants :

- **Classification chimique** : Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont principalement les colorants azoïques puis les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines. [27]
- **Classification tinctoriale** : Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. [27]
- **Les colorants réactifs** : Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [13]. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose. [27]

II.5 Colorant étudié :

Les colorants représentent une menace significative pour la qualité de l'eau en raison de leur persistance et de leur toxicité. Parmi ceux-ci, le bleu de méthylène est particulièrement préoccupant du fait de son usage étendu dans les secteurs industriels et médicaux. [2]

II.5.1 Le bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène, également connu sous le nom de chlorure de méthyl thioninium, est un dérivé de la phénothiazine. Ce composé chimique est utilisé aussi bien en tant que médicament qu'en tant que colorant, notamment en biochimie et en bactériologie, en raison de ses propriétés d'oxydoréduction. Il se présente sous forme de cristaux inodores, solubles dans l'eau et, dans une moindre mesure, dans l'éthanol. À l'état pur, il apparaît comme une poudre vert foncé ou brunâtre. En solution, il peut être trouvé sous forme oxydée (bleue) ou réduite (incolore), le changement d'état entraînant une variation de couleur, ce qui permet d'indiquer les caractéristiques milieu environnant. [28]



Figure II.1 : bleu de méthylène

II.5.2 Structure chimique :

Le bleu de méthylène, également connu sous le nom de chlorhydrate de tétra méthylène diamine, a une formule chimique $C_{16}H_{18}Cl N_3S$ et une masse moléculaire d'environ 319,85 g/mol. Sa structure comprend un noyau hétérocyclique tricyclique contenant des atomes d'azote et de soufre. [27]

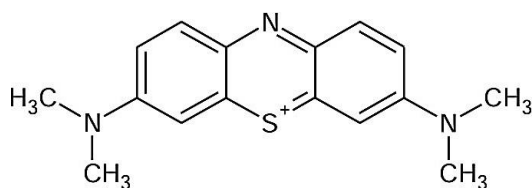


Figure II.2 : la Structure moléculaire de bleu de méthylène

Tableau II.1 : Fiche technique de bleu de méthylène

Nom et indexation	Nom IUPAC : Chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium Color index : Basic bleu 9 EINCS No : 200-515-2
Propriétés physico-chimiques	Formule brute : $C_{16}H_{18}N_3SCl$ masse molaire : 319,86g/mol Température de fusion : $180^{\circ}C$ Solubilité à $20^{\circ}C$: 50g/L (eau) et 10g/L (éthanol)

Tableau II.2 : Propriété physico-chimiques du bleu de méthylène

Propriété	Valeur
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic Blue 9
Appellation chimique	Chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire ($mg \cdot L^{-1}$)	319,85
Solubilité dans l'eau ($g \cdot L^{-1}$ à $20^{\circ}C$)	40
pH	5,9
pK_a	3,8
λ_{max} (nm)	665

II.5.3 Propriétés physiques du BM :

À température ambiante, le bleu de méthylène se présente sous forme de cristaux de couleur verte ou bleue. Il est soluble dans l'eau et légèrement soluble dans l'alcool. Il est généralement utilisé sous sa forme cristalline, le chlorhydrate de bleu de méthylène, qui offre une meilleure solubilité dans l'eau que sa forme libre. [27]

✓ Usages :

Outre son rôle de colorant, le bleu de méthylène est largement utilisé pour la visualisation des bactéries, la coloration des tissus et l'identification des acides nucléiques (ADN et ARN). Il trouve également des applications dans divers domaines :

- **Agroalimentaire** : utilisé pour colorer certaines viandes.
- **Hydrologie** : permet l'évaluation de la dureté de l'eau.

- **Paysagisme** : sert de traceur pour les traitements et comme agent de bleuissement des hortensias.
- **Textile** : utilisé comme teinture.
- **BTP** : employé pour le test à la tâche sur le béton.
- **Géologie** : permet de déterminer l'argilosité des sols.

En médecine, le bleu de méthylène figure sur la liste des médicaments essentiels de l'OMS. Il est utilisé comme antidote pour traiter la méthémoglobinémie, un trouble du sang qui nuit au transport de l'oxygène. Il est aussi utilisé pour caractériser des structures organiques et pour prévenir certaines neurotoxicités liées à la prise de médicaments. [28]

✓ **Toxicité :**

La toxicité des colorants dépend de leur structure chimique, de leur concentration et de leur durée d'exposition. Voici quelques risques potentiels

- **Colorants azoïques** : peuvent libérer des amines aromatiques cancérigènes après métabolisation, certains étant associés à des cancers de la vessie.
- **Colorants synthétiques** : peuvent contenir des impuretés toxiques telles que les métaux lourds (plomb, mercure, cadmium) ou des solvants organiques, représentant un danger en cas d'exposition chronique.
- **Colorants alimentaires** : des additifs comme la tartrazine (E102) ou le rouge allura (E129) peuvent provoquer des réactions allergiques ou des troubles comportementaux chez les enfants [29]

II.5.4 Détection et analyse :

Le bleu de méthylène est couramment utilisé comme colorant en biologie, médecine et chimie. Son analyse repose sur différentes méthodes analytiques

- Spectroscopie UV-Visible
- Chromatographie liquide haute performance (HPLC)
- Chromatographie sur couche mince (CCM) [30]

✓ **Dégradation et persistance :**

La stabilité du bleu de méthylène varie selon les conditions environnementales : lumière,

température, pH, présence d'agents oxydants ou réducteurs. Sa dégradation peut se produire par [31]

II.6 l'orange méthylique :

L'orange de méthyle, également appelé hélianthine, est un colorant azoïque synthétique largement utilisé comme indicateur coloré en chimie analytique et dans certaines applications industrielles. Ce composé appartient à la famille des azo-colorants caractérisés par la présence du groupement azo ($-N=N-$). Il se présente sous forme d'une poudre cristalline orange à rouge, soluble dans l'eau. [32]

- L'orange de méthyle est particulièrement connu pour son changement de couleur selon le pH du milieu.
- Il apparaît rouge en milieu acide et jaune en milieu basique, ce qui en fait un excellent indicateur acido-basique dans les titrages chimiques. [32]



Figure II.3 : L'orange de méthyle

II.6.1 Structure chimique :

L'orange de méthyle possède une formule chimique $C_{14}H_{14}N_3 Na O_3S$ et une masse moléculaire d'environ 327,33 g/mol. Sa structure chimique contient un groupement azo ($-N=N-$) reliant deux noyaux aromatiques, ainsi qu'un groupe sulfonate responsable de sa solubilité dans l'eau.

Tableau II.3 : Fiche technique de l'orange de méthyle

Nom et indexation	
Nom IUPAC	Sodium 4-[(4-diméthylamino)phénylazo]benzènesulfonate
Color Index	Acid Orange 52
N° CAS	547-58-0
EINCS No	208-925-3

Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse molaire	327,33 g/mol
Température de fusion	> 300 °C (décomposition)
Solubilité à 20 °C	Soluble dans l'eau

Tableau II.4 : Propriétés physico-chimiques de l'orange de méthyle

Nom et indexation	
Nom IUPAC	Sodium 4-[(4-diméthylamino) phénylazo]benzènesulfonate
Color Index	Acid Orange 52
N° CAS	547-58-0
EINCS No	208-925-3
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse molaire	327,33 g/mol
Température de fusion	> 300 °C (décomposition)
Solubilité à 20 °C	Soluble dans l'eau

II.6.2 Propriétés physiques de l'OM :

À température ambiante, l'orange de méthyle se présente sous forme d'une poudre cristalline orange. Il est facilement soluble dans l'eau et faiblement soluble dans l'alcool. Grâce à ses propriétés chromatiques, il est largement utilisé comme indicateur coloré dans les analyses chimiques.

Son changement de couleur dépend fortement du pH du milieu, ce qui permet son utilisation dans les dosages acido-basiques et certaines analyses environnementales. [33]

✓ Usages :

L'orange de méthyle est utilisé dans plusieurs domaines industriels et scientifiques :

- **Chimie analytique** : indicateur coloré dans les titrages acido-basiques.
- **Textile** : utilisé comme colorant pour les tissus.
- **Industrie du papier** : coloration du papier et des encres.
- **Laboratoires biologiques** : coloration de certaines préparations microscopiques.
- **Traitement des eaux** : utilisé comme molécule modèle dans les études d'adsorption et de dégradation des colorants.
- **Recherche scientifique** : employé dans les études photo catalytiques et environnementales. [34]

✓ Toxicité :

La toxicité de l'orange de méthyle dépend de la concentration et de la durée d'exposition. Comme plusieurs colorants azoïques, il peut présenter des risques pour l'environnement et la santé humaine.

Les principaux effets potentiels sont :

- Irritation des yeux et de la peau.
 - Toxicité pour les organismes aquatiques.
 - Certains produits de dégradation azoïque peuvent générer des composés aromatiques toxiques.
 - Une exposition prolongée peut provoquer des effets nocifs sur les systèmes biologiques.
 - La manipulation doit donc être réalisée avec des équipements de protection appropriés.
- [35]

✓ Détection et analyse :

L'analyse de l'orange de méthyle repose sur plusieurs méthodes analytiques :

- Spectroscopie UV-Visible
- Chromatographie liquide haute performance (HPLC)
- Chromatographie sur couche mince (CCM)
- Spectrophotométrie d'absorption moléculaire
- La spectroscopie UV-Visible est la méthode la plus utilisée grâce à son maximum d'absorption situé [36]

Chapitre III : L'adsorption

III.1 Introduction

Le processus de séparation par adsorption est l'une des technologies les plus importantes aujourd'hui et est largement utilisé pour la dépollution et la purification dans divers domaines tels que la pétrochimie, la chimie, l'environnement et la pharmacie. Ce chapitre fournit des informations générales sur l'adsorption, définit plus clairement l'importance de ce processus et décrit sa cinétique, ses propriétés et les facteurs qui influencent l'adsorption [37].

III.2 Définition et description générale de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface pendant lequel des molécules ou des ions, dits adsorbats se fixent à la surface d'un solide, dit adsorbant. Ce phénomène a lieu à la limite de séparation entre un solide et un fluide (gaz ou liquide) et provoque une accumulation des espèces adsorbées à la surface du solide. L'adsorption résulte de mécanismes de diffusion et d'interactions physicochimiques entre l'adsorbant et les substances à retenir. Son efficacité dépend notamment de la surface spécifique du matériau adsorbant et de la présence de groupements fonctionnels actifs susceptibles de favoriser la fixation des molécules adsorbées.

Selon la figure de phénomène d'adsorption

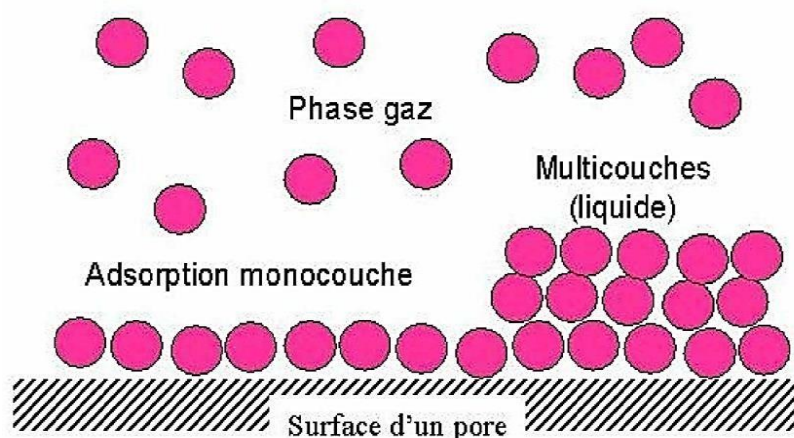


Figure III.1 : phénomène d'adsorption

III.3 Les différents types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption :

III.3.1 Adsorption physique :

La physisorption se produit à basse température. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). Interactions entre molécules dissoutes (Adsorbat) et la surface solide (adsorbant) sont fixés par des forces électrostatiques telles que des dipôles, des liaisons hydrogène et van der Waals. La physisorption est rapide et réversible et n'entraîne pas de modification de la molécule adsorbée [39].

III.3.2 Adsorption chimique :

La chimisorption est un phénomène irréversible dû à la forte liaison covalente entre l'atome de surface du solide et la molécule adsorbée. Ce type d'adsorption implique une énergie gravitationnelle élevée et produit souvent une chaleur d'adsorption élevée à proximité des liaisons covalentes [39].

Il n'est pas toujours aisé de distinguer les deux types d'adsorption. En effet, l'énergie qui agit sur la physisorption forte s'ajoute à l'énergie qui intervient sur la chimisorption faible [40].

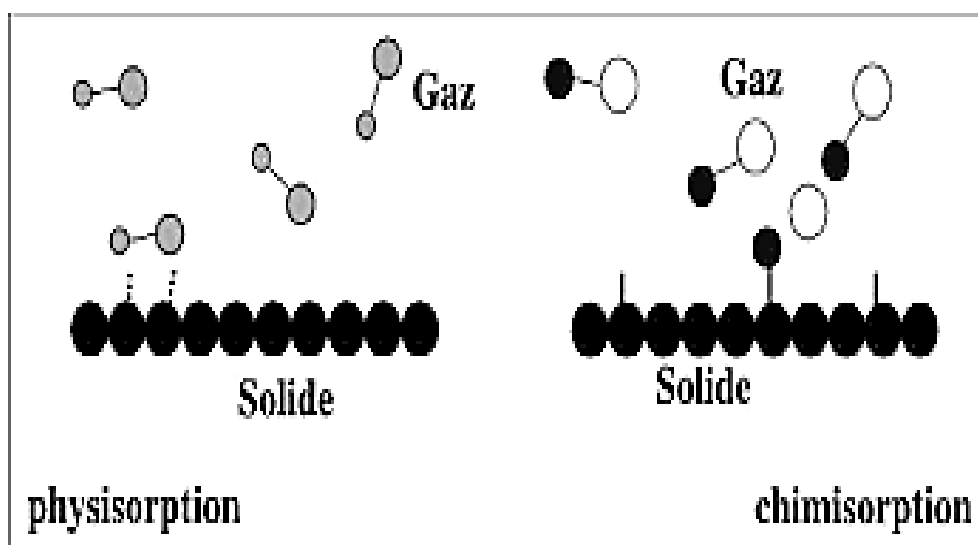


Figure III.2 : phénomène de la chimisorption et physisorption

Tableau III.1: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

PARAMETRE	PHYSISORPTION	CHIMISORPTION
Type de liaison (adsorbant-adsorbat)	Vander Waals (Electrostatique)	Covalente ou ionique
Chaleur d'adsorption (KJ/mol)	50	100 à 500
Nombre de couches Adsorbées	Une ou plusieurs couches Superposées	Souvent une monocouche
Spécificité	Processus non spécifiques	Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbat
Température ambiante	Le rendement est plus appréciable pour une température plus basse que celle du point d'ébullition de l'adsorbat	L'adsorption a lieu même à une plus haute température
Domaine de Température	Relativement faible	Plus élevée
Réversibilité	Facile	Difficile
Energie de liaison	Faible	Forte

III.4 Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, un transfert de masse de la molécule se produit de la phase liquide vers le centre de l'adsorbant (figure II.3). Ce processus se déroule en plusieurs étapes au sein des particules d'adsorbant [41]:

✓ 1^{ère} étape (Diffusion externe)

Transfert de masse de la solution vers la couche limite entourant les particules d'adsorbant.
Transfert de la couche limite vers la surface adsorbante.

✓ 2^{ème} étape (diffusion interne « dans les pores »)

Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le Solide et dans les micropores et les macropores).

✓ **3ème étape (diffusion de surface).**

C'est la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant, une fois adsorbée, la molécule considérée comme immobi

III.5 Facteurs influençant le processus d'adsorption :

Pour optimiser le processus d'adsorption, certaines variables pertinentes doivent être prises en compte Facteurs liés aux adsorbants, aux propriétés des adsorbats et aux conditions de fonctionnement. [42].

III.5.1 Facteurs liés à l'adsorbant :

a) Origine de l'adsorbant

La capacité de chaque adsorbant dépend essentiellement de la nature des matières premières entrant dans sa fabrication [42].

b) Surface spécifique

L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption sur laquelle elle est représentée par m^2/g [42].

La capacité d'adsorption est liée directement au rapport spécifique : surface/poids de corps adsorbant. Les bons adsorbants ont des surfaces spécifiques de 600 à 1500 m^2/g [42].

c) Distribution de la taille des pores et des gains

Est une caractéristique importante de l'adsorbant car la surface spécifique est d'autant plus élevée que le solide est divisé en particules plus petites. [42]

III.5.2 Facteurs liés à l'adsorbat :

a) Polarité

Les solutés polaires ont une plus grande affinité pour les solvants ou les adsorbants plus polaires. Adsorbant hydrophobe (charbon actif, polymère poreux) est important pour l'adsorption préférée des composés organiques (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et

autres dérivés du benzène) avec une solubilité limitée dans les solutions aqueuses. En revanche, il n'est pas important pour les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine).[43]

b) Solubilité

Moins une substance est soluble dans le solvant ou bien l'adsorbant mieux elle est adsorbée.[44]

c) Dimension moléculaire

Plus la structure moléculaire des particules à immobiliser est grande, plus les pores seront rapidement remplis et la saturation sera atteinte avec des rendements plus faibles. Cela réduira le nombre des pores dans d'autres molécules [45].

III.5.3 Facteurs liés aux conditions opératoires :

a) Concentration

Lorsque la concentration en soluté est faible, on observe généralement que la vitesse d'adsorption en fonction de la concentration en soluté suit la loi de Freund. A des concentrations élevées, cette règle ne s'applique plus. Après cela, on observe que l'adsorption dépasse souvent la valeur maximale lorsque la concentration augmente, puis diminue à nouveau et devient négative. [46]

b) Vitesse d'adsorption

L'adsorption physique de gaz ou de vapeur avec des adsorbants solides est très rapide, mais l'adsorption en phase liquide est beaucoup plus lente. La Viscosité de La solution doit être un facteur influençant la vitesse d'adsorption et l'abaissement de la viscosité peut augmenter la vitesse [46].

c) Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

La température affecte directement l'adsorption et la mobilité des éléments métalliques en modifiant l'équilibre des réactions de dissolution, de précipitation et de coprécipitation, et indirectement en modifiant la teneur en eau solide, le pH ou le potentiel redox [46].

d) Le pH

Le pH de la solution affecte le taux d'adsorption. La capacité d'adsorption augmente avec une valeur de pH qui diminue la solubilité de l'adsorbant. L'adsorption des acides organiques est plus avantageuse à faible pH, tandis que les bases sont avantageuses à pH élevé. Cependant, le pH d'adsorption optimal doit être déterminé expérimentalement [46].

III.6 Isothermes d'adsorption :

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e .

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [47].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation :

$$q_e = \frac{(A_0 - A_e) \times V}{m}$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L).

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

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g). X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - C_e) \cdot V$.

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation.

L'efficacité d'élimination d'un polluant notée R% est calculée du bilan de matière :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$$

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. [46].

III.6.1 Les classes d'isothermes :

✓ Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [47].

✓ Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant. [47].

✓ Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [47].

✓ Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [47] .

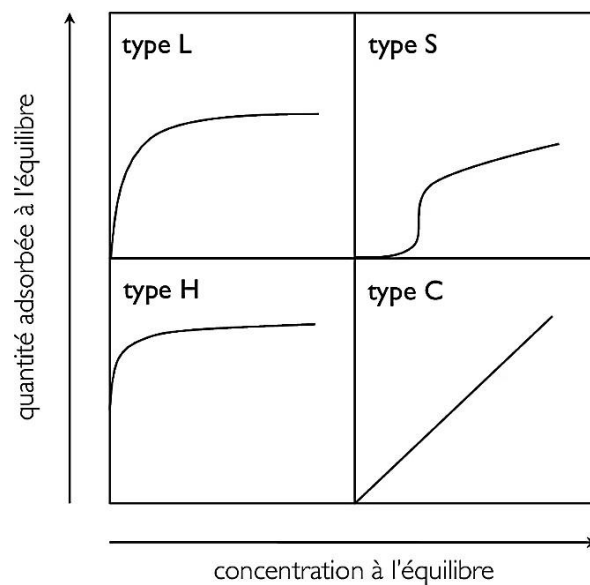


Figure III.3 : Classes des isothermes

S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante)

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

q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

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

K_L : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption (1/mg)

R représente la constante des gaz parfaits et T la température d'adsorption.

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

❖ Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e}$$

❖ Selon la représentation de Weber (forme II)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e = f(1/C_e)$ (forme I) ou $C_e/q_e = f(C_e)$ (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_m et b . La théorie de Langmuir implique en fait :

- ✓ L'existence des sites définis d'adsorption ;
- ✓ Une et une seule entité adsorbée par site ;
- ✓ Une énergie d'adsorption constante ;
- ✓ L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai.

La "favorabilité" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel R_L de Hall et qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

K_L : constante de Langmuir (1/mg)

C_0 : concentration initiale (mg/L)

III.7 Modèle d'isotherme d'adsorption :

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour expliquer la relation entre la masse d'un adsorbant fixé à l'équilibre et la concentration à laquelle il se produit. Il s'agit d'une relation non motrice appelée isotherme. En pratique, il a été observé que de grandes quantités d'adsorbants ne peuvent pas lier une quantité illimitée de substances et se saturent. Ce phénomène de saturation ne s'explique pas par toutes les équations. Seules les expressions les plus utilisées sont affichées. [48].

III.7.1 Modèle de Langmuir :

L'équation de Langmuir est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car q_e croît sans limite si C_e croît.

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_0)$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln(K_F)$.

Initiale C_0 constante et des masses de charbon actif variables ; ainsi $\ln q_m$ est la valeur extrapolée de $\ln(q_e)$ pour $C=C_0$. [49].

III.7.2. Modèle de Freundlich :

Avait remarqué que souvent la tension superficielle σ en fonction de la concentration C_e pour un corps dissous est donnée par l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha C_e^{\frac{1}{n}}$$

$$\tau = K' \cdot \left(\frac{C_e}{R \cdot T}\right) \cdot \alpha C_e^{\left(\frac{1}{n}-1\right)}$$

Avec $n > 1$

Soit $\sigma = f(C_e)$

En dérivant cette équation, on obtient $d\sigma/dC_e$, qu'on peut porter dans l'équation de Gibbs, et il

vient :

Ou :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{(\frac{1}{n})} = \frac{X}{m}$$

K_F et n : les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé. Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car q_e croît sans limite si C_e croît.

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_0$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$.

D'après Halsey :

$$K_F = \frac{q_m}{(C_0^{(\frac{1}{n})})}$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale C_0 constante et des masses de charbon actif variables ; ainsi $\ln q_m$ est la valeur extrapolée de $\ln q_e$ pour $C=C_0$. [49].

III.7.3 Modèle de Temkin :

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire. Cette linéarité peut être due à :

- ✓ La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- ✓ L'hétérogénéité de la surface

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$$

D'où : q_e (mg/g) et C_e (mg/L) sont respectivement la capacité d'adsorption à l'équilibre et la concentration d'adsorbat à l'équilibre. En outre K_T (L/mg) et B_T (J/mol) sont les constantes de Temkin tel que K_T est une constante d'adsorption et B_T est une variation de l'énergie d'adsorption. Si l'équation de Temkin est vérifiée, K_T et B_T sont déterminés à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente du tracé de (q_e) en fonction de $\ln C_e$, respectivement [48].

III.8 Cinétique d'adsorption :

Des études de cinétique d'adsorption expliquent le taux d'absorption du soluté, qui contrôle clairement le temps de séjour de l'absorption de l'adsorbant, y compris le processus de diffusion interfaciale dans toute la solution. En étudiant l'adsorption d'un composé sur un adsorbant, on peut étudier l'effet du temps de contact sur sa rétention. Le mécanisme d'adsorption dépend des propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant et du processus de transfert de masse.

Par ailleurs, le temps que met une substance pour se fixer sur un adsorbant présente une importance certaine, mais son étude (la cinétique d'adsorption) ne repose pas sur les lois classiques [48].

III.8.1 Pseudo premier ordre :

Dans le cas d'une réaction pseudo premier ordre, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à ($q_e - q_t$) et peut donc être décrite par la formule suivante [48]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

Où :

K_1 : est la constante de vitesse pour cinétique de pseudo 1 ordre (1/min).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant (mg/g)

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

La formule linéaire :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

III.8.2 Pseudo-second ordre

La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante [48] :

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

Où ;

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de modèle pseudo 2 ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹) q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t.

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre. La formule linéaire donnée par :

$$t/q_t = 1/(k_2 * q_e^2) + (1/q_e) * t$$

III.9 Etude thermodynamique :

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique la variation ou la transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°), cette variation dépend de l'état initial et l'état final de $\Delta G^\circ =$ l'enthalpie libre de l'état final - l'enthalpie libre de l'état initial Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface de l'adsorbant, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide sur la surface [50].

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

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH° est donnée par la relation de Vant' Hoff :

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_d$$

Avec :

$K_d = Q_e/C_e$;

K_d : Constante d'équilibre.

ΔG° : L'enthalpie libre (KJ.mole⁻¹)

ΔH° : Variation de l'enthalpie

(cal/mole) ΔS° : Variation de

l'entropie (J.mole⁻¹ K¹) C_e :

Concentration initial de l'adsorbat

C_0 : Concentration à l'équilibre de

l'adsorbat T : Température (K)

R : Constante des gaz parfaits.

III.9.1 Types d'adsorbants :

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

II.9.2 Adsorbants minéraux :

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés. [51]

✓ L'argile :

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir meilleures propriétés adsorbants. [51]

✓ Le gel de silice :

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements $\text{Si}-\text{OH}$ conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m² /g [51].

✓ **Adsorbants à base de polymère :**

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du di vinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de di vinylbenzène, ce qui confère une porosité interchangeables à la structure.

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m² /g [51].

III.10 Les bioadsorbants :

Les bioadsorbants sont des matériaux naturels ou des sous-produits biologiques possédant des propriétés adsorbantes grâce à la présence de groupements fonctionnels actifs à leur surface. Ces matériaux peuvent fixer différents contaminants tels que les métaux lourds, les colorants, les pesticides et les micropolluants organiques [52]

III.10.1 Application de l'adsorption en phase liquide :

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines : Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent

- La décoloration des jus sucrés ;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) [53].

Références bibliographiques (partie I)

- [1] Fellows, P. J. (2017). Food Processing Technology: Principles and Practice. Woodhead Publishing.
- [2] Cheftel, J. C., & Cheftel, H. (1992). Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments.
- [3] FAO (2013). Food Processing and Value Addition in Food Chains. Food and Agriculture Organization.
- [4] Aguiar, N. O., et al. (2025). Unlocking the potential of sugarcane bagasse: a comprehensive analysis for advanced energy conversion. Bioresources and Bioprocessing.
- [5] Kumar, P. S., Ramalingam, S., et al. (2018). Adsorption of dye from aqueous solutions by low-cost adsorbents: A review. Journal of Environmental Management, 202, 157–175
- [6] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of using agricultural waste as adsorbents in water treatment. Environmental Chemistry Letters, 17, 1529–1562.
- [7] Kumar, P. S., Ramalingam, S., et al. (2018). Adsorption of dye from aqueous solutions by low-cost adsorbents: A review. Journal of Environmental Management, 202, 157–175
- [8] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of using agricultural waste as adsorbents in water treatment. Environmental Chemistry Letters, 17, 1529–1562.
- [9] Gupta, V. K., & Suhas (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management, 90(8), 2313–2342..
- [10] Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. Journal of Hazardous Materials, 142(1–2), 1–53
- [11] Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment. Chemical Engineering Journal, 157(2–3), 277–296.
- [12] Ahmed, M. J., et al. (2017). Adsorptive removal of pharmaceuticals using waste-derived adsorbents. Environmental Science and Pollution Research, 24, 15201–15216.
- [13] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2012). Porous structure and adsorption properties of agricultural waste-based adsorbents. Chemical Engineering Journal, 191, 446–454.
- [14] Mussatto, S. I. (2014). Agricultural residues as valuable resources for bio-based products. Bioresource Technology, 170, 317–329.
- [15] Rivera-Utrilla, J., et al. (2013). Pharmaceuticals in the environment and adsorption on

low-cost adsorbents. Chemical Engineering Journal, 220, 527–548.

[16] Anonyme : <https://www.ceseau.org/thematiques/micropolluants/>.

[17] Anonyme : <https://www.notre-environnement.gouv.fr/themes/sante/la-pollution-de-l-eau-douce-ressources/article/la-pollution-de-l-eau-par-les-micropolluants>

[18] Jean-François Loret Micropolluants Loret chimiques dans l'environnement : traitement et prévention

[19] Melle KAHLERRAS Zineb Traitement des effluents textiles et de l'eau de mer par Electrocoagulation

[20] CAPON M., COURILLEU V, VALETTE C, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique,(1999).

[21] ROSENBERG N, ROUSSELIN X., Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs., vol 34, pp111-114. (1988)

[22] [4] FLANDRIN-M B, Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès (1976).

[23] Nebaghe K.C. (2016). Adsorption de Cu (II) par le sable de Martil : Études des paramètres influençant la réaction d'adsorption et modélisation doctorat en sciences et techniques de l'ingénieur Spécialité Génie des Procédés.

[24] Li N. Bai R. (2005). Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. Sep. Purif. Technol.

[25] BENHAMOU Abdellah , Introduction Aux Procédés d'Adsorption , Procédés d'Adsorption et séparations membranaires M1-GPE ,P30

[26] HEMIDA M.N, « Etude de l'adsorption du cadmium sur un charbon Actif issu d'algue marine ».Mémoire de Master, Université de 8 Mai 1945 GUELMA, (2022).

[27] Bouchelkia N. (2015). Etude de l'élimination du plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, Thèse de Magister en génie des procédés, Université A.MIRA-BEJAIA

[28] Messahli. I. Saidani. A. Salmi. L. (2020). Effets toxiques des métaux lourds sur les microalgues aquatiques, Mémoire de fin d'études, Sciences Biologiques, Université Mohammed Seddik Ben Yahia-Jijel

[29] Khalfaoui A. (2012). Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, mémoire de doctorat en génie de procédés,université de Mentouri de Constantine.

[30] Brignon J. M. L. Malherbe, S. Soleille, Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques.

[31] Khelifi O. (2018). Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif

préparé à partir des boues de station d'épuration. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés. Université 8 mai 1945-Guelma.

[32] Dietrich Klinghardt M. (1998). Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich.

[33] Anonyme : <https://www.ResearchGate.Net> . image 3

[34] Khelifi O. (2018). Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés. Université 8 mai 1945 – Guelma.

[35] MAKHLOUF Mohammed Rabeh , Bio-adsorbants : Elaboration, caractérisation et applications pour le traitement des eaux usées , THESE DE DOCTORAT

[36] Slejko, F. L. (1985). Adsorption Technology. New York: Marcel Dekker.

[37] Adamson's Physical Chemistry of Surfaces, A. W., & Gast, A. P. (1997). Physical Chemistry of Surfaces (6th ed.). Wiley-Interscience.

Herbert Freundlich (1906). Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57, 385–470

[38] Anonyme : <https://www.ceseau.org/thematiques/micropolluants/>.

[39] Anonyme : <https://www.notre-environnement.gouv.fr/themes/sante/la-pollution-de-l-eau-douce-ressources/article/la-pollution-de-l-eau-par-les-micropolluants>

[40] Jean-François Loret Micropolluants Loret chimiques dans l'environnement : traitement et prévention

[41] Melle KAHLERRAS Zineb Traitement des effluents textiles et de l'eau de mer par Electrocoagulation

[42] CAPON M., COURILLEU V, VALETTE C, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique,(1999).

[43] ROSENBERG N, ROUSSELIN X., Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs., vol 34, pp111-114. (1988)

[44] FLANDRIN-M B, Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès (1976).

[45] Donno, D., & Turrini, F. (2020). Plant Foods and Underutilized Fruits as Source of Functional Food Ingredients: Chemical Composition, Quality Traits, and Biological Properties. Foods, 9(10), 1474. <https://doi.org/10.3390/foods9101474>

[46] Clemens, R., et al. (2023). Beyond Insoluble Dietary Fiber: Bioactive Compounds in Plant Foods. Nutrients, 15(20), 4348

[47] Food and Agriculture Organization (FAO). (2023). Contribution of terrestrial animal source food to healthy diets for improved nutrition and health outcomes. Rome: FAO.

Références bibliographiques

- [48] Sheffield, S. S., Fiorotto, M. L., & Davis, T. A. (2024). Nutritional importance of animal-sourced foods in a healthy diet. *Frontiers in Nutrition*, 11. <https://doi.org/10.3389/fnut.2024.1424912>
- [49] rini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 145–155.
- Ion Exchange and Adsorption Processes in Water Treatment
- [50] Clifford, D. (1999). Ion Exchange and Adsorption Processes in Water Treatment. American Water Works Association.

Partie II :

Partie expérimentale

IV.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré aux produits chimiques, aux appareillages et aux techniques analytiques utilisés dans le cadre de cette étude. Dans un premier temps, nous présenterons la préparation du matériau adsorbant, à savoir les coquilles d'œufs, qui constituent un sous-produit agroalimentaire valorisé dans ce travail. Nous décrirons ensuite les différentes étapes de traitement et de préparation de ce matériau avant son utilisation dans les essais d'adsorption.

Dans un deuxième temps, nous exposerons les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour l'étude de l'adsorption des micropolluants par les coquilles d'œufs, ainsi que les paramètres influençant ce processus. Enfin, nous présenterons les méthodes de caractérisation utilisées pour analyser les propriétés physicochimiques du matériau adsorbant, notamment la spectroscopie UV-visible [1]

IV.2. Réactifs et appareils utilisés :

IV.2.1 Réactifs utilisés :

Tableau IV. 1 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	Fournisseurs
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	Biochem chemopharma
Méthyl orange	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	Riedel-deHaen
Chlorure de sodium	Na Cl	Biochem chemopharma
Chlorure d'hydrogène	H Cl	Panreac
Hydroxyde de sodium	Na OH	Biochem chemopharma

IV.2.2 Appareils et instruments utilisés :

- Spectrophotomètre UV- Visible modèle : « OPTIZEN 1412V »
- Spectrophotomètre IR modèle « FTIR » (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
Obtenue entre 400-4000 cm^{-1} ; la marque <ACI (Matson) ; N° 9501165.

- Agitateur magnétique type « DAIHAN Labtech COLTD »
- PH-mètre « Type HANNA pH 210 ; Instruments Microprocessor pH Meter
- Etuve (Memmert)
- Colorimètre « JENWAY 6051 »

IV.2.3 Verreries :

- Verre a montre
- Cristallisoirs. Verre a montre
- Bécher 100 ml, 50 ml.
- Barreaux
- Erlenmeyer.
- Fioles jaugées 100 ml, 50 ml, 250 ml
- Verre de montre.
- Spatule.
- Cuve
- Micropipette 1000 μ l.
- Pissette.
- Tubes à essais.

IV.2.4 Appareillage :

- **Agitateur magnétique** : Le moteur est un équipement principal du laboratoire et est indispensable au scientifique. Rendre le processus de mélange de divers éléments plus facile, en permettant un mélange homogène, et donc des résultats précis.



Figure IV.1 : Agitateur

- **Balance analytique** : Les pesées ont toutes été effectuées sur une balance analytique Scaltec, avec une précision de $\pm 0,0001$ g. La marque est Chinoise Bio-base

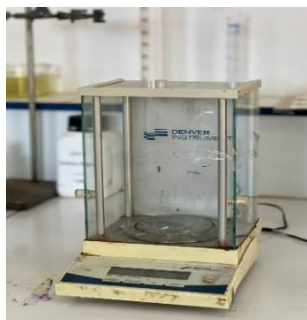


Figure IV.2 : Balance

- **Etuve de séchage** : les étuves de séchage ont un large champ d'application. Elles servent à toutes les opérations de séchage ou de stérilisation. La marque est MEMMERT.



Figure IV.3 : Etuve de séchage

- **PH-mètre** : On a vérifié le pH des solutions en utilisant un pH-mètre à affichage numérique équipé d'une électrode en verre combinée. On peut modifier le pH des solutions en ajoutant de l'acide chlorhydrique (0.1 N) ou de la soude (0.1 N). La marque de testeur de pH numérique de paillasse pour liquides est Biobase Lab



Figure IV.4 : PH-mètre

- **Colorimètre** : à mesurer l'intensité de la couleur d'une solution, en déterminant l'absorbance de la lumière à une longueur d'onde donnée. Son fonctionnement repose sur la comparaison entre la lumière incidente et la lumière transmise à travers l'échantillon.



Figure IV.5 : Colorimètre

- **Spectrophotomètre UV/Visible** : Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties : la source, le détecteur et le système dispersif (combiné à un monochromateur).

Celles-ci peuvent se présenter séparément, ce qui permet de construire le système adapté à l'application à laquelle on le destine, mais peuvent également être intégrées dans un même instrument, pour les appareils d'analyse chimique. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique.



Figure IV.6 : UV-visible spectrophotomètre

- **Thermomètre** : Ce thermomètre de précision est conçu pour offrir des mesures fiables et rapides grâce à sa sonde fixe en acier inoxydable. Avec une précision de $\pm 0,2$ °C et un système de vérification automatique à l'allumage, il garantit des résultats exacts à chaque utilisation.



Figure IV.7 : Thermomètre

IV.2.5 Schéma Protocol de traitement du matériau utilisé

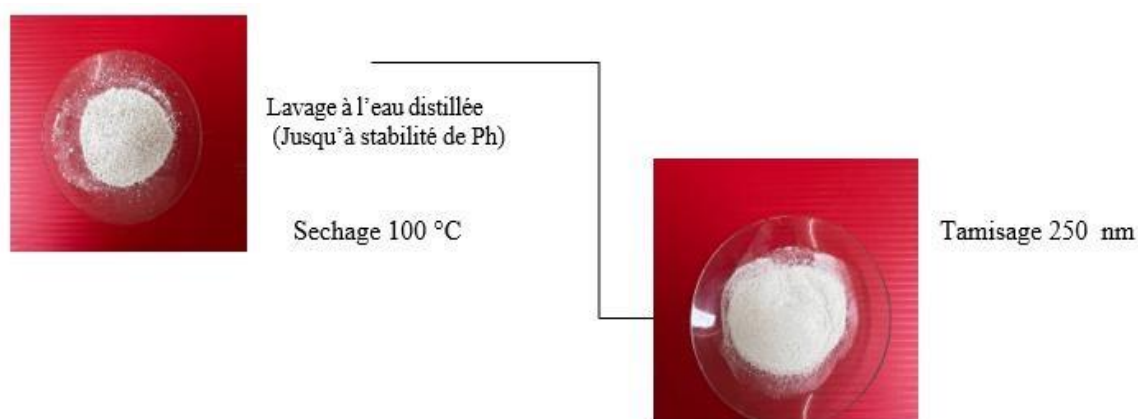


Figure IV.8 : Protocol de traitement du matériau utilisé

IV.2.6 Préparation de matériau (CE):

✓ Traitement et lavage :

Pour son traitement préalable dans des conditions choisies arbitraire, nous avons mis 12g en contact avec 2L d'eau distillée dans un éprouvette. Le mélange ainsi obtenu à été agité durant 3 heures à une vitesse moyenne et à une température ambiante, pour assurer un bon contact et une bonne homogénéisation de la solution, nous réalisons une fois le temps d'agitation écoulée une filtration et un lavage intense à l'eau distillée (en utilisant un volume de 300ml) jusqu'à ce que le PH de la solution soit devenu constant PH : 8.2

Tableau IV. 2 : Evolution du PH du Coquille d'œuf au cours du traitement

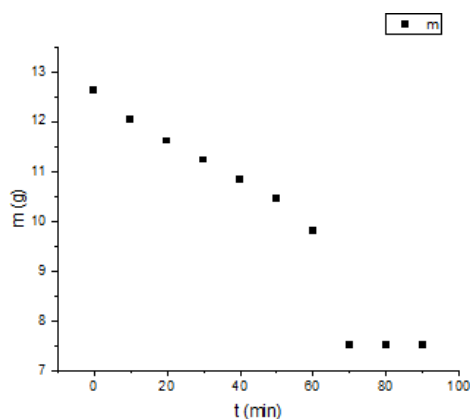
/	Temp	Traitement et lavage	pH
1	t_0	2L d'eau distillée + agitation fort	7
	$t = 4h$	300 ml d'eau distillée + agitation fort	7.2
2	$t = 4h$	300 ml d'eau distillée + agitation fort	7.5
3	$t = 4h$	300 ml d'eau distillée + agitation fort	7.6
4	$t = 4h$	300 ml d'eau distillée + agitation fort	7.8
5	$t = 4h$	300 ml d'eau distillée + agitation fort	8.1
6	$t = 4h$	300 ml d'eau distillée + agitation fort	8.2
7	$t = 4h$	300 ml d'eau distillée + agitation fort	8.2

IV.2.7 Évolution de la masse au cours de séchage :

On a mis une masse de 12 g de CE, après un lavage, dans l'étuve pendant 24 h à 100°C Jusqu'à fixation de la masse.

Tableau IV.3 : Evolution de la masse de matériau d'absorbant CE au cours du séchage

T	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
m	12.62	12.04	11.61	11.23	10.83	10.44	9.81	7.51	7.50	7.50

**Figure IV.9** : Evolution de la masse de la coquille d'œuf en fonction du temps

Comme l'indique respectivement le **tableau. IV.2** et la **figure. IV.1**, le temps nécessaire pour sécher cette masse d'absorbant est de l'ordre de 80 mn, donc nous avons obtenu 7.5 g du coquille d'œuf après l'avoir lavé, c'est-à-dire 75%, ou en d'autres termes, nous avons perdu 25

IV.3 Protocole expérimentale d'adsorption des colorants :

Préparation de solutions du colorant BM :

Nous avons préparé une solution mère de concentration massique 5mg/l du bleu méthylène dans 100ml de l'eau distillée.

La loi utilisée pour calculer la masse :

$$m = C \cdot V$$

IV.3.1 Courbes d'étalonnages :

Pour déterminer la concentration optimale des polluants utilisés dans cette étude, nous avons dosé avec précision différentes concentrations connues des colorants BM et MO la courbe d'étalonnage générée permet de déterminer la concentration de polluant, en colorimétrie

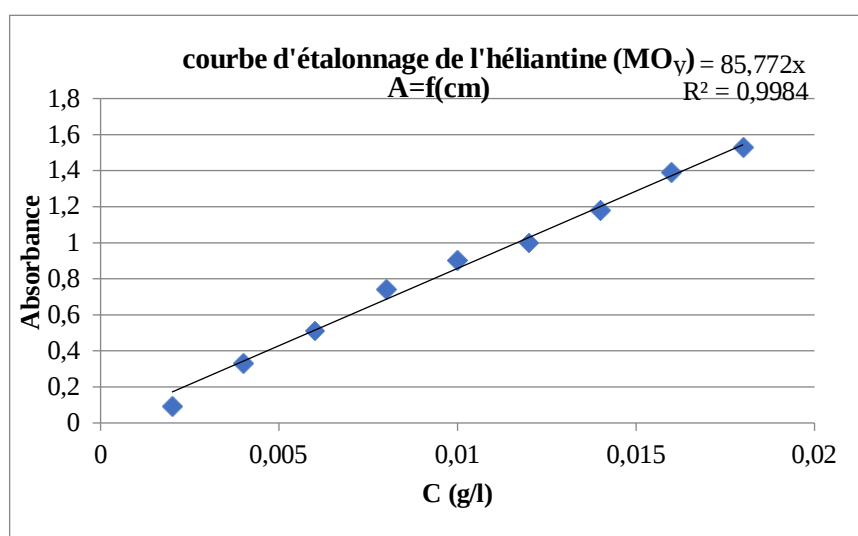


Figure IV.10 : Courbe d'étalonnage de MO

Cm(g/l)	0.002	0.004	0.006	0.008	0.01	0.012	0.014	0.016	0.018
A	0.09	0.33	0.51	0.74	0.9	1	1.18	1.39	1.53

Le graphe ci-dessus est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer Lambert ($A = \epsilon l c$) est vérifiée. Une concentration en est MO est prise égale à 0.01 g/l appartenant à la droite.

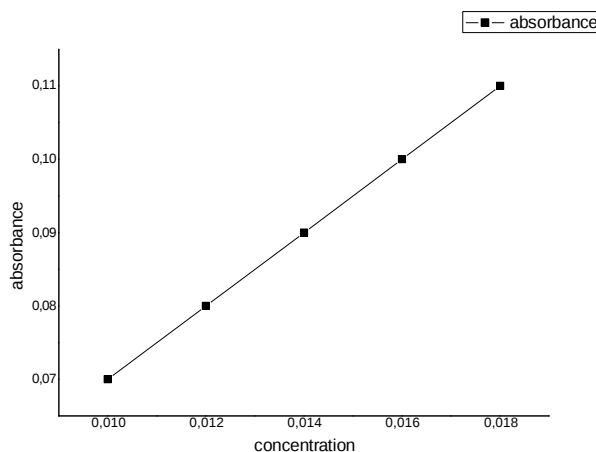


Figure IV.11 : Courbe d'étalonnage de BM

C	0.018	0.016	0.014	0.012	0.010
Abs	0.011	0.010	0.09	0.08	0.07

Tableau IV.4: Courbe d'étalonnage de BM

La linéarité du graphique ci-dessus confirme que la loi de Beer Lambert est vérifiée., le choix de la concentration 0.013 g/L , en bleu de méthylène, appartenant à la droite.

IV.3.2. Méthodes d'adsorption :

IV.3.2.1 Méthode de l'adsorption de méthyl orange :

Effet de temps d'agitation : à 5 ml d'une solution méthyl orange à une concentration différente, nous ajoutons $0,01 \text{ g/L}$ et nous agitons 0.01 g de coquille d'œuf pendant 60 minutes, en changeant le temps de contact (5min, 10min, 15min, 20min, 25 min, 30min 35min 40min 45min 50 min) à une température 25°C .

Effets de masse : On ajoute la coquille d'œuf à différentes masses

($0,01 \text{ g}, 0,015 \text{ g}, 0,020 \text{ g}, 0,025 \text{ g}, 0,030 \text{ g}, 0,035 \text{ g}, 0,040 \text{ g}, 0,045 \text{ g}, 0,05 \text{ g}, 0,055 \text{ g}, 0,060 \text{ g}$) à 5 ml d'une solution de MO de concentration 0.01 g/l et agitons à vitesse moyenne pendant 30

minutes à une température de 25°C.

Effets de concentration : A 5 ml d'une solution de MO a une différente concentration nous ajoutons 0.025 g de coquille d'œuf et nous agitons pendant 30 min

Effets de température : Nous ajoutons 0.025 g de coquille d'œuf a 5 ml d'une solution de MO de concentration de 0.007g/l pendant 30 min avec un changement de température (10 15 20 25 30 35 40 45 50) C°

Effets de PH : lors de cette étape, on change le pH (2,4,6,8,12,) en utilisant les solutions de Na OH(0,3N) et H Cl (0,25N), et on fixe la masse 0.025g, la température à 25°C, la concentration 0 . 0 0 7 mol/L, une vitesse d'agitation moyenne et le temps de contact à 30 min.

IV.3.2.2 Méthode de l'adsorption de bleu méthylène :

Effet de temps d'agitation : à 5 ml d'une solution BM à une concentration différente, nous ajoutons 0,013g/L et nous agitons 0.01 g d coquille d'œuf pendant 60 minutes, en changeant le temps de contact (5min, 10min, 15min, 20min, 25 min, 30min 35min 40min 45min 50 min) à une température de 25°C.

Effets de masse : On ajoute la coquille d ' œuf à différentes masses (0,001 g,0,005g,0,010g,0,05g,0,020) à 5ml d'une solution de BM de concentration 0.013g/l et agitons à vitesse moyenne pendant 20 minutes à une température de 25°C.

Effets de concentration : A 5 ml d'une solution de BM a une différente concentration (0,010 g,0,011g,0,012g,0,013g, ...) nous ajoutons 0.025 g de coquille d'œuf et nous agitons pendant 20 min

Effets de température : Nous ajoutons 0.03 g de coquille d'œuf a 5 ml d'une solution de BM de concentration de 0.019g/l pendant 20 min avec un changement de température (15 25 30 35 40 45 50) C°

Effets de PH : lors de cette étape, on change le pH (2,4,6,8,10.12,) en utilisant les solutions de Na OH(0,3N) et H Cl (0,25N), et on fixe la masse 0.03g, la température à 25°C, la concentration 0 . 0 1 9 mol/L, une vitesse d'agitation moyenne et le temps de contact à 20 min.

IV.4 Calcul du rendements (R%) et quantités adsorbées

$$R\% = \frac{(A_0 - A_{eq})}{A_0} \times 100$$

La loi utilisée pour calculer la quantité est :

$$Q_t = (A_0 - A_{eq}) \frac{V}{m}$$

Le graphe ci-dessus est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer Lambert ($A = \epsilon l c$) est vérifiée. Une concentration en est MO est prise égale à 0.01 g/l appartenant à la droite.

Partie III :

Résultat et discussion

IV.5 Etude cinétique de l'adsorption du MO :

➤ Effet du temps de contact :

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau. II.4 suivants et la figure. II.10 :

Tableau IV. 5 : Résultats cinétique de la rétention du MO

C_i (g/L)	0.01							
m (g)	0,01							
Vitesse d'agitation	Moyenne							
Temp (min)	5	10	15	20	25	30	40	
Q (mg/g)	0,02	0,031	0,03	0,02	0,029	0,123	0,118	
R (%)	9.38	11.87	13.21	9.38	11.11	47.12	45.40	

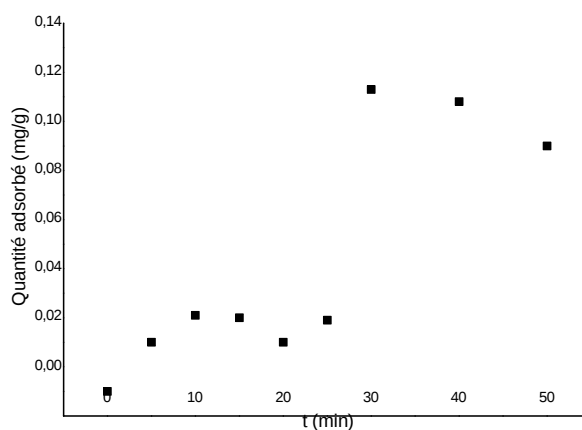


Figure IV.12 : Effet de temps d'agitation MO

La courbe indique que le taux d'adsorption maximal est atteint à 30 minutes, avec un rendement de 47,12% et une capacité d'adsorption de 0.123 mg/g.

➤ Effet de la masse d'adsorbant :

Tableau IV.6 : Effet de la masse de CE sur l'adsorption du MO :

Ci (g/l)						0.01				
Temps (min)						30				
Vitesse						Moyenne				
m(g)	0.01	0.015	0.020	0.025	0.03	0.04	0.045	0.05	0.055	0.06
Qt (mg/g)	0.054	0.06	0.065	0.68	0.062	0.044	0.0395	0.0315	0.025	0.0235
R%	28.57	31.74	34.65	35.97	33.06	23.28	20.89	16.66	13.22	12.43

La courbe de $Q=f(\text{masse des adsorbants})$ montre une augmentation après une diminution de la quantité adsorbée avec $m_{\max} = 0.025$

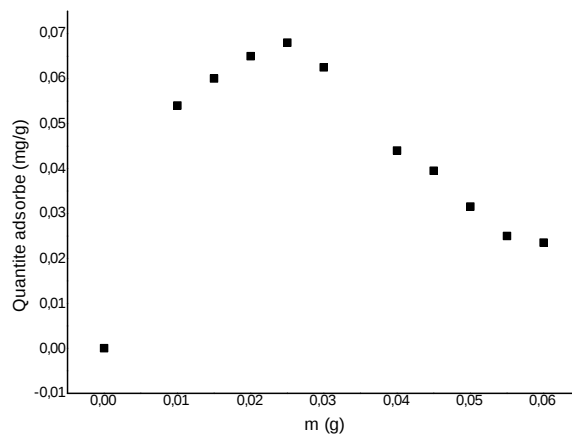


Figure IV.13. : Effet de temps d'agitation MO

➤ Effet de la concentration de la solution :

Tableau IV.7 : Effet de la concentration du MO sur l'absorbant

m(g)						0.025					
Temps (min)						30					
Vitesse						Moyenne					
Ci (g/l)	0.007	0.008	0.009	0.010	0.011	0.012	0.013	0.014	0.015	0.016	0.017
Qt (mg/g)	0.22	0.21	0.20	0.17	0.15	0.14	0.13	0.12	0.10	0.098	0.096
R%	62.34	60.25	58.15	48.67	44.21	40.1	36.54	34.86	30.26	27.47	26.76

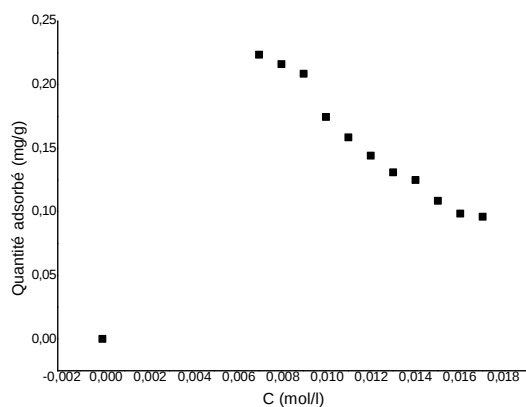


Figure IV.14 : Effet de la concentration sur la quantité de MO adsorbée par CE

Selon le graphe de $Q=f(\text{concentration})$ il est observé une diminution par rapport l'augmentation de la concentration du solution de MO , la quantité maximale est de 0.22 mg/g avec rendement de 62.34

➤ Effet de la température :

Tableau IV.8 : Effet de la température du MO sur l'absorbant

m (g)					0 . 0 2 5				
T e m p s (m i n)					3 0				
V i t e s s e					M o y e n n e				
C i (g / l)					0 . 0 0 7				
T (° c)	1 0	1 5	2 0	2 5	3 0	3 5	4 0	4 5	5 0
Q t (m g / g)	0 . 0 5 3	0 . 0 4 8	0 . 0 4 3	0 . 0 4 0	0 . 0 3 8	0 . 0 3 4	0 . 0 3 1	0 . 0 2 9	0 . 0 2 8

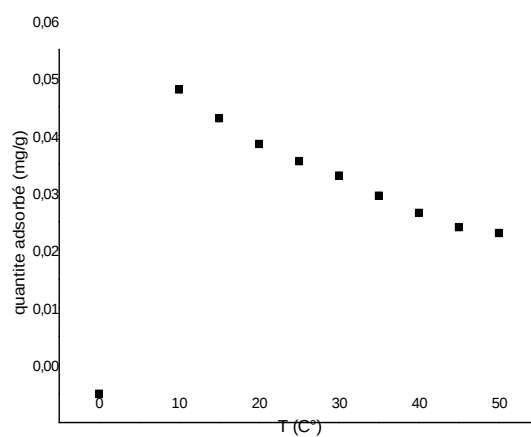


Figure IV.15: Effet de la température de la solution MO adsorbée par CE

La courbe Q=(température) nous montre une diminution de quantité adsorbé avec l'augmentation de la température avec un rendement 87.6 a 10 °C

➤ Effet de PH :

Tableau VI.9 : Effet de PH du MO sur l'absorbant

M(g)				0.025		
Temp (min)				30		
Vitesse				Moyenne		
Ci (mol/l)				0.007		
Ph	2	4	6	8	10	12
Qt (mg/g)	0.055	0.054	0.051	0.048	0.045	0.041
R%	91.73	90.08	85.12	79.33	74.38	67.76

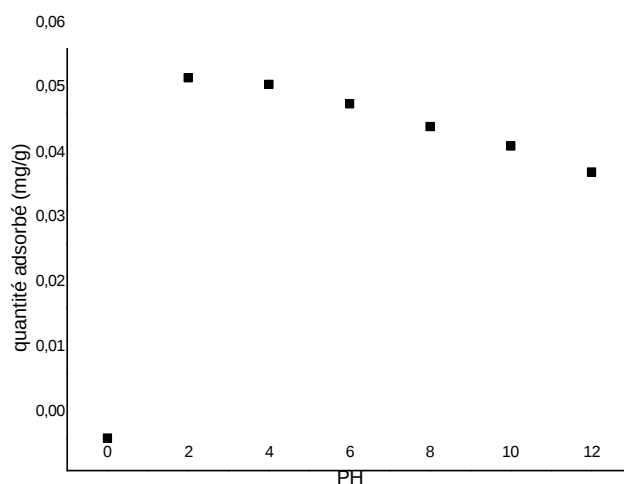


Figure IV .16: Effet de PH de la solution MO adsorbée par CE

Le graphe ci-dessus indique que la quantité adsorbée est maximale à 0.055 mg/gA un PH de 2

IV.6. Etude cinétique de l'adsorption du BM :

On a effectué une étude sur l'impact du temps d'agitation pour évaluer les quantités de BM adsorbées par le CE afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau. VI.10 suivants et la figure. VI.17 :

Tableau IV.10 : Effet de Temps du BM sur l'absorbant

Ci(g/l)					0.01				
M (g)					0.01				
Vitesse d'agitation					Moyenne				
T (min)	5	10	15	20	25	30	35	45	50
Q(mg/g)	0.2	0.195	0.195	0.205	0.205	0.185	0.2	0.2	0.2
R%	86.66	86.66	86.66	91.11	91.11	84.44	88.88	88.88	88.88

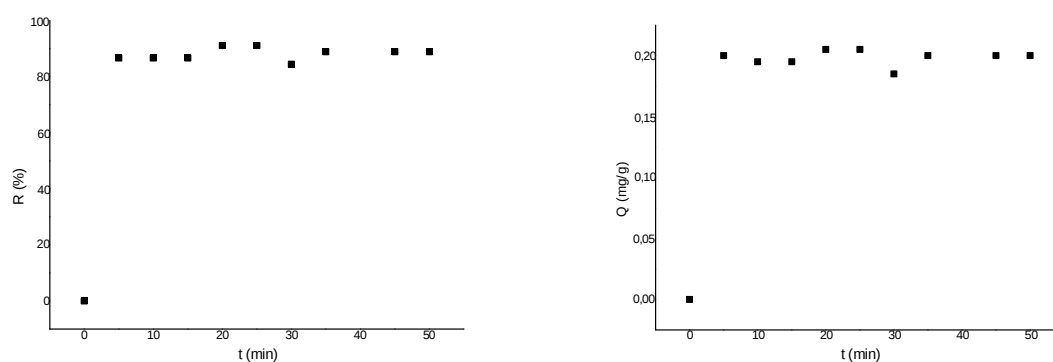


Figure IV .17 : Effet de Temps d'agitation de BM adsorbée par CE

La courbe indique que le taux d'adsorption maximale est à 20 min avec un rendement de 91.11 et une quantité d'adsorption de 0.205 mg/g

➤ Effet de la masse d'adsorbant :

Tableau IV.11 : Effet de la masse de CE sur l'adsorption du BM :

Ci(g/l)				0.01			
Temps (min)				20			
Vitesse				Moyenne			
M(g)	0.001	0.005	0.01	0.02	0.03	0.035	0.04
Qt (mg/g)	1.25	0.27	0.14	0.14	0.048	0.11	0.115
R%	59.52	64.28	66.66	66.66	69.04	52.38	54.76

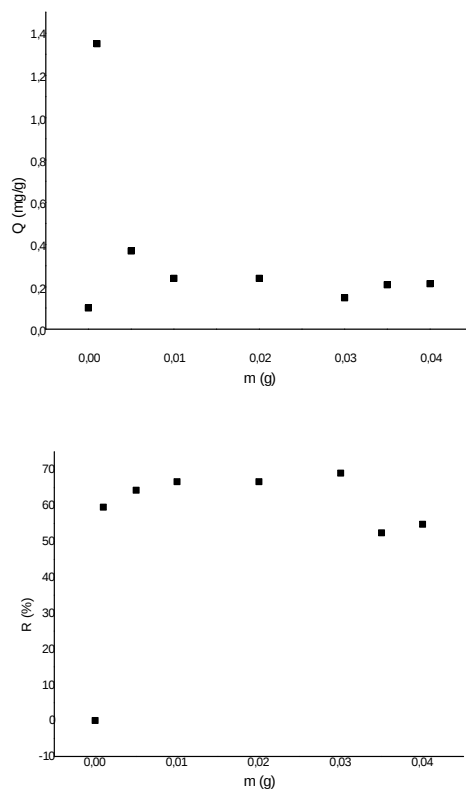


Figure IV.18 : Effet de masse de coquille d'œuf sur l'adsorption de BM

A partir de $Q=$ (masse) on observe une augmentation après une diminution avec un rendement de 69.04

➤ Effet de la concentration de la solution :

Tableau IV.12 : Effet de la concentration du BM sur l'adsorbant

M(g)						0.03						
Temps (min)						20						
Vitesse						Moyenne						
Ci (g/l)	0.010	0.011	0.012	0.013	0.014	0.015	0.016	0.017	0.018	0.019	0.020	
Qt(mg/)	0.036	0.12	0.14	0.145	0.15	0.16	0.165	0.17	0.175	0.18	0.178	
R%	62.65	63.75	67.40	68.5	69.22	69.76	73.91	76.92	77.77	78	77.80	

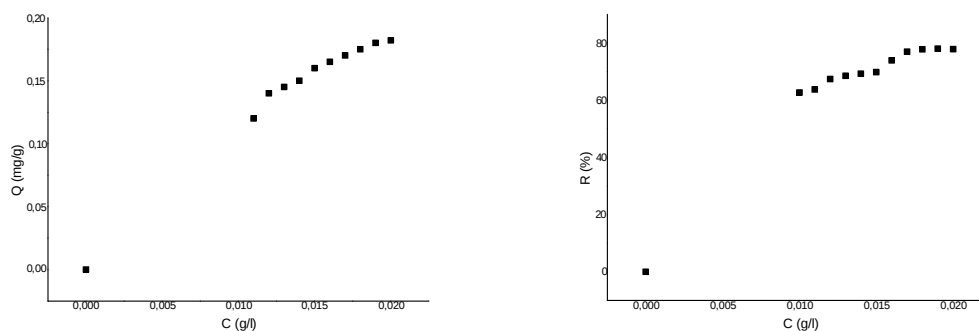


Figure IV.19 : Effet de la concentration du BM sur l'adsorbant

A partir de graphe ci-dessus on remarque une augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de concentration de la solution de BM et la quantité maximale est de 0.18 mg/g avec un rendement de 78 %

➤ Effet de la Température :

Tableau IV.13 : Effet de la température du BM sur CE

M(g)					0.03				
Temps (min)					20				
Vitesse					Moyenne				
Ci(g/l)					0.019				
T (C°)	15	25	30	35	40	45	50	55	60
Qt(mg/g)	0.056	0.06	0.058	0.058	0.058	0.055	0.053	0.056	0.056
R%	56.66	60	58.33	58.33	58.33	55	53.33	56.66	56.66

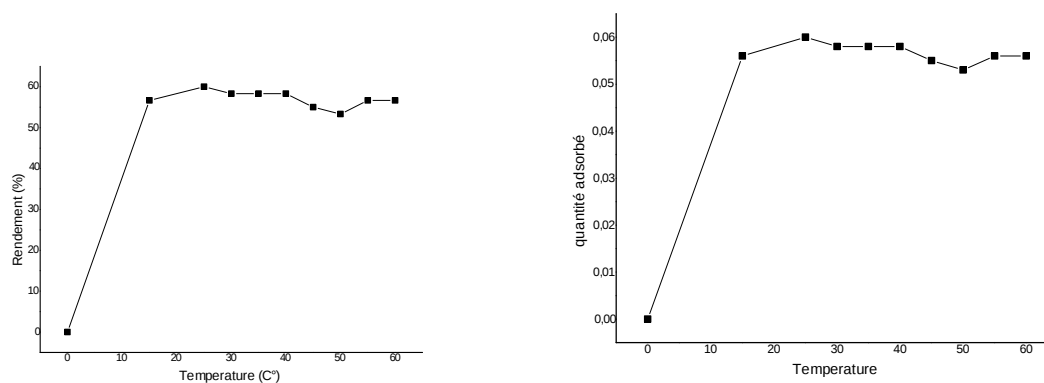


Figure IV.20: Effet de la température du BM sur CE

Dans cette courbe on observe une diminution de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la température et rendement maximale 60 avec 25 °C

➤ Effet de PH de la solution :

Tableau IV.14 : Effet du PH du solution sur l'adsorption du BM par le CE

M(g)			0.03			
Temps (min)			20			
Vitesse			Moyenne			
Ci(g/l)			0.019			
PH	2	4	6	8	10	12
Qt (mg/g)	0.365	0.490	0.448	0.457	0.462	0.444
R%	70.25	78.82	86.33	87.96	89.02	85.56

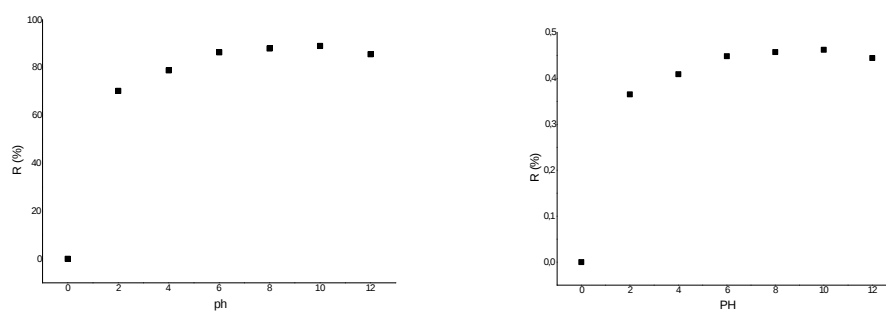


Figure IV.21 : Effet du PH du solution sur l'adsorption du BM par le CE

Le graphe ci-dessus indique que la quantité adsorbée est maximale à 0.462mg/g

A un PH de 10

IV.6 Modélisation des isothermes d'adsorption :

-Les résultats de l'adsorption des deux colorants sur la coquille d'oeuf (CE) sont modélisés ici en s'appuyant sur les hypothèses de Freundlich et Langmuir.

➤ **Modèle de Langmuir :**

L'équation de ce modèle :

$$q_e/q_m = (K_L * C_e)/(1 + K_L * C_e)$$

➤ **Modèle de Freundlich :**

L'équation de ce modèle

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n} \text{Ln}C_d$$

Pour utiliser ces deux dernières équations, on recourt à leur forme linéarisée respective :

$\text{Ln } Q_e = f(\text{Ln}C_e)$ ou $1/Q_e = f(1/C_e)$ ou $C_e/Q_e = f(C_e)$

-Les isothermes d'adsorption sont obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$

Avec Q_e : la quantité adsorbée (adsorbat) , C_e : la concentration à l'équilibre d'adsorbat

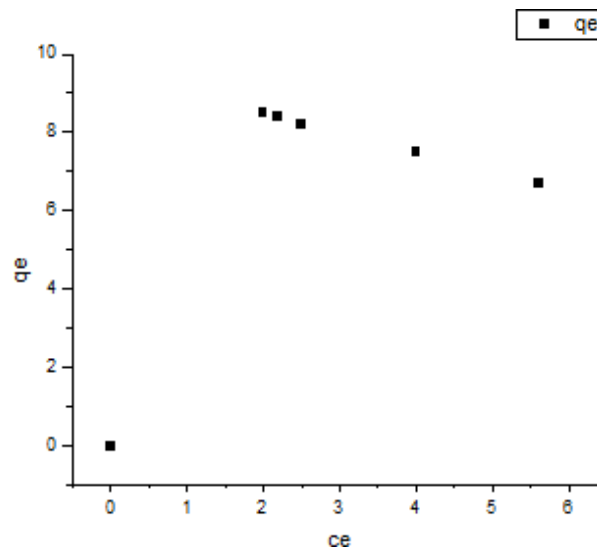


Figure IV.22: Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène

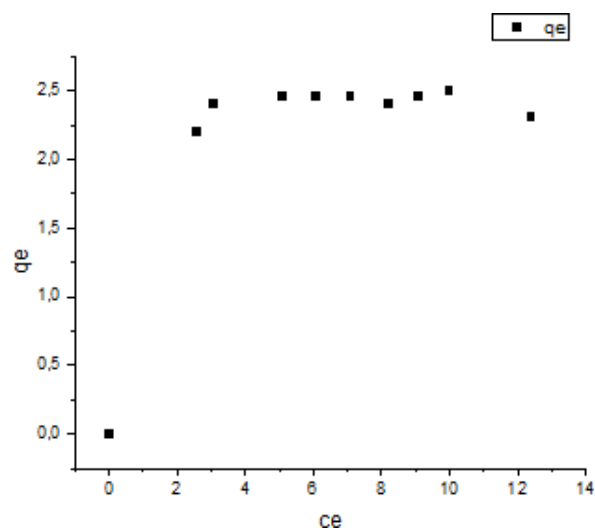


Figure IV.23: Isotherme d'adsorption du méthyle orange

➤ **Modèle de Langmuir :**

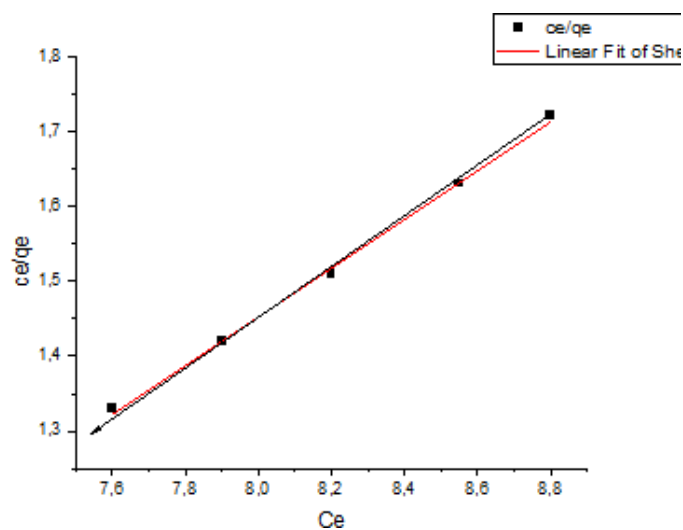


Figure IV.24: Transformées linéaire des isothermes de Langmuir de BM

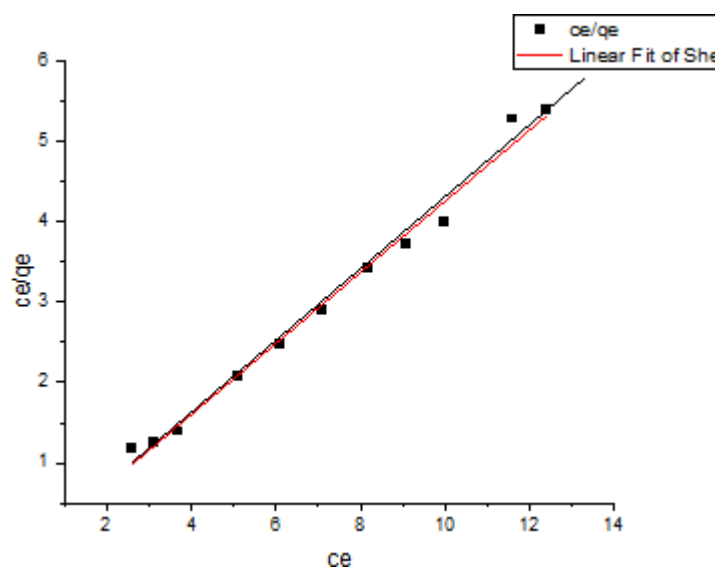


Figure IV.25 : Transformées linéaire des isothermes de Langmuir de MO

➤ -Modèle de Freundlich :

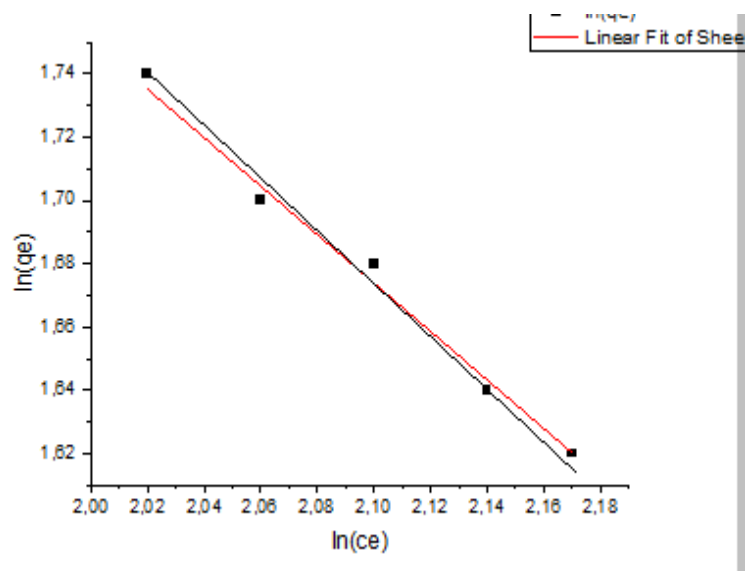


Figure IV.26: Transformées linéaire des isothermes de Freundlich de BM

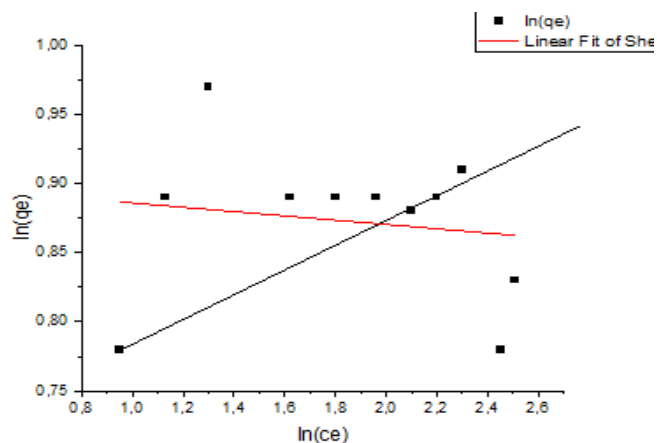


Figure IV.27 : Transformées linéaire des isothermes de Freundlich de MO

Les résultats des isothermes d'adsorption sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau VI.15 : Constantes de Freundlich et Langmuir

Adsorbant	Bleu méthylène	Méthyle orange
Isotherme de Langmuir		
K_L (L.g⁻¹)	-0.284	-2.689
q_m (mg g⁻¹)	3.086	2.267
R²	0,998	0,989
Isotherme de Freundlich		
K_F (L.g⁻¹)	26.60	2.45
N	-1.307	-66.66
R²	0.982	0.021

À partir des résultats de modélisation des isothermes présentés dans le tableau ci-dessus, En comparant les coefficients de corrélation des deux modèles, on constate que l'adsorption des deux colorants par le biomatériau est confirmée par les modèles Langmuir, et que l'adsorption se fait en monocouche et de type L (d'après les figures VI .14).

IV.7 Modélisation cinétique de l'adsorption des colorants :

Afin d'examiner la cinétique d'adsorption des deux colorants étudiés à la surface de l'adsorbant (la coquille d'oeuf), deux modèles cinétiques ont été utilisés pour tester les résultats expérimentaux en cinétique de : pseudo premier ordre et pseudo-second ordre.

➤ **Modèle du pseudo-premier ordre**

Ce modèle, connu sous le nom d'équation de "Lagergren", suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites vacants à la surface de l'adsorbant. Il est exprimé par l'équation linéaire suivante :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln (Q_e) - K_1 t$$

Où :

- Q_e et Q_t (mg/g) : sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et au temps t , respectivement.
- K_1 : est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre.

Les valeurs de K_1 et Q_e sont déterminées à partir de la ligne droite obtenue en traçant

$\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$, où la pente représente $(-K_1)$ et l'ordonnée à l'origine représente $\ln(Q_e)$.

1.2. Modèle du pseudo-second ordre

Ce modèle (développé par Ho et McKay) suppose que l'étape limitante de la vitesse est une adsorption chimique (chimisorption) impliquant un échange ou un partage d'électrons entre l'adsorbant et le polluant. Il est exprimé par l'équation linéaire suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

Où :

- K_2 : est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre.

En traçant la courbe $t / Q_t = f(t)$, on obtient une ligne droite dont la pente représente $(1/Q_e)$ et l'ordonnée à l'origine représente $(\frac{1}{K_2 Q_e^2})$

➤ -Modèle Pseudo premier ordre :

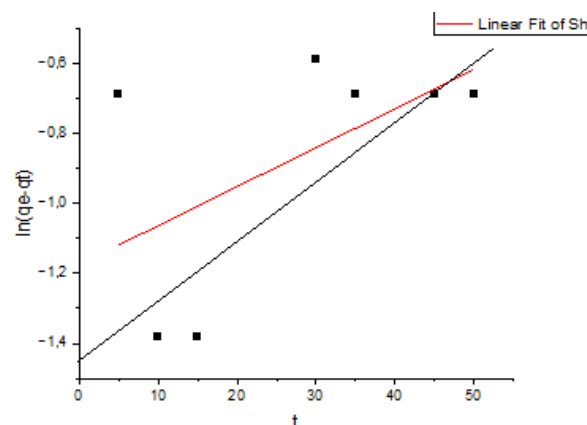


Figure IV .28 : La cinétique du Premier pseudo ordre du BM

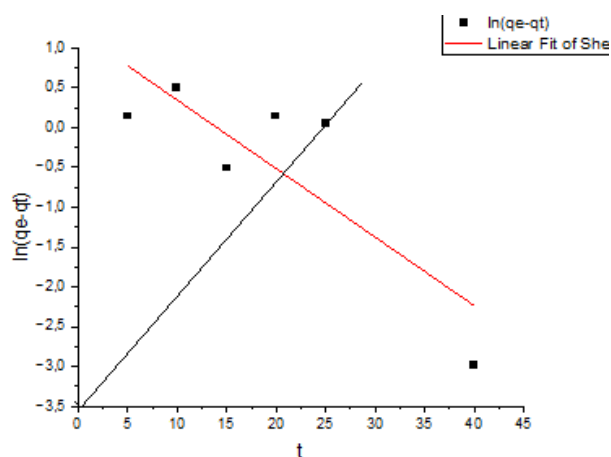


Figure IV.29: La cinétique du Premier pseudo ordre du MO

➤ -Pseudo second- ordre

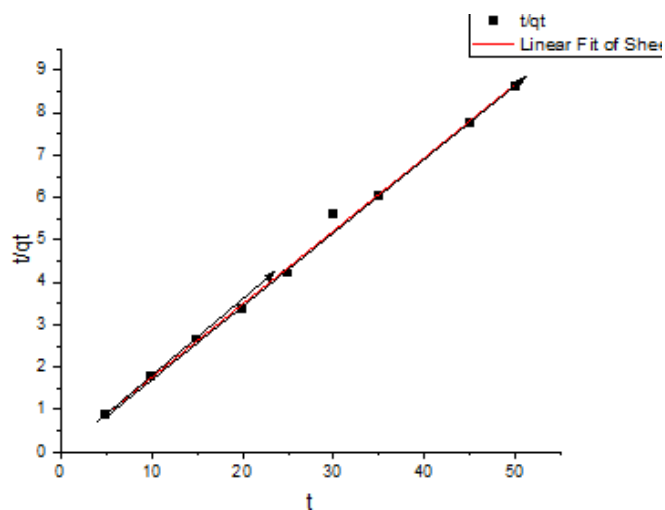


Figure IV .30 : La cinétique du second pseudo ordre du BM

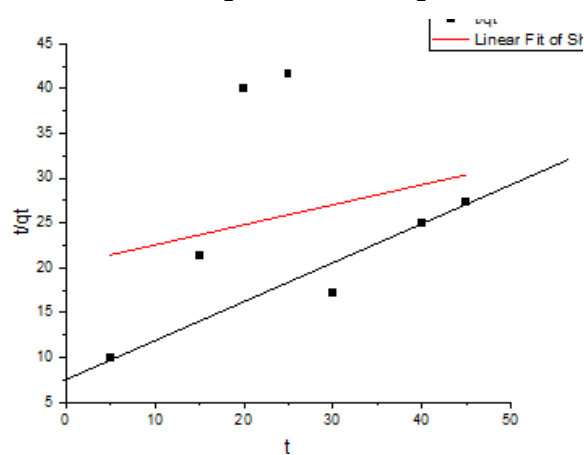


Figure IV .31 : La cinétique du second pseudo ordre du MO

Tableau IV .16 : Valeurs des paramètres cinétique du premier et second pseudo ordre.

Adsorbant	Bleu méthylène	Méthyle orange
$q_{e,exp} (mg\ g^{-1})$	5.8	1.65
Pseudo-premier ordre		
$k_1 (min^{-1})$	-0.11	0.082
$q_{e,cal} (mg\ g^{-1})$	0.31	3.326
R^2	0.312	0.687
Pseudo-second ordre		
$k_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})$	1.111	0.002
$q_{e,cal} (mg\ g^{-1})$	5.882	4.484
R^2	0,996	0,073

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

Selon les résultats de régression linéaire des deux modèles utilisés, et selon les coefficients de corrélation correspondants aux résultats expérimentaux du tableau ci-dessus, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de **pseudo-second-ordre** pour le **BM** ($R^2=0,996$) et **pseudo premier ordre** dans le cas du **MO** ($R^2=0.687$).

Références bibliographiques

Références :

- [1] Fellows, P. J. (2017). Food Processing Technology: Principles and Practice. Woodhead Publishing
- [2] . Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles of Instrumental Analysis (7th ed.). Cengage Learning

Conclusion générale

Conclusion :

Ce travail de fin d'études a permis d'évaluer l'efficacité des coquilles d'œuf en tant que bioadsorbant pour l'élimination du bleu de méthylène et du méthyle orange en milieu aqueux. Les différentes expérimentations réalisées ont montré que ce matériau naturel possède une capacité d'adsorption intéressante, avec un rendement maximal de 91% pour le bleu de méthylène et de 90% pour le méthyle orange, respectivement, ce qui en fait une alternative potentielle aux adsorbants classiques souvent plus coûteux. L'analyse de l'influence des paramètres expérimentaux a mis en évidence leur rôle déterminant dans l'optimisation du procédé d'adsorption. Les conditions optimales ont été obtenues pour un temps de contact de 20min (BM) et de 30 min (MO), une concentration de 0.019 mg/L et de 0.07 mg/L, une masse d'adsorbant de 0.03 g et de 0.025 g, ainsi que des valeurs de pH de 10 et de 2, permettant d'atteindre les meilleures performances d'élimination. L'exploitation des modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich ainsi que l'étude cinétique a permis de mieux comprendre le comportement du système étudié. Les résultats ont montré que le modèle de Langmuir décrit le mieux l'adsorption du bleu de méthylène avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.998$, tandis que pour le méthyle orange, le meilleur ajustement a été obtenu avec le modèle de Langmuir ($R^2 = 0.989$). La capacité maximale calculée par le modèle de Langmuir est de $Q_{max} = 3.086$ mg/g (BM) et de $Q_{max} = 2.267$ mg/g (MO). L'étude cinétique a révélé que le modèle de pseudo-premier ordre ou de pseudo-second ordre présente le meilleur ajustement avec $R^2 = 0.996$ pour le bleu de méthylène et $R^2 = 0.687$ pour le méthyle orange. Par ailleurs, cette étude souligne l'intérêt de la valorisation des déchets agroalimentaires dans une perspective de développement durable et d'économie circulaire. L'utilisation des coquilles d'œuf permet non seulement de réduire les coûts de traitement des eaux, mais également de limiter l'accumulation des déchets organiques en leur donnant une nouvelle valeur ajoutée. En définitive, les résultats obtenus confirment que les coquilles d'œuf constituent un bioadsorbant prometteur pour les procédés de dépollution des eaux, aussi bien pour les colorants cationiques que pour les colorants anioniques. Des travaux futurs pourraient être consacrés à l'amélioration de leurs performances par des traitements physiques ou chimiques et à l'étude de leur efficacité sur d'autres types de polluants afin d'élargir leur domaine d'application.