

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
المدرسة الوطنية العليا للعلوم البحري و تهينة الساحل

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



**MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU
DIPLOMÉ D'INGÉNIEUR D'ÉTAT EN SCIENCES DE LA MER**

OPTION : BIOTECHNOLOGIE MARINE

**OPTIMISATION PAR PLAN D'EXPERIENCE DE L'ADSORPTION D'UN
POLLUANT ORGANIQUE PAR UNE MATRICE A BASE DE COPRODUITS DE
LA MER**

Présenté par :

BOUDIA Amel et MEDJEK Melissa

Soutenu le 02/10/2021 devant :

Mme. L.AMROUCHE	Maitre-assistant A	(ENSSMAL)	Présidente
Mme. N.LAHMER	Maitre-assistant A	(ENSSMAL)	Examinatrice
Mme. N.CHEKIR	Maitre conférence A	(USTHB)	Examinatrice
Mme. N.KHELIFA	Maitre conférence B	(ENSSMAL)	Promotrice
Mme. N.SAHRAOUI	Maitre conférence A	(USTHB)	Co-promotrice

Promotion : 2020-2021

Résumé

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans le monde. Pour réduire les effets néfastes de cette contamination, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment physicochimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption.

La présente étude consiste en l'élaboration d'un nouvel adsorbant (CT) à base de coproduits Brut de crevettes (CB) moyennant certaines conditions optimales de préparation liées aux traitements chimique et thermique et l'utilisation de ces deux matrices (CB et CT) dans l'élimination de polluants organiques susceptibles d'exister dans l'eau.

Ces deux adsorbants sont caractérisés par MEB-EDX et par une méthode de détermination de pH_{pzc}. Les cinétiques et isothermes d'adsorption de deux polluants choisis ; bleu de méthylène (colorant cationique) et Rouge Congo (colorant anionique) sur les matériaux ont montré des affinités adsorbants-adsorbats. Les résultats d'adsorption des polluants montrent qu'elle décroît avec la dose d'adsorbants, qu'elle est maximale à pH acide pour le RC et à pH basique pour le BM et qu'avec la température elle croît sur le CT et décroît sur le CB.

La modélisation des cinétiques d'adsorption des polluants a montré que le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux les résultats expérimentaux. L'adsorption des colorants BM et RC sur les matériaux suit le modèle de Langmuir et pas celui de Freundlich.

L'optimisation par le plan d'expérience a permis de cibler les paramètres influençant notre adsorption : la masse de l'adsorbant, la température et le pH. Le plan d'expérience a permis de minimiser le nombre d'essais. Les résultats de cette étude montrent que CB et CT sont des bio adsorbants potentiels pour l'élimination des colorants organiques en solution aqueuse.

Mots clés : coproduits de crevettes, adsorbant, adsorption, optimisation par plan d'expérience

Abstract

Water pollution from industrial waste is a serious problem in the world. To reduce the harmful effects of this contamination, several wastewater treatment processes, including physicochemical, are implemented, in particular, the adsorption technique.

The present study consists of the development of a new adsorbent (CT) based on raw shrimp (CB) co-products with certain optimal preparation conditions linked to chemical and heat treatments and the use of these two matrices (CB and CT) in the removal of organic pollutants which may exist in the water.

These two adsorbents are characterized by MEB-EDX and by a method for determining pH_{pzc} . The adsorption kinetics and isotherms of two selected pollutants; Methylene blue (cationic dye) and Congo Red (anionic dye) on materials showed adsorbent-adsorbate affinities. The pollutant adsorption results show that it decreases with the dose of adsorbents, that it is maximum at acidic pH for the RC and at basic pH for the BM and that with temperature it increases on the TC and decreases. on the CB.

Modeling of pollutant adsorption kinetics has shown that the pseudo-second order model better describes the experimental results. The adsorption of BM and RC dyes on materials follows Langmuir's model and not Freundlich's. Optimization by the design of the experiment made it possible to target the parameters influencing our adsorption: the mass of the adsorbent, the temperature and the pH. The results of this study show that CB and CT are potential biosorbents for the removal of organic dyes in aqueous solution.

Keywords: shrimp co-products, adsorbent, adsorption, optimization by experimental design

الملخص

تلوث المياه من المخلفات الصناعية مشكلة خطيرة في العالم. للحد من الآثار الضارة لهذا التلوث ، يتم تنفيذ العديد من عمليات معالجة مياه الصرف الصحي ، بما في ذلك الفيزيائية والكيميائية ، على وجه الخصوص ، تقنية الامتزاز. تتكون الدراسة الحالية من تطوير مادة ماصة جديدة (CT) تعتمد على منتجات مشتركة من الروبيان الخام (CB) مع ظروف تحضير مثالية معينة مرتبطة بالمعاملات الكيميائية والحرارية واستخدام هاتين المصنوعتين (CB) و (CT) في إزالة الملوثات العضوية التي قد توجد في الماء. تتميز هاتان المادتان الماصتان بـ MEB-EDX وبطريقة لتحديد الأس الهيدروجيني. pH_{pzc} حركية الامتصاص ومتساويات درجة الحرارة لاثنتين من الملوثات المختارة ؛ أظهر الميثيلين الأزرق (صبغة كاتيونية) وأحمر الكونغو (صبغة أنيونية) على المواد تقاربات بين الممتازات والممتازات. تظهر نتائج امتصاص الملوثات أنه يتناقض مع جرعة الممتازات ، وأن الحد الأقصى هو عند الأس الهيدروجيني الحمضي لـ RC وعند الأس الهيدروجيني الأساسي لـ BM وأنه مع درجة الحرارة يزداد على TC وينخفض. على CB. أظهرت نمذجة حركية امتصاص الملوثات أن نموذج الترتيب الثاني الزائف يصف النتائج التجريبية بشكل أفضل. يتبع امتزاز أصباغ BM و RC على المواد نموذج Langmuir وليس نموذج Freundlich. أتاح التحسين من خلال تصميم التجربة إمكانية استهداف المعلمات التي تؤثر على الامتصاص لدينا: كتلة المادة الماصة ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة. تظهر نتائج هذه الدراسة أن CB و CT هي مواد ماصة حيوية محتملة لإزالة الأصباغ العضوية في محلول مائي.

الكلمات المفتاحية: منتجات الروبيان المشتركة ، الممتازات ، الامتصاص ، التحسين بالتصميم التجريبي

Remerciements

On tient, avant tout, à remercier Dieu qui nous a donné la force et le courage de tenir jusqu'à la fin de notre travail.

Nous adressons ensuite l'expression de notre plus profonde gratitude à madame N. KHELIFA notre promotrice Maitre de conférences pour sa grande disponibilité, son dévouement incomparable et ses encouragements, et madame N. SAHRAOUI enseignante à l'USTHB, notre co-promotrice pour ses conseils et ses orientations.

Nous remercions madame L. AMROUCHE enseignante à l'ENSSMAL d'avoir accepté d'examiner et de présider le jury. Nous exprimons aussi notre vive reconnaissance pour sa présence au laboratoire, sa gentillesse et ses conseils.

Nos remerciements s'adressent également à Mesdames N. LAHMER ET N. CHEKIR pour l'honneur qu'elles nous font de leur présence en acceptant d'examiner ce travail et de le juger.

Nous remercions madame S. AIT HAMOUDI chargée de recherche au Centre de Recherche d'Analyse Physico-chimique (CRAPC) pour son aide précieuse en nous recevant dans son laboratoire (LCPEMAE) pour l'élaboration de notre matériau.

Nous remercions également Messieurs ; SOUAMI chercheur au Centre de Recherche Nucléaire d'Algérie (CRNA) ainsi que LADJEL Farid responsable au Ministère des Ressources en Eaux et H. AKSSAS chef de département de Génie Civile à l'Université de Boumerdes de nous avoir reçu et d'avoir mis à notre disposition les moyens nécessaires de leurs établissements respectifs pour réaliser la caractérisation de nos matériaux.

Nous tenons aussi à exprimer nos sincères reconnaissances et nos vifs remerciements à Messieurs M. AIT-KACI, Y. MATOUK ainsi que Madame H. GUERROUNI ingénieurs à l'ENSSMAL pour leur aide à l'élaboration de ce travail.

En outre, on voudrait remercier les enseignants de l'Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral, qui nous ont marqué tant par leurs sérieux que par leurs compétences.

.

Dédicaces

A mes parents, qui ont toujours veillés sur mon bien-être, qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de ma vie, et sans qui rien n'aurait pu être accompli.

A ma grande sœur Yasmine et à mon petit frère Ahmed Hichem qui ont toujours su me rendre le sourire et la joie quand j'en avais le plus besoin.

A mes amis, Boukella Ouïam et Oughri Meriem Radia avec qui j'ai partagé des moments inoubliables tout au long de mon cursus universitaire et que j'estime énormément.

A ma binôme Medjek Melissa.

Amel Boudia.

Dédicaces

A ma maman et mon papa

A mon regretté grand-père

A mes frères et sœurs : Wissam, Cylia, Syphax et Eliasse

A ma copine Massilia

A ma binôme Amel

A tous ceux qui m'ont aidé et qui me sont chers

Melissa Medjek

Table des matières

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Généralités	4
I : Généralités sur la pollution des eaux, les colorants et les textiles avec leurs impacts environnementaux	4
I.1 : Pollution des eaux	4
I .1. 1 : Définition	4
I.I.2 : Type de pollutions	4
I.I.2.1 : La pollution bactériologique	4
I.I.2.2 : La pollution chimique	4
1.2.2.1 : La pollution par les déchets aquatiques	4
I.1.1 Sources de pollutions	4
I.1.1.1 Pollution domestique	4
I.1.1.2 La pollution industrielle	5
I.1.1.3 La pollution agricole	5
I.1.1.4 La pollution liée aux transports maritimes	5
I.1.2 Les conséquences de la pollution de l'eau	5
I.1.2.1 Conséquences sur le milieu aquatique	5
I.1.2.2 Conséquences sur la santé humaine et ses activités	6
I.1.3 Les solutions pour lutter contre la pollution de l'eau	6
I.2 Les colorants	8
I.2.1 Généralités sur les colorants	8
I.2.2 Classification des colorants	8
I.2.2.1 Colorants basiques ou cationiques	8
I.2.2.2 Colorants acides ou anioniques	8
I.2.2.3 Colorants à complexe métallique	8
I.2.2.4 Colorants réactifs	9
I.2.3 Toxicité des colorants	9
I.2.4 Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés	9
I.2.5 Le Bleu de Méthylène :	9
I.2.6 Le Rouge Congo :	11

II. Généralités sur l'adsorption, le charbon actif, le mode de préparation du charbon actif ainsi que le bio adsorbant	13
II.1 Généralités sur le phénomène d'adsorption	13
II.1.1 Définition de l'adsorption	13
II.1.2 Les types d'adsorption	13
II.1.2.1 L'adsorption physique ou physisorption	13
II.1.2.2 L'adsorption chimique ou chimisorption	14
II.1.3 Mécanisme d'adsorption	14
II.1.4 Paramètres influençant l'adsorption	14
II.1.4.1 Nature de l'adsorbant : surface spécifique, chimie de surface, pH_{pzc}	15
II.1.4.2 La Nature de l'adsorbat	16
II.1.4.3 pH	16
II.1.4.4 Polarité	17
II.1.4.5 Température	17
II.1.5 Domaine d'application de l'adsorption	17
II.1.6 Capacité d'adsorption	18
II.1.7 Cinétique d'adsorption	18
II.1.7.1 Cinétique d'adsorption	18
II.1.7.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption	18
II.1.7.2.1 Modèle de pseudo 1 ^{er} ordre : Modèle de Lagergren	18
II.1.7.2.2 Modèle de pseudo 2 nd ordre : Modèle de Ho et Mackay	19
II.1.7.2.3 Modèle d'Elovich	19
II.1.8 Classification et modélisation des isothermes	20
II.1.8.1 Principaux types d'isothermes	20
II.1.8.2 Modélisation des isothermes	22
II.1.8.2.1 Modèle de Freundlich	22
II.1.8.2.2 Modèle de Langmuir	23
II.2 Le charbon actif	24
II.2.1 Définition	24
II.2.2 Préparation des Charbon Actifs	24
II.2.2.1 La pyrolyse	24
II.2.2.2 L'activation	25

II.2.3	Propriétés physico-chimiques	25
II.2.3.1	Propriétés physiques	25
II.2.3.2	Propriétés chimiques	27
II.2.3.2.1	Composition globale du charbon actif	27
II.2.3.2.2	Fonctions de surface du charbon actif	27
II.2.4	Applications	28
II.3	Généralité sur les crevettes	29
II.3.1	Présentation des espèces utilisées	29
II.3.2	Position systématique des crevettes des coproduits utilisés	29
II.3.3	Données générales sur les crevettes	29
II.3.4	Les coproduits de crevette	30
III.	Généralités sur le plan d'expérience	31
III.1	Définition	31
III.2	Types des plans d'expériences	33
III.3	Intérêts des plans d'expériences	33
III.4	Principe des plans d'expériences	33
III.5	. Plan complet à trois facteurs	34
III.6	Les plans composites centrés	35
III.7	Plans composites centrés à faces centrées	36
III.8	Modélisation	36

Chapitre II : Matériels et méthodes	38
IV. Etude paramétrique et caractérisations	38
IV.1 Introduction	38
IV.2 Présentation des produits, matériels et appareillages utilisés	38
IV.3 Conception des adsorbants	38
IV.3.1 Préparation du matériau brut	38
IV.3.2 Elaboration du charbon actif	39
IV.4 Préparation des solutions de BM et RC et procédure d'adsorption	42
IV.4.1 Les Colorants étudiés	42
IV.4.2 Préparation des solutions	42
IV.4.3 Évaluation de la quantité adsorbée : La spectrophotométrie UV-Visible	43
IV.5 Principe de la loi de Beer Lambert	45
IV.6 Procédure d'adsorption	46
IV.6.1 Effet de masse	46
IV.6.2 Cinétique d'adsorption	47
IV.6.3 Effet du pH	47
IV.6.4 Isotherme d'adsorption	48
IV.6.5 Effet de la température	48
IV.7 Techniques expérimentales de caractérisation de matériau	49
IV.7.1 Taux d'humidité :	49
IV.7.2 Taux de cendre	49
IV.7.3 Taux de matière volatile	50
IV.7.4 Taux de Carbone Fixe :	50
IV.7.5 pH au point de charge nulle (pH _{pcz})	50
IV.7.6 Microcopie Electronique à Balayage (MEB-EDX)	51

V. Plan d'expérience	53
V.1 Etude paramétrique	53
V.1.1 Influence des paramètres opératoires	53
V.2 Etude par plan d'expérience	53
Chapitre III : Résultats et discussion	56
VI. Caractérisation du matériau brut et du Charbon Actif et Etude paramétrique	56
VI.1 Caractérisation des matériaux	56
VI.1.1 Taux d'humidité, de cendre, de matière volatile et de carbone fixe :	56
VI.1.2 pH au point de charge nulle (pHpzc)	57
VI.1.3 Caractérisation avec la Microscopie Electronique à Balayage (MEB-EDX)	57
VI.2 Procédure de l'adsorption	58
VI.2.1 Introduction	58
VI.2.2 Tracés des droites d'étalonnages :	59
VI.2.3 Effet de masse	60
VI.2.4 Cinétiques d'adsorption	60
VI.2.5 Isothermes d'adsorption	61
VI.2.6 Effet de pH	63
VI.2.7 Effet de la température :	63
VI.2.8 Modélisation des données d'adsorption	64
VI.2.8.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption	64
VI.2.8.2 Modélisation des isothermes d'adsorption	66
VI.3 Etude par plan d'expérience	68
VI.3.1 Résultats de l'analyse par logiciel STATGRAPHICS :	68
VI.3.2 Analyse de la variance :	68
VI.3.3 Coefficient de détermination du modèle R^2 :	70
VI.3.4 Détermination des coefficients du modèle	71
VI.3.5 Les surfaces de réponse	72
Conclusion	75

Liste des figures

Figure I.1: Structure du bleu de méthylène.....	10
Figure I.2: Structure du Rouge de Congo.....	11
Figure I.3: Gamme de PH du Rouge Congo.....	12
Figure II.1: Groupe principaux de la classification de Giles pour les isothermes d'adsorption	21
Figure II.2: Représentation de la répartition des feuillets de graphène sur le charbon actif ...	26
Figure II.3: Structure schématique des pores d'un charbon actif	26
Figure III.1: Présentation du domaine de variation d'un facteur.....	32
Figure III.2: Présentation de l'espace expérimental	32
Figure III.3: Présentation d'un point expérimental dans l'espace expérimental.....	32
Figure III.4: Représentation du plan d'expériences	34
Figure IV.1: Les coproduits de crevettes séchées à l'étuve	39
Figure IV.2: Les coproduits de crevettes avant et après broyage	39
Figure IV.3: Four tubulaire avec jet d'azote.....	40
Figure IV.4: Dispositif pour l'activation à l'acide chlorhydrique.....	40
Figure IV.5: Dispositif de lavage des matériaux.....	40
Figure IV.6: Diagramme schématique du processus de production de l'adsorbant CT	41
Figure IV.7: Solution du Bleu de Méthylène (BM) et du Rouge Congo (RC).....	43
Figure IV.8: Les solutions étudiées du Rouge Congo (RC) et du Bleu de Méthylène (BM) ..	43
Figure IV.9: Spectrophotomètre d'adsorption à UV-Visible (UV-1800).....	44
Figure IV.10: Spectre d'adsorption de la solution du Bleu de Méthylène (BM).....	44
Figure IV.11: Spectre d'adsorption de la solution du Rouge Congo (RC).....	44
Figure IV.12: Spectre de la solution du Rouge Congo tamponné (RCT)	45
Figure IV.13: Agitateur muni d'un bain thermostaté	46
Figure IV.14: Les suspensions : colorant en solution + une masse d'adsorbant	47
Figure IV.15: Solutions préparées pour la variation du pH.....	48
Figure IV.16: Solution d'acide chlorhydrique (HCl) et solution de soude (NaOH).....	48
Figure IV.17: Solutions préparées pour la détermination du pH _{pcz}	51
Figure IV.18: Appareil MEB / EDX	52
Figure VI.1: Détermination du point de charge nul des matériaux.....	57
Figure VI.2: Images MEB et spectres EDX des matériaux	58
Figure VI.3: Droites d'étalonnages des solutions étudiées	59

Figure VI.4: A : Effet de la masse des matériaux sur l'adsorption du RC et BM ; B : Pourcentage d'élimination des polluants	60
Figure VI.5: Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène et du Rouge Congo sur les deux matériaux étudiés.....	61
Figure VI.6: Isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène et du Rouge Congo sur les deux matériaux étudiés.....	62
Figure VI.7: Effet de pH sur la capacité d'adsorption des colorants par CB et CT.....	63
Figure VI.8: Effet de la température sur l'adsorption du BM et du RC par les matériaux	64
Figure VI.9: Courbes des modèles Pseudo-premier ordre/Pseudo-second ordre/ Elovich des cinétiques d'adsorption.....	65
Figure VI.11: Courbes du modèle Langmuir et du modèle de Freundlich.....	66
Figure VI.12: Diagramme de Pareto	69
Figure VI.13: Les effets simples des paramètres (ph, Masse, Température)	69
Figure VI.14: Courbe d'interaction pour la quantité adsorbée	70
Figure VI.15: Surface de réponse correspondant au couple Masse - température.....	72
Figure VI.16: Surface de réponse correspondant au couple pH - température.....	72
Figure VI.17: Surface de réponse correspondant au couple pH - Masse	73

Liste des tableaux

Tableau IV.1: Présentation des produits, matériels et appareillages utilisés	38
Tableau IV.2: Caractéristiques des colorants	42
Tableau V.1 : Facteurs et niveaux du plan d'expérience	53
Tableau V.2 : Domaine de variation des paramètres	54
Tableau VI.1: Caractéristiques physico-chimiques	56
Tableau VI.2: Paramètres du modèle pseudo-premier ordre/ pseudo second-ordre /Elovich des cinétiques d'adsorption.....	65

Nomenclature

BM : Bleu de méthylène.

RC : Rouge Congo

RCT : Rouge Congo Tamponné

CB : Coproduits Brute

CT : Carapaces traitées

CTA : Carapaces traitées acidifiées

CA : Charbon Actif

CMA : Concentrations Maximales Admissibles

CRNA : Centre de Recherche Nucléaire d'Alger

ENSSMAL : Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du littoral

UE : l'Union Européenne

OMS : l'Organisation Mondiale de la Santé.

LCPMAE : Laboratoire Chimie Physique des Matériaux appliqués à l'Environnement

H₃PO₄ : Acide phosphorique

HCl : Chlorure d'Hydrogène (acide chlorhydrique)

HNO₃ : Acide nitrique

H₂SO₄ : Acide sulfurique

AgNO₃ : Nitrate d'argent

KOH : Hydroxyde de potassium

NaOH : Hydroxyde de Sodium

ZnCl₂ : Chlorure de Zinc

MEB : Microscopie à balayage Electronique

FTIR : Infrarouge à transformation de Fourier

DRX : Diffraction par Rayons X

EDX : Dispersion d'Énergie des rayons X

m³ : Mètre Cube

nm : Nanomètre

KJ: kilo joule

ΔH : La variation d'enthalpie

Kcal : kilocalorie

Mole : Unité SI de mesure de quantité de matière

pH : Potentiel d'Hydrogène.

pH_{pcn}: Potentiel d'Hydrogène d'un Point de charge zéro.

P Ka : Constante d'équilibre caractérise l'état d'équilibre

UV : Ultra-violet.

Introduction

Introduction

En l'espace d'un siècle, la consommation mondiale en eau a considérablement augmenté ; estimée à 4milliards de m^3 en 1900, elle s'élevait à 7000milliards de m^3 en 2001.

En Algérie les ressources en eau sont limitées, vulnérables et inégalement réparties. Les potentialités hydriques naturelles du pays sont globalement estimées à 18 milliards de m^3 /an [1].

Les industries consomment 32 % du volume total prélevé sur la ressource en eau et sont responsables de la moitié des rejets ponctuels de pollution organique dans le milieu naturel, auxquels s'ajoutent les pollutions du secteur agricole et des rejets urbains [2]. L'Algérie par la force de la nature et de l'être humain, se trouve aujourd'hui confronté, à un problème de disponibilité en quantité et en qualité suffisante. Il est particulièrement important de noter ici que, la Banque Mondiale classe l'Algérie dans la catégorie des pays « les plus pauvres en matière de potentialités hydriques » [1].

Depuis quelques années, des efforts relativement soutenus sont réalisés : développement de procédés moins consommateurs d'eau [3], recyclage de l'eau [4], par les procédés existant, modernisation des systèmes d'exploitation [5]. À l'heure actuelle, on constate malheureusement que seul un faible pourcentage des eaux polluées est acheminé vers une station d'épuration, le reste évacué tel quel vers le milieu naturel. C'est pourquoi, la pollution des eaux est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. La prévention est donc d'une grande importance et repose sur les trois aspects suivants :

- L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes ;
- L'aspect sanitaire qui comporte en particulier le contrôle technique des installations ;
- L'aspect scientifique et technologique qui correspond à l'amélioration des procédés de dépollution.

La décontamination des eaux polluées peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie telles que l'échange d'ions, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, la précipitation les procédés membranaires, ... etc. Néanmoins, le prix de la plupart de ces techniques ainsi que leur faible rendement d'élimination ont poussé les chercheurs à trouver les procédés les plus adéquats à la pollution d'eau.

L'adsorption avec les charbons actifs commerciaux est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux polluées. Cependant, les adsorbants sont relativement coûteux et par conséquent, peu accessibles à grande échelle.

Les scientifiques de différents horizons se sont attelés à chercher de nouvelles matrices d'origine naturelle économiques et efficaces pour le traitement par adsorption des eaux contaminées.

Parmi ces supports naturels ; l'argile [6], les minéraux [7], les déchets agricoles [8], sont largement utilisés, ainsi pour notre étude nous avons choisi d'utiliser les déchets de crevettes (coproduits des entreprises de transformation (étêtage, décorticage, cuissons...)), la partie rejetée représente près de 40% du poids de la crevette entière [9].

Même si ces déchets renferment plusieurs substances (des protéines, des lipides, de la chitine, de l'astaxanthine [10-11], des micronutriments tels que les vitamines A et D, le calcium, le magnésium et le phosphore [10-11]) méritant d'être valorisées, la transformation des crevettes génèrent des quantités considérables de déchets dont le devenir est problématique. En effet la majeure partie est rejetée, soit directement dans l'environnement, ce qui présente des risques pour la santé de la population ; soit par incinération sans récupération de chaleur [12].

Cette étude est une contribution par voie de valorisation biotechnologique des déchets de crevettes pour l'élaboration d'un charbon actif sous certaines conditions optimales de préparation liées à l'activation chimique et thermique en vue de l'appliqué ainsi que le matériau brut à l'élimination de colorants acide (Rouge Congo) et basique (Bleu de méthylène) par le procédé d'adsorption.

Cette étude comporte trois grandes parties :

Chapitre 1 : Généralités ; ce chapitre est divisé en trois parties :

- Généralités sur la pollution des eaux et les colorants ;
- Généralités sur l'adsorption et les adsorbants ;
- Généralités sur le plan d'expérience.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Nous terminerons notre travail par une **conclusion générale** qui résumera les principaux résultats obtenus lors de cette étude ainsi que quelques perspectives envisagées.

Chapitre I :

Généralités

Chapitre I : Généralités

I : Généralités sur la pollution des eaux, les colorants et les textiles avec leurs impacts environnementaux

I.1 : Pollution des eaux

I.1.1 : Définition

Les pollutions de l'eau peuvent se présenter sous différentes formes [13] notamment : chimiques ; bactériologiques, thermique, et les eaux ou masses d'eau concernées peuvent être : douces, saumâtres ou salées, souterraines ou de surface. Il peut même s'agir de la pluie ou des rosées, de neige ou des glaces polaires.

La pollution de l'eau peut aussi concerner des interfaces, dont les estuaires, les zones humides et en particulier leurs sédiments qui peuvent absorber puis relâcher certains polluants. Les sédiments peuvent être fortement pollués et conserver les traces de pollutions anciennes (on y trouve parfois aussi de nombreux plombs de chasse et de pêche là où ces activités sont pratiquées).

I.1.2 : Type de pollutions

I.1.2.1 : La pollution bactériologique

Il s'agit de bactéries qui proviennent principalement des rejets d'eaux usées (non traitées) contenant de la matière fécale et des déchets organiques.

I.1.2.2 : La pollution chimique

Provient généralement des rejets d'eaux usées contenant des produits d'entretien, des hydrocarbures, des colorants, des métaux lourds [14]...etc.

1.2.2.1 : La pollution par les déchets aquatiques

Elle est définie comme « Tout matériau ou objet fabriqué utilisé au profit de l'humanité qui est directement ou indirectement jeté ou abandonné dans les milieux aquatiques » [15]

I.1.1 Sources de pollutions

I.1.1.1 Pollution domestique

Elle est généralement liée aux rejets d'eaux usées issues de déchets organiques [16] (détergents lessives, champoing, etc...) engendrant une pollution chimique, ou, de la matière fécale engendrant une pollution bactériologique de l'eau.

I.1.1.2 La pollution industrielle

L'industrie génère des pollutions différentes selon le secteur d'activité [17]. Les usines de papier, par exemple, utilisent de grands volumes de produits chimiques dans leurs processus de fabrication. Malgré les réglementations imposant le traitement de leurs eaux usées, certaines substances restent difficiles à éliminer et se retrouvent dans l'environnement.

Les activités agroalimentaires (conserveries, coopératives...) traitent de gros volumes de matière organique, qui vient enrichir le milieu en nutriments et contribue au phénomène d'eutrophisation.

I.1.1.3 La pollution agricole

Les pesticides et les engrais engendrent une pollution chimique. L'utilisation massive d'engrais d'origine naturelle, tel que le fumier, peut constituer une source de pollution bactériologique. Ces substances, par le biais du cycle de l'eau, s'infiltrent ou ruissellent polluant les milieux aquatiques [18].

I.1.1.4 La pollution liée aux transports maritimes

Le transport maritime peut être à l'origine de pollutions chimiques. Elles sont souvent causées par des rejets d'hydrocarbures, volontaires ou non, directement dans l'océan. Les marées noires en sont l'exemple le plus frappant [19].

I.1.2 Les conséquences de la pollution de l'eau

I.1.2.1 Conséquences sur le milieu aquatique

La qualité de l'eau a un impact direct sur l'état des milieux aquatiques, tant sur la faune que sur la flore. Le bon fonctionnement des écosystèmes dépend de la qualité de l'eau dans laquelle ils se trouvent, l'équilibre des milieux aquatiques étant très fragile.

La présence d'engrais et de fertilisants (d'origine agricole) dans l'Océan a sur certaines plantes aquatiques le même effet que sur les plantes terrestres. C'est ce qui se passe en Bretagne avec la prolifération des algues vertes qui envahissent les plages. Ce phénomène est également appelé marée verte.

L'utilisation massive d'hormones de synthèse tant dans l'agriculture (élevages) que dans la vie quotidienne (médicaments) a pour effet la féminisation de certaines espèces aquatiques (poissons, reptiles...).

I.1.2.2 Conséquences sur la santé humaine et ses activités

La qualité de l'eau a un impact sur l'homme, sa santé et ses activités. Les pollutions bactériologiques peuvent être à l'origine de maladies (otites, gastroentérites, éruptions cutanées...) chez les baigneurs et pratiquants d'activités nautiques. Ces pollutions sont détectées par l'analyse de deux bactéries intestinales : Escherichia coli et entérocoques. Les risques sanitaires liés aux pollutions chimiques sont moins bien connus et donc plus difficile à détecter.

I.1.3 Les solutions pour lutter contre la pollution de l'eau

Les services publics ont mis en place plusieurs normes afin de lutter contre la pollution de l'eau [20].

✚ Contre la pollution domestique

Afin d'éviter que des résidus d'eaux usées finissent dans nos cours d'eau, plusieurs types d'actions sont mis en œuvre dans les stations d'épuration :

- La remise en conformité des installations (reconstruire ou moderniser)
- Le perfectionnement des méthodes de traitement de l'eau

✚ Contre la pollution industrielle

Des normes existent au niveau national, pénalisant les exploitants rejetant directement leurs eaux usées dans les lacs ou les cours d'eau. De plus, depuis 2006 ils doivent déclarer leurs démarches dans un registre européen. Aux normes nationales peuvent s'ajouter des réglementations et des inspections au niveau local.

✚ Contre la pollution agricole

Afin d'éviter l'infiltration des substances chimiques présentes dans les pesticides et les engrais, les agriculteurs ont pour obligation de végétaliser les parcelles proches des cours d'eau. Cette pratique permet de créer un filtre végétal naturel, diminuant l'arrivée de polluants dans les cours d'eau.

✚ A l'échelle individuelle

Il est également possible de limiter la pollution de l'eau à l'échelle individuelle. Lorsque l'on possède une fosse septique. Il est important qu'elle soit bien entretenue afin d'éviter les infiltrations des eaux usées dans le sol. La pollution par les produits d'entretien peut également

être atténuée. En effet, utiliser des produits ménagers, des cosmétiques d'origine naturelle et plus respectueux de l'environnement permet de diminuer l'impact environnemental.

I.2 Les colorants

I.2.1 Généralités sur les colorants

Un colorant est un composé chimique coloré, naturel ou synthétiques, en général organique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel il est appliqué dans certaines conditions. Il possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. L'élaboration des textiles chimiques a poussé à la naissance de l'industrie des colorants synthétiques. Ces derniers, doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie du textile. Exclusivement composés de produits organiques (aromatiques) ces colorants sont peu disposés à la biodégradation [21] et très difficile à traiter.

Le rejet des eaux résiduelles des industries dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.2.2 Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats.

I.2.2.1 Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino $-NH_2$ ou imino $=NH$, salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné à cette classe.

I.2.2.2 Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonâtes $NaSO_3^-$ ou carboxylates $NaCOO^-$. Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant.

I.2.2.3 Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés mordants. Un mordant est

donc un produit chimique avec lequel est traitée avant teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre. Ceci permet de teindre directement le coton et les autres fibres en solution aqueuse à une température d'environ 100°C.

I.2.2.4 Colorants réactifs

Les colorants réactifs permettent d'établir des liaisons covalentes entre eux et les fibres. Les molécules de ces composés comportent des atomes labiles dont le départ permet la réalisation de liaisons covalentes avec les groupes appartenant aux fibres.

I.2.3 Toxicité des colorants

La plupart des colorants exceptés ceux à groupement amine libre [22] ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale et à long terme, en effet, l'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a provoqué l'augmentation du nombre de cancers de la vessie [23]. D'autre part, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [24], que les colorants basiques sont plus toxiques pour les algues [25-26] et que, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [27].

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Des travaux de recherche ayant pour objet l'étude des dangers des colorants ont montré qu'ils présentent des dangers à court et à long terme.

I.2.4 Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés

Notons que plus de 60% de la production mondiale en colorant est utilisé par l'industrie textile et plus de la moitié de cette quantité est déversée dans les eaux réceptrices plus ou moins sans traitement, [28]. Plus de 53% de colorants azoïques utilisés sont identifiés comme étant des composés stables, non biodégradables [29]. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de deux colorants commerciaux appartenant à des familles différentes, largement utilisés dans l'industrie de textile et de la tannerie.

I.2.5 Le Bleu de Méthylène :

Le bleu de méthylène, (ou chlorure de méthylthioninium), est un dérivé de la phénothiazine à la fois médicament et colorant dont l'action repose sur les propriétés redox. Il a été préparé pour

la première fois par Heinrich Caro en 18765. C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau. À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé ; on le trouve commercialement également sous forme d'un sel double avec le chlorure de zinc, de couleur brune. Sa structure est montrée dans la (**Figure I.1**).

En tant que médicament, il est inscrit sur la liste modèle6 de l'OMS des médicaments essentiels comme antidote pour traiter la méthémoglobinémie lorsque le taux de méthémoglobine dépasse 30 % ou lorsque les symptômes persistent malgré une oxygénothérapie. Les effets indésirables les plus courants sont les céphalées, les vomissements, la confusion, la dyspnée et l'hypertension artérielle. On peut observer plus rarement un syndrome sérotoninergique, une hémolyse ou une allergie.

En tant que colorant, il présente de nombreux usages, notamment du fait que sa couleur dépend de son état redox : il est incolore à l'état réduit, mais est bleu à l'état oxydé. C'est un bon accepteur d'hydrogène capable d'oxyder les alcools en aldéhydes en présence de platine. Il permet de colorer les tissus vivants, et est également utilisé en biochimie pour colorer les acides nucléiques bien qu'il soit moins spécifique que le bromure d'éthidium car il ne s'intercale pas dans les poly nucléotides ; ce qui le rend aussi moins toxique que ce dernier.

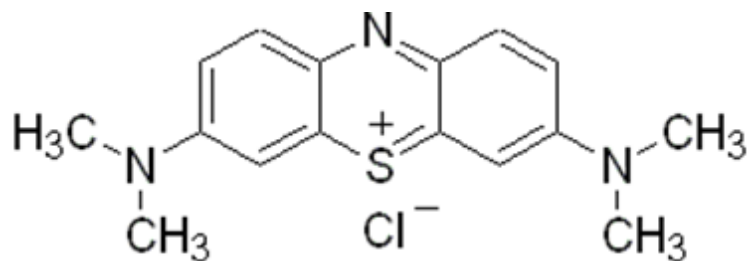


Figure 0.1: Structure du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore.
- Il est employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu. Il tache la peau durant plusieurs semaines. Il est donc utilisé comme encre alimentaire pour les viandes, par tampon ;
 - Il permet de calculer le taux de dureté de l'eau (en °Th : taux hydrotimétrique) ; en géotechnique, il est utilisé dans l'essai au bleu de méthylène : il permet de déterminer l'argilosité d'un sol en mesurant la capacité de ce dernier à l'adsorber ; en médecine,

il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure (par exemple des trompes utérines lors d'une hystérosalpingographie). Il est aussi utilisé lors de chimiothérapie anti-cancéreuse comme antidote à l'ifosfamide afin de prévenir les crises de convulsions liées à la neuro-toxicité du produit ; le bleu de méthylène est utilisé en quantité importante pour lutter contre la méthémoglobine ; si ingéré, il peut colorer l'urine⁹ et les selles ;

- Il peut être utilisé dans le cas d'un chien atteint de méthémoglobinémie héréditaire causée par un déficit en cytochrome b5 réductase [30], le traitement du paludisme [31], le traitement des patients hospitalisés COVID-19 [32], ou encore pour le traitement des douleurs rebelles associées à la mucite buccale [33] ;
- Il est aussi associé à un laser spécifique dans des traitements dentaires pour soigner et éliminer des poches parodontales ;
- Il est plus rarement utilisé en tant que colorant pour la fabrication d'encre dans certaines activités artistiques (dessin, peinture, graffiti).

I.2.6 Le Rouge Congo :

Le Rouge Congo est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène (**Figure I.2**). Ce colorant a reçu son nom en hommage à l'exploration du fleuve Congo par Stanley l'année de sa découverte.

Le rouge Congo est à la fois un colorant organique – qui n'est plus beaucoup utilisé, en raison de sa toxicité – et un indicateur de pH (**Figure I.3**) Il est aussi utilisé comme colorant histologique pour le diagnostic de certitude de l'amyloïdose hépatique. Il est utilisé couramment en microscopie mycologique.

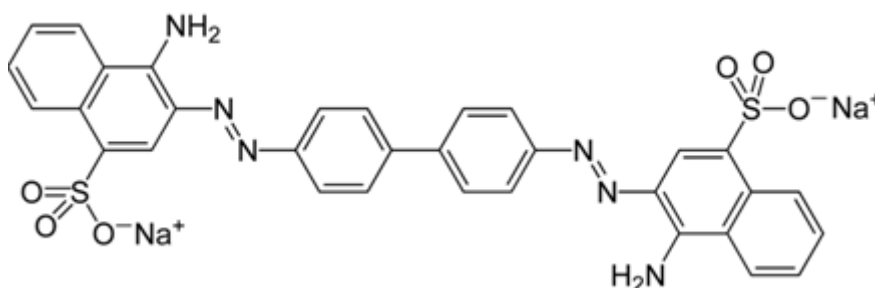


Figure 0.2: Structure du Rouge de Congo

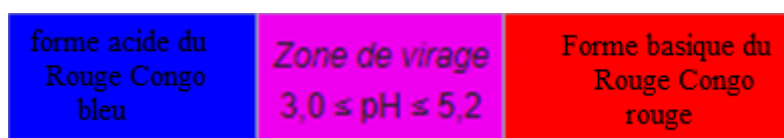


Figure 0.3: Gamme de PH du Rouge Congo

II. Généralités sur l'adsorption, le charbon actif, le mode de préparation du charbon actif ainsi que le bio adsorbant

II.1 Généralités sur le phénomène d'adsorption

II.1.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui permet de séparer des polluants solubles des effluents par accumulation à l'interface entre deux phases (liquide-solide, liquide-liquide, gaz-liquide, gaz-solide, solide-solide). La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura adsorption.

L'adsorption est largement utilisée pour la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés comme par exemple, le domaine environnemental et pharmaceutique [34].

La séparation par adsorption sur des supports solides est possible grâce à des interactions qui peuvent être parfois spécifiques entre la surface des adsorbants et les molécules adsorbées. De nombreux types de matériaux actifs peuvent être envisagés dans des applications industrielles variées [35]. Ce phénomène ne doit pas être confondu avec l'absorption dans lequel un fluide ou le composant d'une solution solide est absorbé dans le volume d'une autre phase liquide ou d'un solide. L'adsorption s'effectue à l'intérieur de grains d'adsorbant, sur la surface développée par les pores afin d'obtenir une grande quantité fixée dans un minimum de volume.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

II.1.2 Les types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant ; on distingue deux types de mécanismes différents : physique et chimique.

II.1.2.1 L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuée à des forces non spécifiques (interactions liées aux forces de Van Der Waals) ou électrostatiques (entre dipôles permanents ou induits et des liaisons hydrogènes) entre les substances en solution et la surface du solide.

II.1.2.2 L'adsorption chimique ou chimisorption

Elle met en jeu des énergies de liaison importantes, du type liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et entraîne une modification des molécules adsorbées (échange de matière). Comme elle nécessite la formation d'interactions de forte énergie et à courte distance, la chimisorption engendre la formation d'une couche monomoléculaire.

En comparaison, la physisorption est plus rapide et partiellement réversible, mais la différenciation entre ces deux types de mécanismes dans une réaction est difficile avec des énergies mises en jeu qui peuvent être très proches.

II.1.3 Mécanisme d'adsorption

La réaction d'adsorption d'un soluté peut être réalisée en plusieurs étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans certaines conditions. Supposons que l'adsorption soit effectuée sur un adsorbant poreux, l'adsorption du soluté dans ce cas s'effectue en quatre étapes principales :

- Diffusion moléculaire : le transport du soluté jusqu'au voisinage de la surface externe de l'adsorbant.
- Diffusion extragranulaire : le transfert de la matière à travers le film liquide vers la surface des grains.
- Transfert intragranulaire : le transfert du soluté dans la structure poreuse de la surface des grains vers les sites actifs.
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II.1.4 Paramètres influençant l'adsorption

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur le phénomène d'adsorption tels que :

- La température qui définit la nature de l'adsorption.
- La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

- La taille des molécules de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions

Pour les colorants ; leur adsorption est aussi influencée par ses caractéristiques (solubilité, structure, masse moléculaire, pKa, charge, polarité) ainsi que les conditions expérimentales du système analytique utilisé. Les colorants synthétiques sont classés en trois grandes catégories : les colorants anioniques (acides, réactifs, dispersé), les colorants cationiques (ou basiques), et les colorants non-ioniques (hydrocarbures insaturés et suffisamment conjugués pour avoir une couleur). Chaque colorant possède une structure chimique particulière, et donc, il peut interagir différemment avec le matériau. Par exemple, les colorants acides contiennent en général, des groupements ionisables de type sulfonate, carboxylate ou sulfate pour favoriser leur solubilisation dans l'eau. Ces groupes sont également fortement influencés par le pH.

II.1.4.1 Nature de l'adsorbant : surface spécifique, chimie de surface, pH_{pzc}

Le taux d'adsorption dépend de la surface accessible du matériau qui est parfois difficile à estimer ; la quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant accessible à l'adsorbat qui est souvent différente de la surface spécifique totale du matériau, elle n'est donc souvent pas proportionnelle à la surface spécifique du solide.

Une surface solide peut être représentée comme une fluctuation d'énergie potentielle qui peut être uniforme ou non uniforme, ainsi on distingue deux genres d'adsorption : la localisée et la non localisée.

- Dans l'adsorption localisée, la fluctuation d'énergie est homogène entre les sites, et si tous les sites ont la même énergie alors la surface est uniforme.
- Si, au contraire, les fluctuations d'énergie sont irrégulières, et si les sites ont des énergies différentes, alors la surface est non uniforme. Une fois le polluant adsorbé à la surface d'un site, il peut migrer de site en site s'il acquiert suffisamment d'énergie cinétique pour vaincre la barrière énergétique entre sites.
- Si l'énergie cinétique est inférieure à la barrière énergétique, l'adsorption est localisée. L'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat. Un des effets

de l'activation chimique est l'élargissement des pores afin de faciliter l'accès de l'adsorbat. Il faut souligner que la chimie de surface du matériau conditionne l'adsorption, on peut citer le pH_{pzc} (pH de point de charge nulle) et les groupements fonctionnels de surface.

II.1.4.2 La Nature de l'adsorbat

La Règle de LUNDELIUS indique que : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par exemple, les acides gras inférieurs (de 1C à 4C) sont de mieux en mieux adsorbés à partir de leurs solutions aqueuses, et de moins en moins bien à partir de leurs solutions toluéniques quand le nombre de C augmente. Pour adsorber, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant, considération d'où découlera la théorie solvophobic

La Règle de TRAUBE indique que : « L'adsorption à partir des solutions aqueuses croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues (des acides : formique, acétique, propénoïque, butyrique) ». Ceci est dû à la dimension des molécules, et au « poids » du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne. La longueur de chaîne est plus importante que la forme de celle-ci. A titre d'exemple, pour des solutions aqueuses d'acides gras l'adsorption sur du carbone poreux croît avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Cette règle de TRAUBE a été énoncée et complétée par FREUNDLICH, énonce en écrivant que l'adsorption de substances organiques, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

II.1.4.3 pH

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des (H^+) favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH^- élevés) la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de charge nulle).

En effet le pH_{pzc} représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe :

$pH_{solution} < pH_{pzc}$: La charge de surface nette est positive,

$pH_{solution} > pH_{pzc}$: La charge de surface nette est négative.

II.1.4.4 Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'objet le plus polaire parmi le solvant et l'adsorbant. L'alumine est un adsorbant polaire, et le graphite un non-polaire.

II.1.4.5 Température

- L'adsorption physique est généralement exothermique, si bien que les résultats sont meilleurs à froid. Les enthalpies (ΔH) sont du même ordre que pour la condensation ou la cristallisation (99kcal/mole). La vitesse d'adsorption est une fonction de type d'Arrhenius de la température.
- La chimisorption par contre est endothermique. On cite cependant une application curieuse et intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence de détergents. A basse température les colorants sont agglomérés en dimères et polymères, empilements de molécules où alternent les extrémités polaires et apolaires. Ces agglomérats se rompent à température plus élevée, du fait de l'agitation thermique. Les molécules peuvent alors présenter leur extrémité apolaire et se faire adsorber, d'autant mieux que leur dimension plus réduite leur permet de pénétrer dans des micropores.

Pour les détergents, l'inverse se produit : à basse température ils sont sous forme de molécules adsorbables, mais à température plus élevée ils tendent à former des micelles, trop grosses pour être adsorbées et qui traversent la colonne de charbon actif. En choisissant une température appropriée, on peut donc obtenir la sélectivité souhaitée.

II.1.5 Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants :

- Séchage ;
- Traitement des huiles ;
- Traitement des gaz ;
- Industrie textile ;
- Décoloration et traitement des eaux.

II.1.6 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules ou le constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante

$$Q_{mg/g} = V * \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \quad (\text{II.1})$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg. g⁻¹).

C₀ : Concentration initiale du substrat (mg. L⁻¹) à t = 0.

C_e : Concentration du substrat (mg. L⁻¹) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g)

II.1.7 Cinétique d'adsorption

II.1.7.1 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques [36], on distingue parmi les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides les modèles de pseudo premier [37] et de pseudo second ordre [38], et le modèle de la diffusion intra particulaire (Weber et Morris) [39].

II.1.7.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption

II.1.7.2.1 Modèle de pseudo 1^{er} ordre : Modèle de Lagergren

Ce modèle proposé par Lagergren (1898) ; est basé sur une relation proportionnelle entre la vitesse d'adsorption et la différence entre la quantité d'adsorption à l'équilibre et la quantité d'adsorption à l'instant t.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{II.2})$$

Où :

K_1 : Constante cinétique de pseudo premier ordre (min)

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant (mg/g)

K_1 : Constante cinétique de pseudo premier ordre (min)

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant (mg/g d'adsorbant)

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

t : temps de réaction (min)

Ce modèle décrit les phénomènes ayant lieu des les1ères minutes du processus d'adsorption. L'adsorption est réversible [40].

L'expression de l'équation ci-dessus peut être écrite sous une forme linéaire selon l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{(Q_e - Q_t)}{Q_e} \right) = K_1 t \quad (\text{II.3})$$

II.1.7.2.2 Modèle de pseudo 2nd ordre : Modèle de Ho et Mackay

Ce modèle prend en compte à la fois le cas de fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible, et, suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. Il est applicable à un intervalle de temps plus large.

II.1.7.2.3 Modèle d'Elovich

L'équation définissant le modèle d'Elovich [41] diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption. Elle est basée sur un principe cinétique supposant que le nombre de sites d'adsorption augmente de façon exponentielle avec la sorption, ce qui implique une adsorption en multicouche. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = K_E C_e e^{\frac{-Q_e}{q_m}} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

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

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

Q_m : capacité maximale d'adsorption d'Elovich (mg/g),

K_E : constante d'équilibre de l'isotherme d'Elovich (L/mg).

La relation d'Elovich peut être linéarisée comme suit :

$$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \ln K_E q_e^2 - \frac{q_e}{q_m^2} \quad (\text{II.5})$$

La capacité maximale d'adsorption d'Elovich ainsi que la constante d'équilibre peuvent être calculé à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine en traçant $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de Q_e .

II.1.8 Classification et modélisation des isothermes

II.1.8.1 Principaux types d'isothermes

Comme nous venons de le voir, les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations de la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre avec l'adsorbat.

$$\frac{n_A}{m_s} = f(C_A) \quad (\text{II.6})$$

La forme de ces isothermes peut suggérer le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les isothermes ont été classées en quatre types par Giles [42] : type-C, type-L, type-H et type-S (Figure II.1). Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents [43].

Isotherme de type «C »

L'isotherme de type-C (partition constante), correspond à une isotherme linéaire, ce qui veut dire que le nombre de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption, ce type décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration, ce rapport est appelé « coefficient de distribution (K_{id}) ou de partage (K_p) » (L/kg).

L'isotherme «C » est souvent utilisée comme une approximation de la réalité (par exemple pour des gammes de concentration étroites ou pour des concentrations basses, comme celles généralement observées lors de pollutions des eaux naturelles et des sols). Mais la simplicité de cette isotherme ne saurait être une justification à elle seule de son utilisation, sans quoi cela peut conduire à des conclusions erronées. Par exemple, si la phase solide possède une quantité limitée de sites d'adsorption, l'isotherme ne peut pas être linéaire puisqu'elle possède obligatoirement un plateau lié à la saturation du solide.

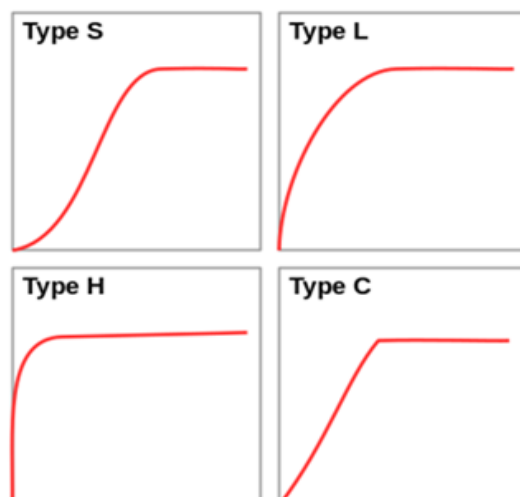


Figure II.1: Groupe principal de la classification de Giles pour les isothermes d'adsorption

✚ Isotherme de type « L »

La forme de cette isotherme correspondant à l'isotherme de Langmuir. Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave. Ceci suggère une saturation progressive du solide. On distingue généralement deux sous-groupes (avec ou sans plateau strict de saturation). Mais il est souvent difficile de déterminer à quel sous-groupe appartient une isotherme « L » à partir de données expérimentales.

✚ Isotherme de type « H »

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant, ce qui conduit à une adsorption importante même si la concentration C_A est faible, elle représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible.

✚ Isotherme de type « S »

Cette isotherme correspond à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat. On peut donc observer une adsorption coopérative de molécules. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une affinité médiocre

avec ces surfaces. Mais le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont davantage d'affinité. Ce phénomène d'adsorption par coopération est également observé pour les surfactants. La présence d'un ligand soluble peut également conduire à ce type d'isotherme pour l'adsorption des métaux. En effet, à basse concentration, l'adsorption est limitée par la complexation en solution avec le ligand. Mais quand la concentration en métal dépasse celle du ligand, alors le métal est adsorbé sur la surface solide.

II.1.8.2 Modélisation des isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués.

La modélisation mathématique fournit une relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. Il existe un nombre important de modèles mathématiques disponibles (simples ou complexes) dans la littérature ; on distingue parmi ces modèles les plus répandus les isothermes de Freundlich et de Langmuir.

La modélisation mathématique est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques).

II.1.8.2.1 Modèle de Freundlich

Les isothermes concaves sont les plus fréquentes. Le premier modèle utilisé dit de Freundlich était empirique, basé sur la relation (8) entre la concentration de composé adsorbé sur la phase solide Q_e (mg/g) et la concentration de composé restant en solution C_e (mg/L). Ce modèle est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [44,45].

$$Q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (\text{II.7})$$

Où :

K_F : capacité d'adsorption (L/g) et n : intensité d'adsorption (sans dimension) étant deux constantes.

Pour $n > 1$, l'adsorption est quantitativement plus importante et pour $n < 1$ elle est plus faible.

II.1.8.2.2 Modèle de Langmuir

Un autre modèle très répandu est basé sur des hypothèses réactionnelles [46]. Le Modèle de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. Cette isotherme est appliquée à un solide doté d'une surface parfaitement uniforme (avec des sites identiques possédant la même énergie, ne pouvant retenir chacun qu'une molécule, tous ayant une énergie de liaison avec la molécule qui reste constante quelle que soit la quantité adsorbée) et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [47,48]

L'isotherme est donnée par l'équation (9) :

$$Q_e = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (II.8)$$

Avec

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

Q_{max} : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

C_e : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L)

K_L : constante d'équilibre, représente l'affinité du solide pour le composé (L/mg)

II.2 Le charbon actif

II.2.1 Définition

On appelle charbon actif un matériau constitué essentiellement de matière carbonée, ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, acquière une porosité élevée donc la caractéristique de fixer et de retenir certaines molécules amenées à son contact.

II.2.2 Préparation des Charbon Actifs

La qualité d'un CA dépend de son mode de production, en particulier des conditions de carbonisation et du mode d'activation utilisée. Le processus de carbonisation est généralement réalisé dans une atmosphère inerte à des températures environnant les 800°C, Il a comme objectif l'élimination des composés volatils pour donner un matériel carboné avec une structure poreuse rudimentaire appelé carbonisât. Cette structure poreuse est ensuite développée dans la phase d'activation. Les méthodes utilisées pour réaliser l'activation sont classées en deux grands types : l'activation physique et l'activation chimique.

II.2.2.1 La pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé.

Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont :

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

Le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire.

II.2.2.2 L'activation

Le but du processus d'activation est d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse afin d'augmenter le volume. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » de type graphitique [49,50]. L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.

- L'activation physique consiste en une oxydation thermique (750 à 1000 °C) en présence d'air ou de vapeur d'eau, voire de dioxyde de carbone. Dans ce processus. De l'activation à basse température résulte une cinétique d'oxydation faible et l'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité
- L'activation chimique est généralement réalisée en plusieurs étapes mais elle ne comporte qu'un seul traitement thermique. Dans un premier temps, il s'agit de mettre en contact l'agent activant et la matière première. Les agents oxydants les plus utilisés sont l'acide phosphorique (H_3PO_4), la potasse (KOH) et le chlorure de zinc ($ZnCl_2$). Les mélanges solides obtenus subissent un traitement thermique, sous un flux de gaz inerte (généralement l'azote), de la température ambiante à des températures comprises entre 500°C et 900 °C. Les conditions du traitement thermique dépendent du précurseur et de l'agent activant utilisé. Le CA est ensuite lavé (par exemple à l'acide nitrique, HNO_3) puis rincé à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un filtrat neutre. La porosité du CA dépend du temps d'activation, du pourcentage massique de l'agent activant, de la température et de la nature de l'agent activant.

II.2.3 Propriétés physico-chimiques

De par leurs origines variées, leurs procédés de fabrications divers, les CA sont connus pour être des matériaux de structure et composition hétérogènes.

II.2.3.1 Propriétés physiques

Tous les CA ont en commun une structure basique lamellaire [51] cette structure peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets, plans constitués par des polycycles aromatiques appelés feuillets de graphène (**Figure II.2**).

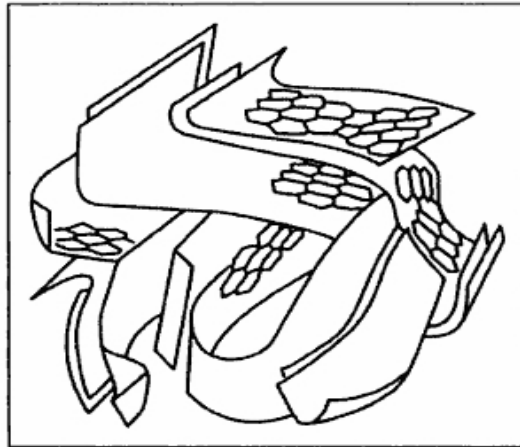


Figure II.2: Représentation de la répartition des feuillets de graphène sur le charbon actif

L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon, cette porosité s'étale sur une gamme élargie de tailles de pore (**figure II.3**), usuellement décrite selon les définitions de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) par trois domaines distincts [52] la microporosité (micropores de diamètre $\theta_p < 2$ nm), la mésoporosité, (mésopores, $2 < \theta_p < 50$ nm) et la macroporosité (macropores, $\theta_p > 50$ nm) [53].

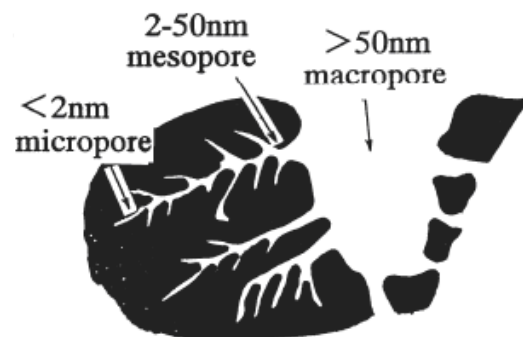


Figure II.3: Structure schématique des pores d'un charbon actif

Les macropores d'un charbon fonctionnent comme des pores de transport, en permettant aux molécules de soluté d'arriver aux pores les plus serrés à l'intérieur des particules.

Les mésopores servent de passage vers les micropores. En effet, la mésoporosité permet l'adsorption de molécules et participe avec la macroporosité au transport diffusif intraparticulaire des espèces vers les micropores. Ce type de pores est spécialement important lorsqu'on veut adsorber des composés moléculaires de grandes dimensions, comme par exemple des colorants.

Dans un charbon majoritairement microporeux utilisé en traitement de l'eau, la surface spécifique est distribuée de la façon suivante : environ $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans les micropores, de 10 à 100 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) dans les mésopores et inférieure à $2(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ dans les macropores [54]. Ces propriétés dépendent principalement du matériau précurseur et du processus d'activation [55].

II.2.3.2 Propriétés chimiques

II.2.3.2.1 Composition globale du charbon actif

Le charbon actif est essentiellement constitué de carbone, d'où sa nature hydrophobe [56], d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA.

Le taux de la partie minérale, correspondant au taux de cendre (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances.

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels situés aux extrémités des unités poly-aromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels dont la nature dépend essentiellement du matériau initial et des procédés d'activation [57], déterminent les propriétés chimiques de surface du CA et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution.

II.2.3.2.2 Fonctions de surface du charbon actif

Les groupements fonctionnels affichés sur la surface du charbon actif lui confèrent des propriétés acido-basiques [58].

On associe le caractère acide d'un charbon (favorisé par une activation à haute température suivie d'un refroidissement à l'air) à la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), lactoniques et anhydrides. Ces fonctions (en particulier les groupements carboxyliques) rendent la surface du charbon plus polaire et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons hydrogène, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [55,58].

Quant au caractère basique, favorisé par une activation à haute température suivie d'un refroidissement effectué sous atmosphère inerte. Certains auteurs attribuent cette basicité à des fonctions de surface. C'est le cas de (Garten et al) [59], qui suggèrent la présence de fonctions du type chromène, alors que (Boehm et al.1970) [60] proposent la fonction pyrone. Cependant, d'autres auteurs pensent que ce caractère basique ne peut pas être expliqué par une fonction de surface, mais avancent plutôt la présence de régions riches en électrons π à l'intérieur des

couches de graphène [61]. Ces sites riches en électrons joueraient le rôle de bases de Lewis en acceptant des protons [44] ou que la fixation se fait grâce à des forces physiques [62]. Le processus d'oxydation augmente le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux et, par conséquent, décroît la basicité à la surface [58,61]. La nature des groupements fonctionnels ainsi que les propriétés qui en découlent (acidité, basicité, polarité) sont dépendantes de la composition du précurseur et du processus de fabrication (carbonisation/activation). Ces groupements fonctionnels peuvent cependant être modifiés en poste production par l'utilisation de différents réactifs chimiques. A titre d'exemples une chloration entraîne la formation de groupements polaires, une nitrogénéation celles des groupements basiques et une oxydation permet la formation des groupements acides [63- 64].

II.2.4 Applications

Les différentes caractéristiques du CA expliquent son large spectre d'applications. Il a été utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, hydratation, isomérisation et polymérisation [65,66], comme il a été employé dans les séparations chromatographiques [47] ou en tant que tamis moléculaire à grande sélectivité pour la purification de gaz [67].

Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le CA a été d'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques. Cependant, comme le précisent Dabrowski [68], l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat).

II.3 Généralité sur les crevettes

II.3.1 Présentation des espèces utilisées

La production de crevettes représente 6 millions de tonnes en 2006, soit environ 5% des 110 millions de tonnes de production mondiale de poissons [69]. Les deux familles de crevettes : la *Parapenaeus longirostris* [70], et la crevette *Aristeus antennatus* qui est rouge sont connus en Algérie sous le nom de crevette blanche et rouge respectivement. Le corps d'une crevette comprend deux parties: -le céphalothorax, communément nommé la «tête» ; là se trouvent les patte-mâchoire, les organes sensitifs (yeux et antennes) et quatre paires de pattes marcheuses qui lui permettent de se déplacer sur les fonds sableux ; la première paire de ces pattes se termine par des pinces plus ou moins développées selon les espèces ; - l'abdomen, que l'on appelle habituellement la « queue » : c'est la partie comestible ; il est articulé et muni de deux pattes nageuses. Le tout est recouvert d'une carapace dont la couleur varie selon les espèces.

II.3.2 Position systématique des crevettes des coproduits utilisés

En 1997, Pérez-Farfante et Kensley [71] ont présenté la taxonomie de l'espèce *Parapenaeus longirostris* (crevette blanche) et Bowman et Abele (1982) en ont proposé une taxonomie de l'espèce *Aristeus antennatus* (crevette rouge), ce qui a permis de différencier ces deux espèces par leur genre et leur famille :

Règne : Animal

Embranchement : *Arthropodes*

Classe : *Crustacés*

Sous-classe : *Malacostracés*

Ordre : *Décapodes*

Famille : *Penaeidées / Aristeidées*

Genre : *Parapenaeus / Aristeus*

Espèce : *Longirostris / Antennatus*

II.3.3 Données générales sur les crevettes

La crevette fait l'objet d'une pêche intense et industrielle. Elle est tout aussi intensément élevée en aquaculture et l'investissement dans ce domaine, économiquement très porteur est très encouragé par les autorités concernées. Avec une production totale de 6 millions de tonnes en 2006, la crevette constitue le produit le plus valorisé sur le marché mondial des produits de la mer, pêche et aquaculture confondues [69].

L'Algérie produit déjà des crevettes et comptant agrandir sa production construit en 2009 une ferme de crevetticulture : ferme de la Marsa implantée à l'extrême Est de Skikda sur une superficie de 15 hectares comprenant 8 grands bassins dont quatre réalisés par des algériens et autres des sud-coréens pour une capacité de production global de près de six tonnes de crevettes par an. En effet ;

Selon des données rapportées sur son site, cette ferme a permis une production en captivité artificielle d'environ 30 000 larves de crevette blanche dont des reproducteurs avaient été importés des Etats-Unis d'Amérique, comme elle avait auparavant réussi à produire plus de 200 000 larves de crevette locale, communément appelée « Matsagoune » lâchées en août 2018 le long du littoral d'Annaba et Skikda, destinée à repeupler ces côtes. Entrée en phase de production en avril 2011, cette ferme est un des importants projets stratégiques "réussis" dans le cadre du partenariat entre l'Algérie et la Corée du Sud. Elle est placée sous la tutelle du Centre national de recherche et développement de la pêche et de l'aquaculture de Bou Ismaïl (Tipaza) et assure l'approvisionnement des autres fermes notamment celle d'Ouargla en larves de crevettes pour engraissement [69].

II.3.4 Les coproduits de crevette

Les coproduits de crevettes sont définis comme les parties non utilisées et récupérables lors des opérations traditionnelles de production. Ils sont issus de la transformation des crevettes pour la consommation humaine et sont constitués des têtes des carapaces et des queues. Ces coproduits constituent 40% des produits entiers et leur valorisation a attiré depuis plusieurs années l'attention des industriels pour un souci de rentabilité économique et de développement durable. En effet, ces matières renferment de nombreuses molécules valorisables notamment des protéines [72-73], lipides [74], minéraux, vitamines [73], ainsi que d'autres composés bioactifs [75], bénéfiques à la santé humaine et animale ; la pharmaceutique, la cosmétique ainsi qu'en agriculture comme engrais après compostage et en alimentation animale après séchage.

Bien que la valorisation des coproduits permet de maximiser le profit des entreprises et le respect de l'environnement, néanmoins ; cette opération présente des contraintes d'ordre technique et réglementaire, par conséquent, La majeure partie de ces déchets est rejetée, soit directement dans l'environnement, ce qui présente des risques pour la pollution et la santé ; soit par incinération sans récupération de chaleur [76].

III. Généralités sur le plan d'expérience

L'industrie chimique et des procédés ont développé des méthodes d'analyse et d'optimisation relativement efficaces. Ces méthodes sont appelées : plans d'expériences. Parmi les plus connus, nous pouvons trouver les plans « composites », les plans « factoriels » ou encore les plans de « Taguchi » et de « Doehlert ». Ce dernier est basé sur une modélisation multi-variable quadratique qui, par calcul de ses points de stabilité, permet de déterminer le maximum ou le minima de la fonction. L'intérêt de ce modèle est de pouvoir, sur des plages de paramètres relativement réduites, « modéliser » des comportements interpolés sur le domaine d'étude. La particularité de ce type de plan est la possibilité d'explorer un domaine expérimental par une répartition uniforme des points expérimentaux. L'une de ses qualités est également la possibilité d'attribuer un nombre de niveaux différents aux variables étudiées [77].

III.1 Définition

Le plan d'expérience est une technique qui permet de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse dans des domaines expérimentaux bien déterminés dans le but de les optimiser [78]. L'élaboration d'un plan d'expérience commence par l'extraction d'un nombre suffisant de combinaisons à partir du domaine d'étude, pour estimer avec une incertitude, à la fois minimale mais aussi homogène, les coefficients du modèle polynomiale en respectant les contraintes qui peuvent être liées à l'étude que ce soit technique ou bien économique [79].

Un plan d'expérience n'est pas une série d'essais au hasard ni sélectionnés par la seule intuition, mais une stratégie optimale permettant de prédire le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais et en utilisant un modèle postulé [80].

De manière générale, la méthode des plans d'expériences cherche à déterminer et à établir les liens existants entre deux types de variables : -La réponse : grandeur de sortie ou grandeur étudiée. -Les facteurs : grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur, sensées influer sur les variations de la réponse [81-82].

Espace expérimental : La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes (**Figure III.1**).

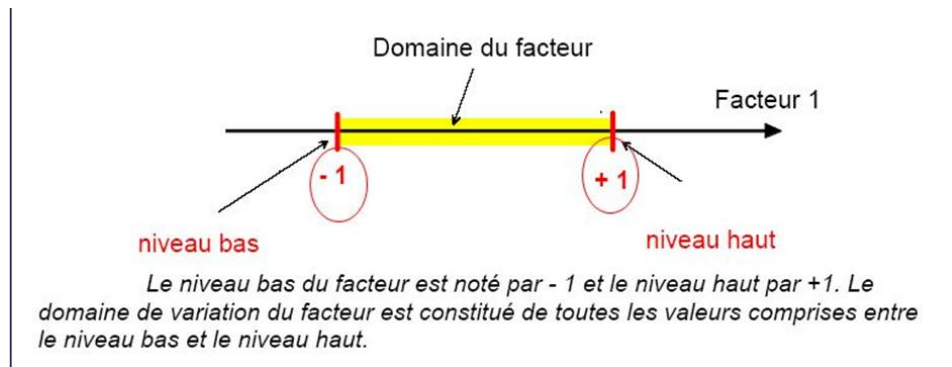


Figure III.1: Présentation du domaine de variation d'un facteur

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier (**Figure III.2**). On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental [83].

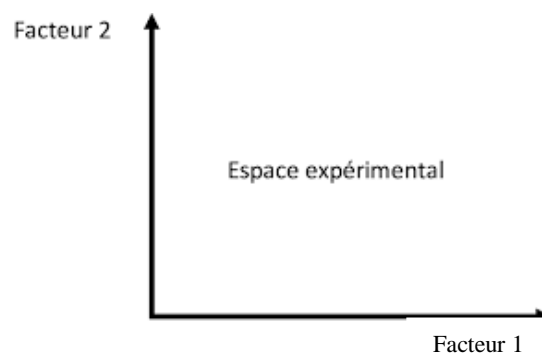


Figure III.2: Présentation de l'espace expérimental

Le niveau X_1 du facteur 1 et le niveau X_2 du facteur 2 peuvent être considéré comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (**Figure III.3**). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentation.

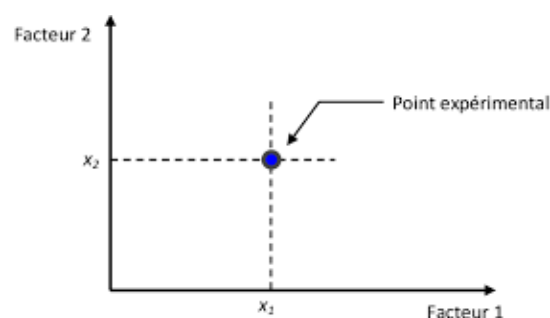


Figure III.3: Présentation d'un point expérimental dans l'espace expérimental

III.2 Types des plans d'expériences

Il existe de nombreux plans d'expériences classiques adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur, les plus utilisés sont : **[83-84]**

- Plans de criblage : pour trouver les facteurs les plus influents sur une réponse.
- Plans de modélisation ou plans pour surfaces de réponse : modèles du 1er ou 2^{ième} degré.
- Plans de mélange : adaptés aux facteurs dépendants.
- Plans factoriels complets : toutes les combinaisons des niveaux de facteurs sont présentes.
- Plans factoriels fractionnaires : tous les niveaux de chaque facteur sont présents, mais pas toutes les combinaisons possibles de facteurs.

Le choix d'un plan dépend essentiellement de la nature des questions à traiter, du degré de généralité recherché pour les conclusions et des ressources disponibles (matériau expérimental, personnel, contraintes de temps...) **[83]**.

III.3 Intérêts des plans d'expériences

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries.

Leur utilisation vise aux buts suivants :

- Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou procédé
- Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un appareil de mesure
- Prédiction par modélisation du comportement d'un procédé **[85]**.
- Diminution des nombres d'essais
- Connaître les effets des paramètres et leur interaction
- Evaluation les effets des interactions entre les paramètres ; donner une meilleure précision des résultats ; prédire et optimiser.

III.4 Principe des plans d'expériences

La technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le

nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision des résultats (**Figure III.4**).

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. Nous pouvons cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,
- Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

L'expérimentateur doit concevoir le plan d'expérience adéquat afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées. On ne pourra donc pas utiliser le même plan pour étudier efficacement les effets des paramètres tout en cherchant un optimum [86].

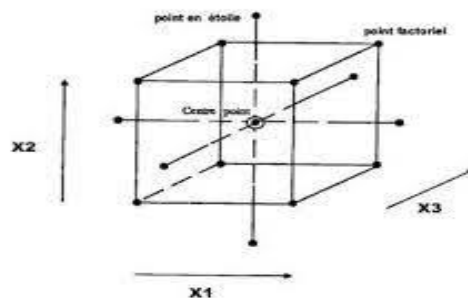


Figure III.4: Représentation du plan d'expériences

III.5. Plan complet à trois facteurs

Il y a trois facteurs à étudier. Les niveaux bas et hauts de chaque facteur ont été définis. Le modèle du premier degré avec interactions est suffisant pour expliquer les résultats, il convient de choisir un plan d'expériences factoriel complet 2^3 :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad (\text{III.9})$$

Avec :

Y : La réponse

X_i : Représente le niveau attribué au facteur i .

a_i : L'effet (ou effet principal) du facteur.

a_{ij} : L'interaction entre deux facteurs ou interaction d'ordre 2.

a_{123} : L'interaction entre les trois facteurs ou interaction d'ordre 3.

On peut représenter ce plan par une figure en indiquant le domaine d'étude et les points d'expériences. Les points d'expériences ont pour coordonnées les niveaux bas et les niveaux hauts des facteurs. On peut également représenter ce plan par des matrices, la matrice d'expérimentation (unités normales) ou la matrice d'expériences (unités codées).

III.6 Les plans composites centrés

Un plan composite centré (plan de Box et Wilson) est un plan utilisé dans la construction d'une surface de réponse. Ils permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés pour les variables continues. Un plan composite est constitué de trois parties :

- Un plan factoriel : C'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteur, les points d'expériences sont aux sommets du domaine d'étude.
- Un plan en étoile : les points du plan en étoile sont sur les axes qui représentent les facteurs et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude
- Les points au centre : ces points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs.

Le nombre n des essais d'un plan composite est donné par la relation :

$$n = n^f + n\alpha + n_0 \quad (\text{III.10})$$

Avec :

n^f : nombre d'essai du plan factoriel

$n\alpha$: nombre d'essai du plan en étoile

n_0 : nombre d'essai du plan au centre

α : est la distance entre les points axiaux et le centre du domaine d'étude. Sa valeur est égale à :

$$\alpha = \sqrt[4]{n^f} \quad (\text{III.11})$$

Le nombre de niveau pour chaque paramètre est donc cinq $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$

III.7 Plans composites centrés à faces centrées

Pour ce type de plan on considère que la valeur du paramètre $\alpha = 1$. Un plan composite est à faces centrées si on considère la partie factorielle comme étant les sommets ou un sous-ensemble des sommets du cube unité $[-1, 1]^k$, donc choisir $\alpha = 1$ équivaut à prendre les points axiaux au centre des faces de ce cube. Le principal intérêt de ce type de plan réside dans le fait que tous les facteurs considérés ont uniquement trois niveaux distincts $-1, 0$ et 1 sous forme codée).

Le modèle mathématique construit à l'aide des plans composites est un polynôme du second degré avec interactions. On ne conserve, en général, que les interactions d'ordre deux. Ainsi pour deux facteurs ($k = 2$), l'équation de régression s'écrit [87]

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + \varepsilon \quad (\text{III.12})$$

III.8 Modélisation

La modélisation est l'objet même du plan d'expériences, elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver la forme de cette influence ou la fonction décrite les variations du phénomène étudié en fonction des facteurs influents [88-81].

Chapitre II :

Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

IV. Etude paramétrique et caractérisations

IV.1 Introduction

Cette partie présente l'adsorbant brut utilisé ainsi que le mode de préparation du charbon actif élaboré à partir du matériau brut, les différentes techniques de caractérisation utilisées, la méthode de dosage de quantification des polluants choisis ainsi que les protocoles d'études d'adsorption en batch et des paramètres l'influençant.

IV.2 Présentation des produits, matériels et appareillages utilisés

Tableau IV.1: Présentation des produits, matériels et appareillages utilisés

Produits	Matériels	Appareils
✓ Hydroxyde de sodium (NaOH)	✓ Fioles jaugées	✓ Four à moufle (modèle WiseTherm)
✓ Nitrate de potassium (KNO ₃)	✓ Bêchers	✓ Four tubulaire
✓ Acide chlorhydrique (HCL)	✓ Eprouvettes	✓ Agitateur muni d'un bain thermostaté (modèle Memmert SV 1422)
✓ Acide Sulfurique (H ₂ SO ₄)	✓ Erlenmeyers	✓ pH mètre (modèle inoLab)
✓ Nitrate d'argent (AgNO ₃)	✓ Burettes	✓ Etuve
✓ Bleu de méthylène	✓ Entonnoirs	✓ Hotte
✓ Rouge de Congo	✓ Cuves de spectrophotomètre	✓ Centrifugeuse (SIGMA)
✓ Eau distillée	✓ Tubes	✓ Spectroscopie UV visible (UV 1800)
	✓ Pipettes graduées	✓ Dessiccateur
	✓ Micropipettes	✓ Erlen Buchner filtre,
	✓ Pissettes d'eau distillée	✓ Chauffe ballon
	✓ Ballon	

IV.3 Conception des adsorbants

IV.3.1 Préparation du matériau brut

Les coproduits de crevettes ont été récupérés de la Pêcherie du Port National d'Alger, une fois au laboratoire ils ont été lavés à l'acide chlorhydrique très dilué puis à l'eau, séchés à l'étuve pendant 48heures à 80°C (**Figure IV.1**) ; après un total séchage ces derniers ont été broyés et tamisés à 500µm (**Figure IV.2**). Le matériau brut ainsi obtenu est nommé (CB), est ensuite stocké dans un dessiccateur avant son utilisation tant qu'adsorbant brut et pour la préparation du charbon actif.



Figure IV.1: Les coproduits de crevettes séchées à l'étuve



Figure IV.2: Les coproduits de crevettes avant et après broyage

IV.3.2 Elaboration du charbon actif

Le matériau brut (CB) auquel est ajouté du chlorure de zinc subira un premier traitement qui consiste en une carbonisation sous jet d'azote [89] puis un second traitement qui consiste en une attaque chimique par l'acide chlorhydrique : qui sera suivie d'un rinçage abondant à l'eau. L'échantillon ainsi obtenu est nommé (CT).

🚦 Carbonisation :

Le four tubulaire (**Figure IV.3**) dispose d'une entrée de gaz et d'une sortie des différents gaz susceptibles d'être formés sous l'effet de la chaleur [90] en laissant place à un squelette carboné. De manière générale, lors de la carbonisation, le matériau initial est décomposé en trois parties : une fraction solide (charbon), les liquides et les gaz [89].

Cette technique consiste à carboniser le mélange ($ZnCl_2$ et matériau brute), mis dans une nacelle et introduit dans le four en l'exposant à un flux d'azote à faible débit pendant une heure avant de programmer son mode de chauffe qui est défini comme suite: La programmation de température est réglée avec une vitesse de chauffe modéré égale à $5^{\circ}C/mn$ jusqu'à atteindre une température de $400^{\circ}C$ [91] qui sera maintenu pendant 1h, le système est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante toujours sous atmosphère inerte, le débit d'azote reste inchangé tout le long de l'opération.

✚ Activation :

L'activation a pour objectif de créer des pores dans le charbon pour lui donner une grande porosité et des capacités d'adsorption très élevées. Le carbonisât est introduit dans un ballon où est ajouté un volume d'acide chlorhydrique à 0,1N (le ratio liquide /solide est de 10 ml/g). Le réacteur (**Figure IV.4**) est muni d'un chauffe ballon 'd'un ballon, d'un réfrigérant. Le carbonisât est maintenu à 100°C pendant un temps de contact de 3 heures. Une fois activé, le matériau est récupéré du réacteur pour être lavé abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorures, séché à l'étuve à 105°C pendant 24 heures, puis conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement jusqu'aux essais d'adsorption.

✚ Lavage de charbon actif :

Le charbon CT est mis dans le réacteur (**Figure IV.5**) pour être lavé à l'eau distillé, les eaux de lavage seront contrôlées jusqu'à l'élimination total des chlorures.

(**Figure IV.6**) représente le processus de la production du charbon actif.



Figure IV.3: Four tubulaire avec jet d'azote



Figure IV.4: Dispositif pour l'activation à l'acide chlorhydrique



Figure IV.5: Dispositif de lavage des matériaux

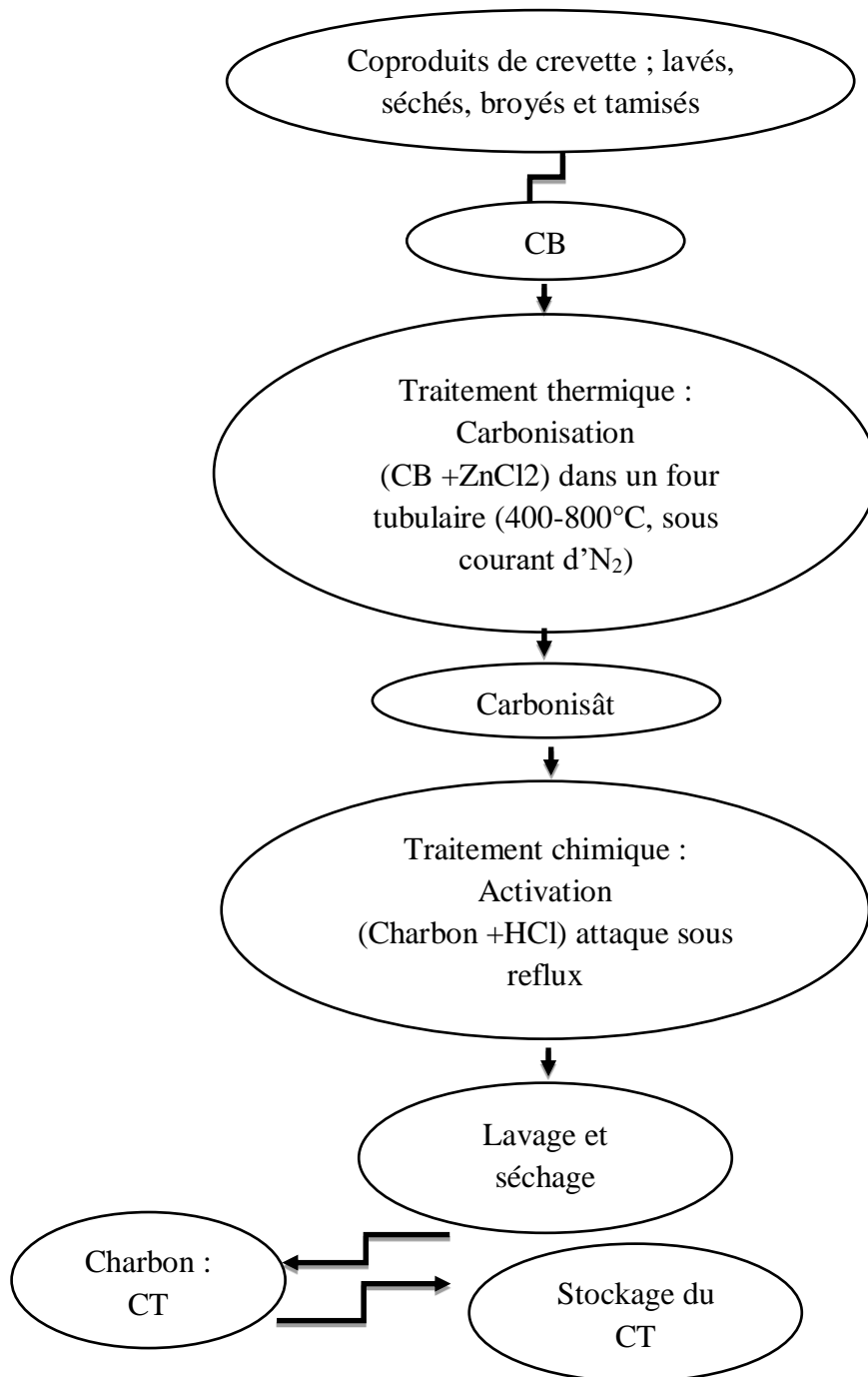


Figure IV.6: Diagramme schématisé du processus de production de l'adsorbant CT

IV.4 Préparation des solutions de BM et RC et procédure d'adsorption

IV.4.1 Les Colorants étudiés

Les colorants étudiés sont : le Bleu de méthylène (BM) à caractère cationique et le Rouge Congo à caractère anionique. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.2: Caractéristiques des colorants

Colorant	λ_{max}	Masse molaire (g/mol)	Formule Chimique
Basique ou (Cationique) «Bleu de méthylène » (BM)	664 nm	319.86	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Acide ou (Anionique) «Rouge de Congo» (RC)	497nm	696,665	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$

IV.4.2 Préparation des solutions

Une solution mère de concentration ($1g \cdot L^{-1}$) est préparée pour chacun des sels correspondant au Bleu de Méthylène (BM) et au Rouge Congo (RC) (**Figure IV.7**)

Les mesures des pH des solutions sont de 6,6 pour celle BM, et de 8,8 pour celle de RC

Remarque : Nous avons remarqué qu'après l'ajout du charbon CT à la solution de RC, le pH du milieu est fortement déstabilisé, d'où la contrainte de tamponner la solution mère ; nous avons utilisé pour cela le tampon acétique.

- Préparation de la solution tampon acétique (pH : 4.75) : mélanger à la même concentration le même volume d'acétate de sodium (CH_3COONa) et d'acide acétique (CH_3COOH).

- Les solutions étudiées (**Figure IV.8**) sont obtenues par dilutions successives de la solution mère jusqu'à l'obtention des concentrations désirées en utilisant l'équation suivante :

$$C^0V^0 = C^iV^i \quad (IV.13)$$

Avec :

V^0 : Volume à prélever de la solution mère (ml),

C^0 : Concentration de la solution mère (1mg/l : 1000mg/l),

V^i : Volume de la solution fille à préparer (ml),

C^i : Concentration désiré de la solution fille.

La préparation des solutions étalons a servi à l'établissement des droites d'étalonnages permettant ainsi la détermination des concentrations après lecture des absorbances.



Figure IV.7: Solution du Bleu de Méthylène (BM) et du Rouge Congo (RC)



Figure IV.8: Les solutions étudiées du Rouge Congo (RC) et du Bleu de Méthylène (BM)

IV.4.3 Évaluation de la quantité adsorbée : La spectrophotométrie UV-Visible

Les concentrations des échantillons des expériences d'adsorptions sont déterminées par spectroscopie UV-Visible (UV-Visible) présenté sur l'image de la (**Figure IV.9**) à des longueurs d'onde correspondante au maximum d'absorbance du spectre d'absorption visible du polluant en solution aqueuse.

- La longueur d'onde utilisée pour le dosage du Bleu de Méthylène après adsorption sur le CB et le CT (**Figure IV.10**) est $\lambda = 664 \text{ nm}$.
- La longueur d'onde utilisée pour le dosage du Rouge Congo après adsorption par le CB (**Figure IV.11**) est ; $\lambda = 497 \text{ nm}$ et après l'adsorption sur le CT (**Figure IV.12**) est $\lambda = 504 \text{ nm}$



Figure IV.9: Spectrophotomètre d'adsorption à UV-Visible (UV-1800)

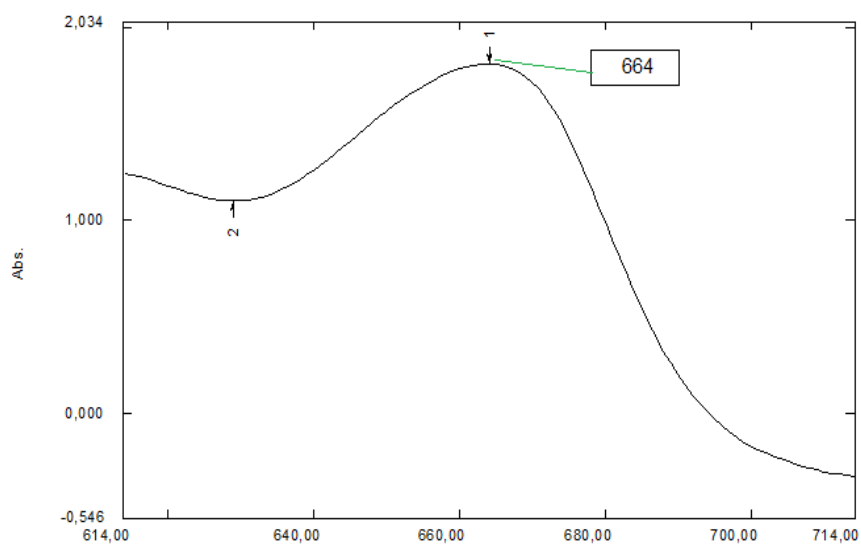


Figure IV.10: Spectre d'adsorption de la solution du Bleu de Méthylène (BM)

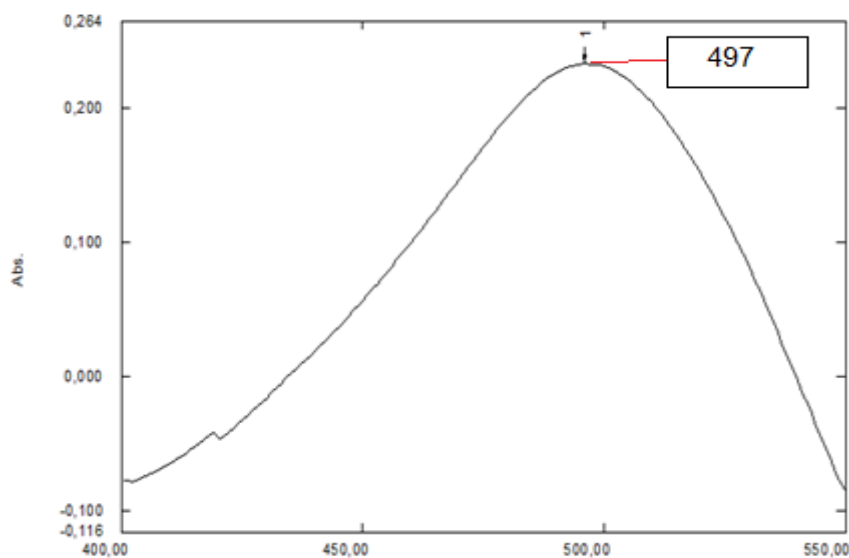


Figure IV.11: Spectre d'adsorption de la solution du Rouge Congo (RC)

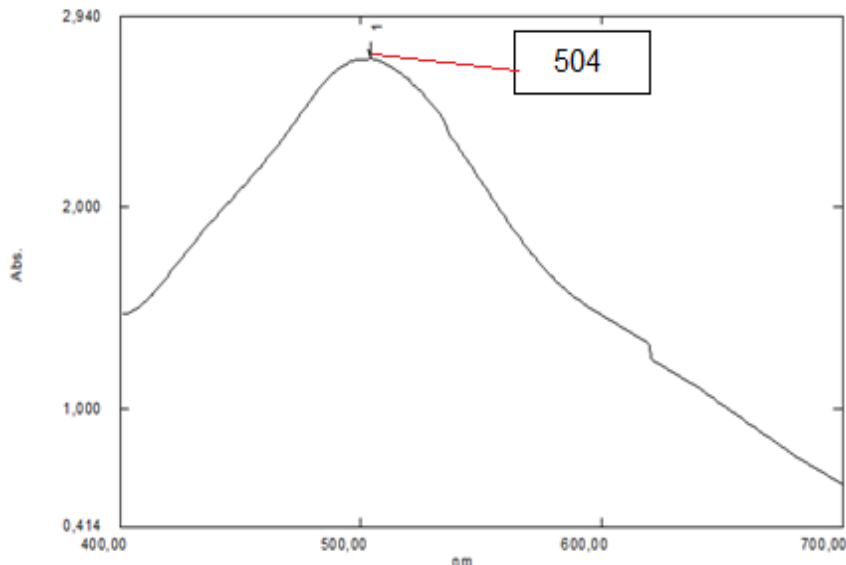


Figure IV.12: Spectre de la solution du Rouge Congo tamponné (RCT)

IV.5 Principe de la loi de Beer Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur I (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu [92].

Spectrophotomètre UV-Visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer Lambert, et ainsi déterminer la quantité (en mg) de polluant fixé par gamme d'adsorbant :

$$A = DO = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot L \quad (\text{IV.14})$$

$$A = C \cdot \epsilon \cdot L \quad (\text{IV.15})$$

Avec :

A : Densité optique ou absorbance ;

L : Longueur de trajet

I_0 : Intensité de l'énergie lumineuse transmise ;

I : Intensité de l'énergie lumineuse émise ;

C : Concentration de l'élément à doser ;

ϵ : Coefficient d'adsorption atomique

IV.6 Procédure d'adsorption

Dans cette partie nous nous sommes attelés à évaluer l'effet des traitements (thermique et chimique). La différence entre le matériau brut et celui traité est estimée par les mesures d'adsorption des polluants ; nous traitons donc dans cette partie :

- L'effet de masse de l'adsorbant
- Les cinétiques d'adsorption
- Les isothermes d'adsorption
- L'effet de pH sur l'adsorption
- L'influence de la température sur l'adsorption

Pour ce faire ; différents flacons contenant la solution en présence d'adsorbant sont agités en régime statique (technique de « batch » : agitateur muni d'un bain thermostaté) (**Figure IV.13**). La vitesse d'agitation pour l'ensemble des opérations a été fixée de façon à ce que l'homogénéité du mélange soit suffisante. Avant chaque expérience d'adsorption, les adsorbants sont soumis à un séchage dans une étuve pendant 24 heures afin d'éliminer l'eau physisorbée en surface de ces adsorbants. Une fois l'adsorption en solution terminée, les solutions sont séparées du solide par centrifugation, le filtrat est récupéré pour être analysé.



Figure IV.13: Agitateur muni d'un bain thermostaté

IV.6.1 Effet de masse

L'influence de la masse sur l'adsorption est étudiée en introduisant 25ml de solution de Bleu de Méthylène ou de Rouge de Congo de concentration connue avec différentes masses d'adsorbant (CB ou CT) dans chaque erlenmeyer (0,002g ; 0,005g ; 0,1g ; 0,2g ; 0,3g et 0,4g) (**Figure IV.14**) ; après 24heures d'agitation les suspensions sont centrifugées puis dosées par spectrophotomètre UV-Visible.

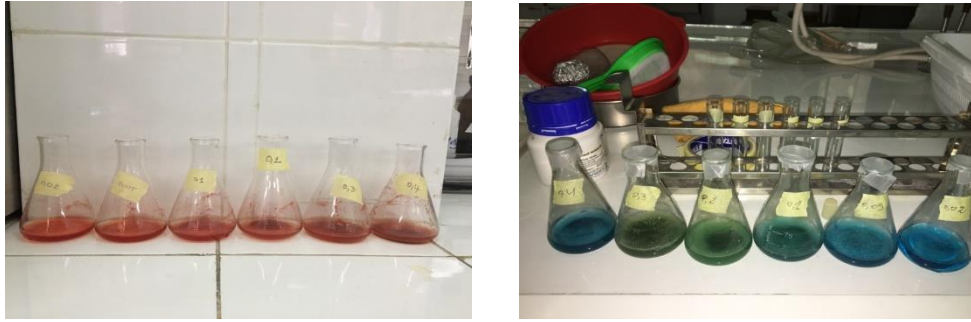


Figure IV.14: Les suspensions : colorant en solution + une masse d'adsorbant

IV.6.2 Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisés dans un bain thermostaté (mode batch) à 25 °C, les essais sont menés en fonction du temps de contact afin de déterminer le temps nécessaire à la saturation (temps d'équilibre). Nous disposons de plusieurs flacons de 100 ml. Dans chaque flacon, sont versés 0,1g du matériau adsorbant et 25 ml de la solution polluantes de BM à 10 mg/L et RC à 100 mg/L.

Nous filtrons au moment voulu le mélange, le filtrat est analysé par spectrophotomètre UV visible.

IV.6.3 Effet du pH

Le pH est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [93]. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbant et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant lors du processus d'adsorption [94].

L'étude de l'effet de pH sur le phénomène d'adsorption a été faite en introduisant 25ml de solution de bleu de méthylène (10mg/L) et du rouge congo (100mg/L) avec différents pH pour chaque colorant avec 0,1g d'adsorbant pendant 4h (**FigureIV.15**). Les pH acides sont obtenus en ajoutant une solution d'acide chlorhydrique (HCl) et pour les pH basiques il faut une solution de soude (NaOH) (**FigureIV.16**).

Le filtrat est aussitôt récupéré puis analysé par spectrophotomètre UV visible.

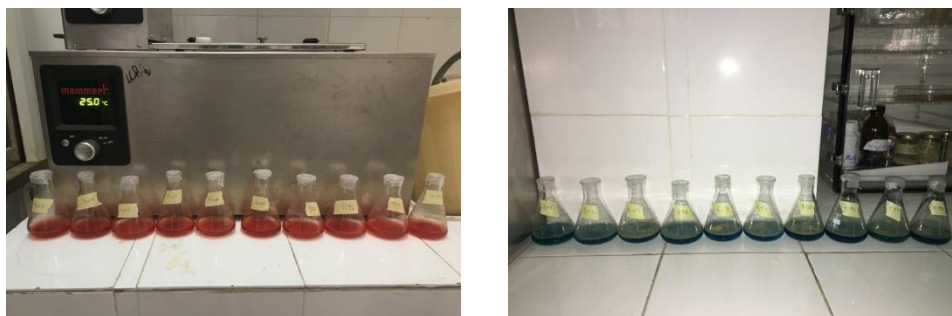


Figure IV.15: Solutions préparées pour la variation du pH



Figure IV.16: Solution d'acide chlorhydrique (HCl) et solution de soude (NaOH)

IV.6.4 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption, il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbé et sur la capacité d'adsorption [95].

Les isothermes ont été déterminées par agitation de 25ml de solutions à différentes concentrations de BM (1.5mg/l ; 2,5mg/l ; 4,5mg/l ; 6,5mg/l ; 8,5mg) et du RC (15mg/l ; 25mg/l ; 45mg/l ; 65mg/l ; 85mg/l) avec 0,1g d'adsorbant pendant 4heures (temps d'équilibre : nécessaire pour atteindre le maximum d'adsorption). Le filtrat est aussitôt récupéré puis analysé par spectrophotomètre UV visible pour déterminer la concentration à l'équilibre.

IV.6.5 Effet de la température

Pour déterminer les paramètres thermodynamiques, l'effet de la température a été étudié en introduisant 25 ml de solutions à différentes concentrations de BM (1.5mg/l ; 2,5mg/l ; 4,5mg/l ; 6,5mg/l ; 8,5mg) et du RC (15mg/l ; 25mg/l ; 45mg/l ; 55mg/l ; 65mg/l ; 85mg/l) avec 0,1g

d'adsorbant pendant 4heures, à des températures distinctes (25 °C ; 35 °C ; 45 °C ; 55 °C et 65 C°).

IV.7 Techniques expérimentales de caractérisation de matériau

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes méthodes de caractérisation physico-chimique

IV.7.1 Taux d'humidité :

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve.

Dans ce processus, l'eau s'évapore tout en préservant la matière organique [96].

Mode opératoire

1g (M1 en g) d'échantillon est mis dans un creuset en céramique puis pesé (M2 en g). Il est ensuite mis dans une étuve à 105°C pendant 24h. A sa sortie de l'étuve avant qu'il ne soit repesé, l'échantillon est placé dans un dessiccateur afin de le refroidir sans ré-humidification (M3 en g).

Le taux d'humidité (% H) est calculé par la formule suivante :

$$\%H = ((M3 - M2) / M1) * 100 \quad (IV.16)$$

IV.7.2 Taux de cendre

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite en littérature [96].

Elle est basée sur l'incinération dans un four à moufle à 600°C pendant au moins 4h, jusqu'à calcination complète. La matière perdue est la matière organique qui rentre en combustion à partir de 375°C, tandis que la matière minérale précipite sous forme de cendres blanches

Mode opératoire : calcination de 1g (M1) d'échantillon

Un creusé vide sera pesé après un séjour de 10mn dans le four à moufle (M2), repeser le creuset après avoir ajouté la masse d'échantillon sec (1g), ensuite, la calcination se fait pendant 3h dans un four à moufle à 600°C, A sa sortie de four à moufle, l'échantillon est placé dans un dessiccateur afin de le refroidir sans ré-humidification puis on le repese (M3).

Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit :

$$\%C = ((M3 - M2) / M1) * 100 \quad (\text{IV.17})$$

IV.7.3 Taux de matière volatile

Les matières volatiles sont des gaz absorbés durant la formation des matériaux et emprisonnés dans ceux-ci à une pression partielle voisine de celle de leur formation. Il s'agit essentiellement de CO₂, de méthane (CH₄) et autres hydrocarbures, plus la perte de poids est importante plus l'échantillon est riche en matière volatile

Mode opératoire

1 g d'échantillon sec est mis dans un creuset en céramique fermé et pesé. La calcination est faite dans un four à moufle à 700°C pendant au moins 8 à 10mn, A sa sortie du four à moufle, l'échantillon est placé dans un dessiccateur afin de le refroidir sans ré-humidification puis on le repese.

Le taux de matière volatile (% MV) est calculé comme suit :

$$\%MV = (\%C / (M2 + M1)) * 100 \quad (\text{IV.18})$$

Où :

M1 : masse du creuset vide avant carbonisation

M2 : masse du creuset rempli avant carbonisation

%C : taux de cendre

IV.7.4 Taux de Carbone Fixe :

Le taux de carbone fixe exprime la quantité réelle de carbone pure restant après décomposition complète de la biomasse.

$$\%CF = 100 - (\%H + \%MV + \%C) \quad (\text{IV.19})$$

IV.7.5 pH au point de charge nulle (pH_{pcz})

Le pH_{PCZ} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [97]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

✚ Mode opératoire

Pour déterminer le pH_{pzc} il faut introduire un volume de 20 ml d'une solution de KNO₃ (1N) dans plusieurs erlenmeyers de 50ml, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'acide chlorhydrique (HCl) [0.1 M] ; 0,1 g d'adsorbant est ensuite ajouté aux solutions de KNO₃ (**Figure IV.17**). Après 24 heures d'agitation les suspensions sont par la suite filtrées. Les valeurs des pH initiaux et finaux sont déterminées avec un pH-mètre de marque inoLab.

On trace le [pH final- pH initial] en fonction du pH initial. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne [pH (final)-pH (initial)] = pH (initial) est le pH_{PCZ} du matériau.



Figure IV.17: Solutions préparées pour la détermination du pH_{pzc}

IV.7.6 Microscopie Electronique à Balayage (MEB-EDX)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (ou Scanning Electron Microscopy SEM) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) est une technique d'observation de la topographie des surfaces et permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (Energie Dispersive de rayons X).

Sous l'impact du faisceau d'électrons envoyé sur l'échantillon, plusieurs types d'électrons sont réémis.

- Électrons rétrodiffusés : électrons s'approchant du noyau, sans perte notable d'énergie.
- Électrons secondaires : électrons en rencontrant des atomes de l'objet captent une partie de leur énergie, ce qui conduit à l'émission par les atomes des électrons de faibles énergie (d'où électron secondaire). Comme ils ont une énergie faible, ils ne peuvent sortir de l'objet que s'ils sont produits très près de la surface.
- Émission de RX : une interaction avec émission d'électron conduit à l'ionisation de l'atome excité. il peut se désexciter par émission de rayon X (spectre de raies). Le spectre d'émission X caractérise l'élément chimique émetteur.

Cette technique est fondée, pour la partie topographique sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires monocinétique qui balaye la surface d'un échantillon où se produisent des interactions électrons-matière (dans une zone appelée poire d'interaction) et pour la partie microanalyse (qualitative et quantitative) sur le traitement des signaux X qui permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse qualitative) mais aussi de compter les photons en fonction de leur énergie (en eV) (analyse quantitative).

Remarque : les photons X de trop basse énergie ne peuvent être détectés, l'analyse EDX ne prend pas en compte les éléments à petit numéro atomique (H, He, Li, Be, B).

La détection se fait par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons et d'un analyseur de rayons X par dispersion d'énergie.

Pour notre étude nous avons utilisé le microscope électronique à balayage couplé à l'EDX : le PHILIPS XL30 FEG ESEM doté d'un analyseur de rayons X par dispersion d'énergie du CRNA (**Figure IV.19**)



Figure IV.18: Appareil MEB / EDX

V. Plan d'expérience

V.1 Etude paramétrique

Un système chimique ou physique peut être considéré comme étant une relation entre des causes (variables d'entrée) et des conséquences (reponse ou variable de sortie). Étudier un tel système consiste à estimer l'état ou l'évolution des grandeurs de sortie en réponse à une valeur ou une variation des grandeurs d'entrée.

V.1.1 Influence des paramètres opératoires

L'évaluation de l'influence des paramètres opératoires sur le pouvoir adsorbant du charbon actif sur les polluants étudiés sera réalisée moyennant une étude par plan d'expérience du composite centré en se basant sur les résultats de l'étude paramétrique. Les paramètres opératoires choisis sont :

- Masse de l'adsorbant ;
- pH de la solution ;
- Température du milieu.

Le domaine de variation des paramètres opératoires étudiés sont représentés dans le (**Tableau V.1**).

Tableau V.1 :Facteurs et niveaux du plan d'expérience

Masse de l'adsorbant (mg)	0,02	0,1	0,4
pH de la solution	2	3	4
Température (°C)	25	55	65

V.2 Etude par plan d'expérience

Afin d'optimiser le procédé d'extraction cité précédemment nous avons eu recours à la méthode des plans d'expériences en utilisant le plan composite à face centrée avec $\alpha = \pm 1$. Le domaine de variation des paramètres opératoire est donné dans le (**Tableau V.2**).

Tableau V.2 :Domaine de variation des paramètres

Paramètres	Niveau				
	- α	-1	0	+1	+ α
Masse de l'adsorbant (mg)	0,02	0,02	0,1	0,4	0,4
pH de la solution	2	2	3	4	4
Température (°C)	25	25	55	65	65

Chapitre III :

Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

Dans le but d'examiner et d'étudier la capacité et l'affinité de nos matériaux préparés au laboratoire (LPCMAE de la faculté de chimie de l'USTHB et du centre de recherche d'Alger le CNRA), envers les polluants organiques contenus dans l'eau, nous avons choisi le bleu de méthylène (BM) et le rouge Congo (RC) comme adsorbats.

Ce chapitre consiste à étudier l'élimination par adsorption du BM et du RC sur deux matériaux : les carapaces de crevettes brutes et carapaces de crevettes traitées et de déterminer les isothermes d'adsorption ainsi que les paramètres cinétiques des réactions réalisées. Nous présentons les résultats issus de l'étude menée expérimentalement ainsi que leurs discussions.

Pour l'ensemble des droites et courbes, le logiciel Origin9 a été utilisé.

VI. Caractérisation du matériau brut et du Charbon Actif et Etude paramétrique

VI.1 Caractérisation des matériaux

Plusieurs méthodes et techniques ont été utilisées afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de nos matériaux

VI.1.1 Taux d'humidité, de cendre, de matière volatile et de carbone fixe :

Ces caractéristiques sont présentées pour le matériau brut (CB) dans le **Tableau VI.1** :

Tableau VI.1: Caractéristiques physico-chimiques

Taux d'humidité	Taux de cendre	Taux de matière volatile	Taux de Carbone Fixe
10.54%	25.04%	34%	30.42%

D'après ces résultats on constate que notre matériau possède un taux de carbone fixe élevé ceci explique le taux de cendre de 25% ; ainsi qu'un taux d'humidité de 10%.

VI.1.2 pH au point de charge nulle (pH_{pzc})

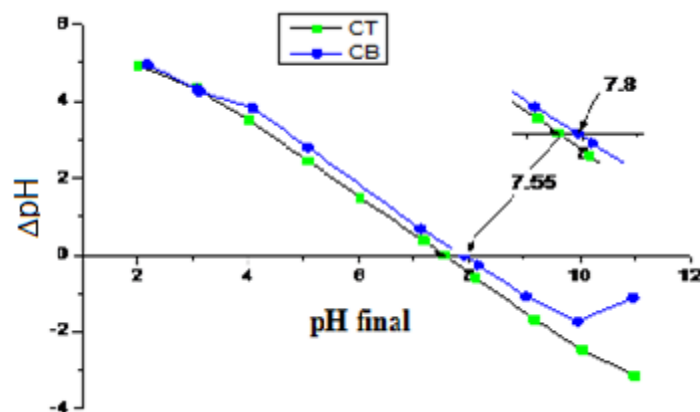


Figure VI.1: Détermination du point de charge nul des matériaux

D'après la (Figure VI.1) représentée ci-dessous, la valeur de pH_{PZC} pour le CB et le CT sont égales à 7.8 et 7.55 respectivement ; ainsi pour des pH supérieurs à la valeur du pH isoélectrique, la surface du solide est chargée négativement, dans le cas contraire, la surface est chargée positivement [98].

VI.1.3 Caractérisation avec la Microscopie Electronique à Balayage (MEB-EDX)

Les images de la microscopie électronique à balayage de la surface des matériaux sont données sur la (Figure VI.2) On remarque une différence significative entre Les images , la surface du CB présente une texture non poreuse et des cavités plus ou moins homogènes avec des géométries différentes, alors que le CT quant à lui présente une surface relativement hétérogène, ainsi qu'une distribution aléatoire de cavités résultant des traitements thermiques à haute température et de l'agent activant ($ZnCl_2$) sur la surface du CB. Il faut noter que la forme a été totalement modifiée, ce qui a montré différents types de surface, tels que des flocons et des mèches avec une surface lisse ou ondulée. C'est parce que le CB a complètement fondu et carbonisé en charbon. Les spectres EDX et les résultats quantitatifs de chaque élément sont également donnés sur la Figure VI.2; la composition chimique quantitative des matériaux vient appuyer les résultats des spectres FTIR et DRX montrant que le CB est principalement composé de calcite et que le CT lui est composé de charbon. En effet, le CB est composé en pourcentage massique de (33.94%) de calcium et de 42% d'oxygène confirmant l'existence de la calcite et est aussi composé d'un pourcentage assez élevé de carbone (19.10%) et suggérant l'existence des groupes C-O, C=O, C-O-C et O-H et indique que les fonctions prédominantes sont des cycles aromatiques et acides, et, des traces d'oligo-éléments comme Mg , Al, Na et P existent

entre 0,24 et 1,59%, alors que le CT ne contient plus de calcite et le pourcentage en C est passé de 19,10 à 83.54% suggérant la formation de charbon.

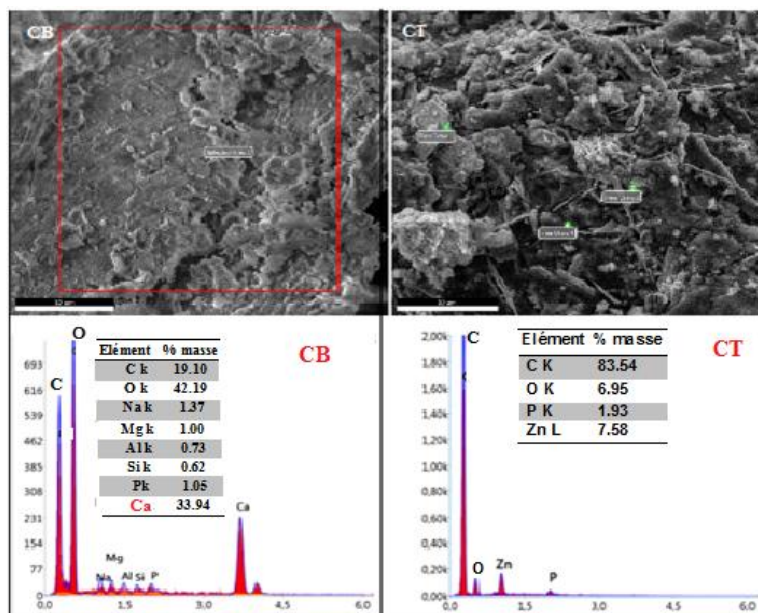


Figure VI.2: Images MEB et spectres EDX des matériaux

En résumé le matériau brut(CB) est principalement formé de calcite et d'un poly (acide (2,6-hydroxy naphthaloïque)), et le matériau préparé à base du CB est composé majoritairement de charbon.

VI.2 Procédure de l'adsorption

VI.2.1 Introduction

Dans cette partie nous allons présenter les résultats obtenus sur l'efficacité des deux matériaux préparés à base des coproduits de crevettes pour l'élimination des deux polluants choisis à savoir ; le Bleu de Méthylène (colorant basique ou cationique) et le Rouge Congo (colorant acide ou anionique).

-Dans un premier temps nous avons suivi et étudié l'effet de masse de T° ainsi que de pH, les cinétiques et les isothermes d'adsorption. Ensuite nous avons appliqué différents modèles mathématiques, auxquels ont été comparés les résultats expérimentaux des cinétiques et isothermes d'adsorption des polluants sur les 02 adsorbants.

Pour évaluer l'adéquation des modèles théoriques (mathématiques) utilisés, une fonction d'erreur (somme) en plus du coefficient de corrélation R^2 a été utilisée.

Remarque : L'étude paramétrique a été réalisée avec une concentration de 100mg/l pour le bleu de méthylène et de 10 mg/l pour le rouge conge et le rouge congo tamponné par les deux matériaux, avec un temps d'équilibre de 4h pour les deux colorants avec les carapaces brutes et 1h et 7h pour le BM et le RCT respectivement par les carapaces traitées.

-En second lieu on a procédé à l'optimisation par plan d'expérience en utilisant le plan composite à face centrée, afin d'optimiser le procédé d'extraction nous avons eu recours à la méthode des plans d'expériences.

VI.2.2 Tracés des droites d'étalonnages :

Les absorbances des solutions de bleu de méthylène, Rouge Congo et Rouge Congo tamponnée précédemment préparées sont mesurées à 664 nm, 497 nm et 504 nm respectivement. Les résultats obtenus nous ont permis de tracer les courbes d'étalonnages montrées dans la (**Figure VI.3**) ci-dessous :

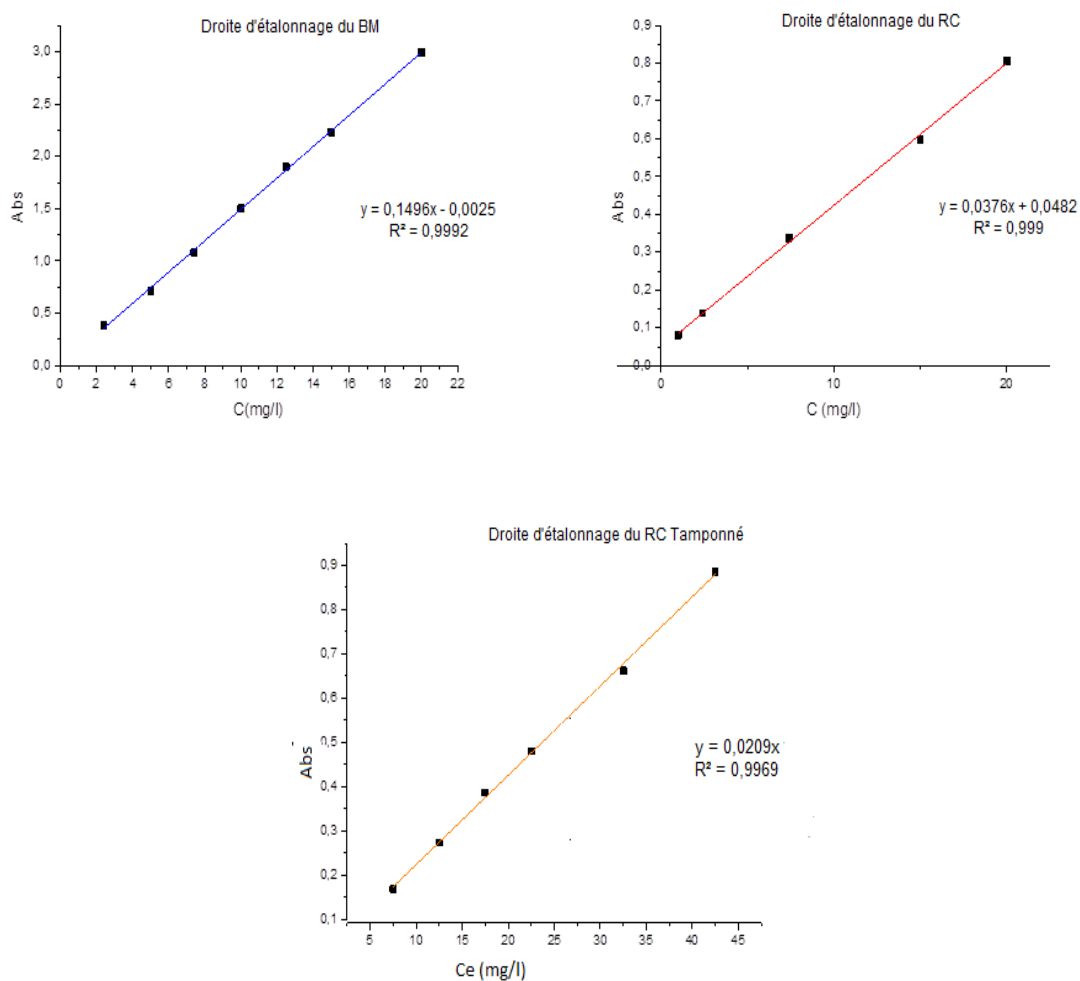


Figure VI.3: Droites d'étalonnages des solutions étudiées

VI.2.3 Effet de masse

L'effet de la masse des matériaux sur l'adsorption du BM et du RC ainsi que le rendement d'élimination R% sont représentés sur la (Figure VI.4) :

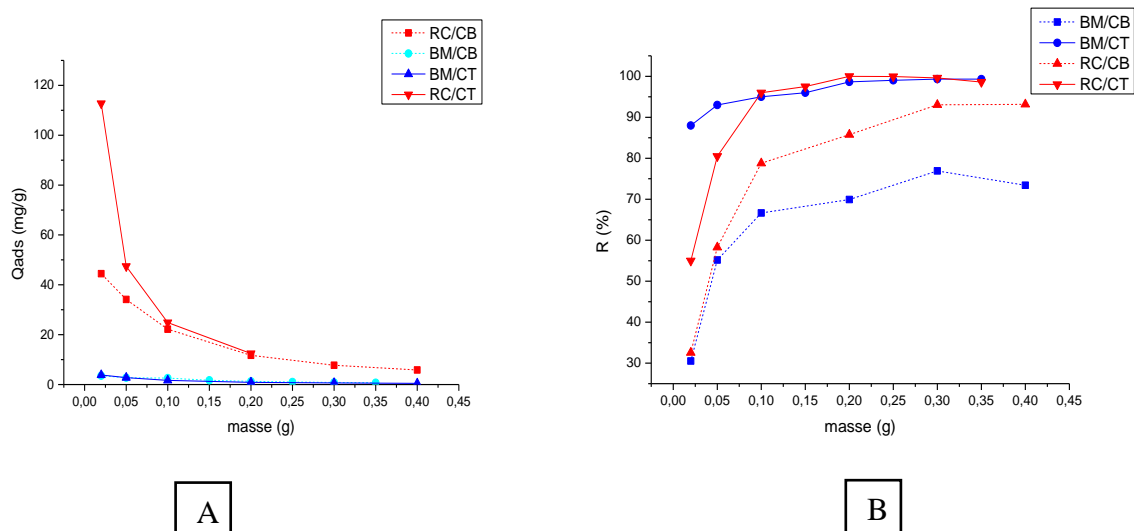


Figure VI.4: **A** : Effet de la masse des matériaux sur l'adsorption du RC et BM ; **B** : Pourcentage d'élimination des polluants

Les résultats obtenus montrent que le pourcentage d'élimination des BM et RC atteint son maximum à $m=0.1g$. L'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé jusqu'à saturation des sites disponibles. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant jusqu'à atteindre le plus haut pourcentage, les courbes du pourcentage d'adsorption des figures montrent que le pourcentage d'élimination du matériau brut (CB) est de 94% pour le RC et 77% pour le BM alors que pour le matériau synthétisé (CT) l'élimination est pratiquement de (100 %) pour les deux polluants. La masse des matériaux qui sera prise en compte dans les études ultérieures sera 0.1 g.

VI.2.4 Cinétiques d'adsorption

Afin de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption et la capacité de rétention, la quantité d'adsorption des solutions de BM et RC par les deux matériaux est tracée et est représentée dans la (Figure VI.5) en fonction du temps de contact.

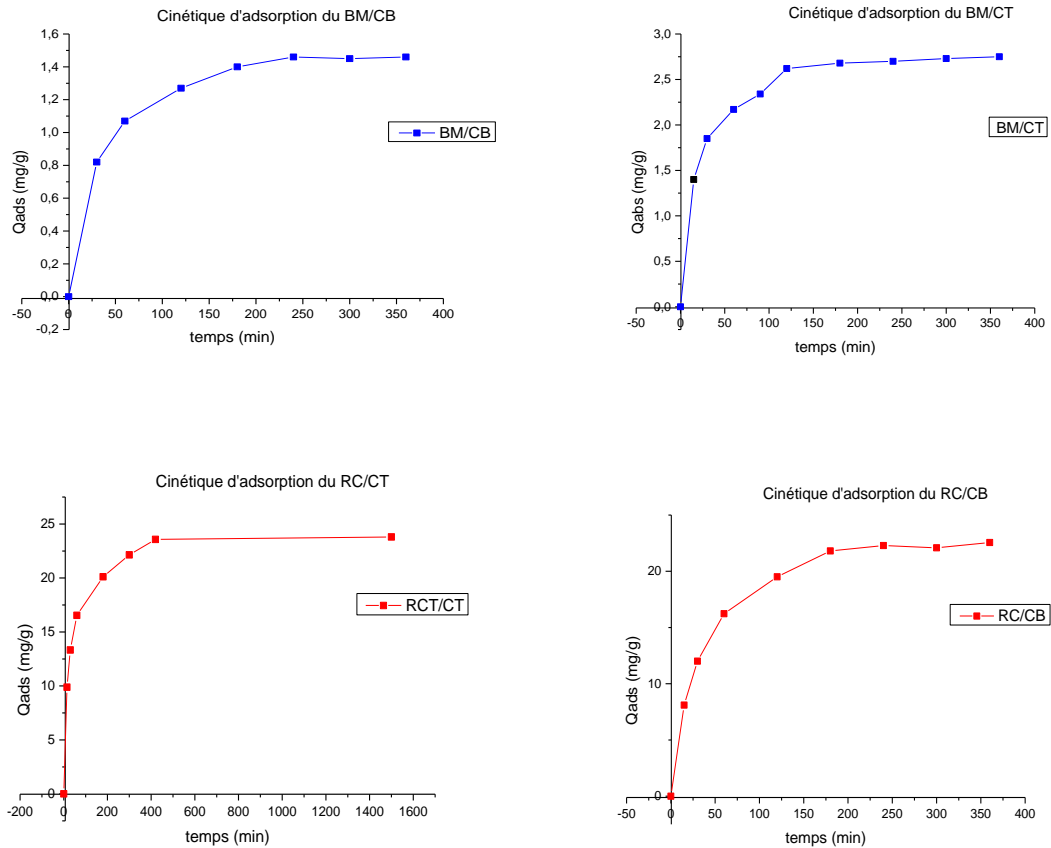


Figure VI.5: Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène et du Rouge Congo sur les deux matériaux étudiés

Les courbes des cinétiques (**Figure VI.5**) révèlent que le temps d'équilibre est atteint pour les deux colorants sur le matériau brut au bout de 4h. Nous constatons que par rapport aux CB le charbon élaboré (CT) a un pouvoir adsorbant plus élevé pour les colorants anioniques et cationiques ; ce phénomène peut être expliqué par le fait que la surface négative du matériau de base soit couverte de charbon, ainsi pour le BM le temps d'équilibre est atteint au bout de 1h et au bout de 7h pour le RC.

Ces résultats montrent que l'affinité des colorants vis-à-vis des adsorbants utilisés est très différente. En effet, la valeur des quantités adsorbées à l'équilibre atteintes au bout de 4h pour les deux colorants sur les deux matériaux CB et CT sont estimées à 22 et 25.5 mg/g pour le RC et à 1.5 et 2.5 mg/g pour le BM. Cette différence est due probablement comme indiquée dans les caractérisations, à la structure, la morphologie et la composition des adsorbants.

VI.2.5 Isothermes d'adsorption

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

mécanisme d'adsorption Elle fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interactions latérales entre molécules ou non. Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité Q du composé adsorbé sur un solide en fonction de la pression partielle P (pour les gaz) ou de la concentration adsorbable (pour les fluides) $Q_{ads} = f(P)$ ou $Q_{ads} = f(C)$ à une température T donnée.

Les isothermes d'adsorption des colorants (**Figure VI.6**), révèlent sur les matériaux (CB et CT) une adsorption progressive jusqu'à atteindre un plateau de saturation. D'après la classification de Giles et al (1974) [42], ces isothermes sont de type L (Langmuir), ce type d'isothermes indique une faible adsorption du solvant, qui induit une faible compétition avec le soluté pour les sites actifs. L'adsorption du soluté se fait en monocouche [42-99] localisée sur des sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées.

Les isothermes d'adsorption obtenue indiquent que lorsque la concentration initiale soit du BM, RC augmente, la quantité adsorbée diminue progressivement (les courbes présentent globalement la même allure).

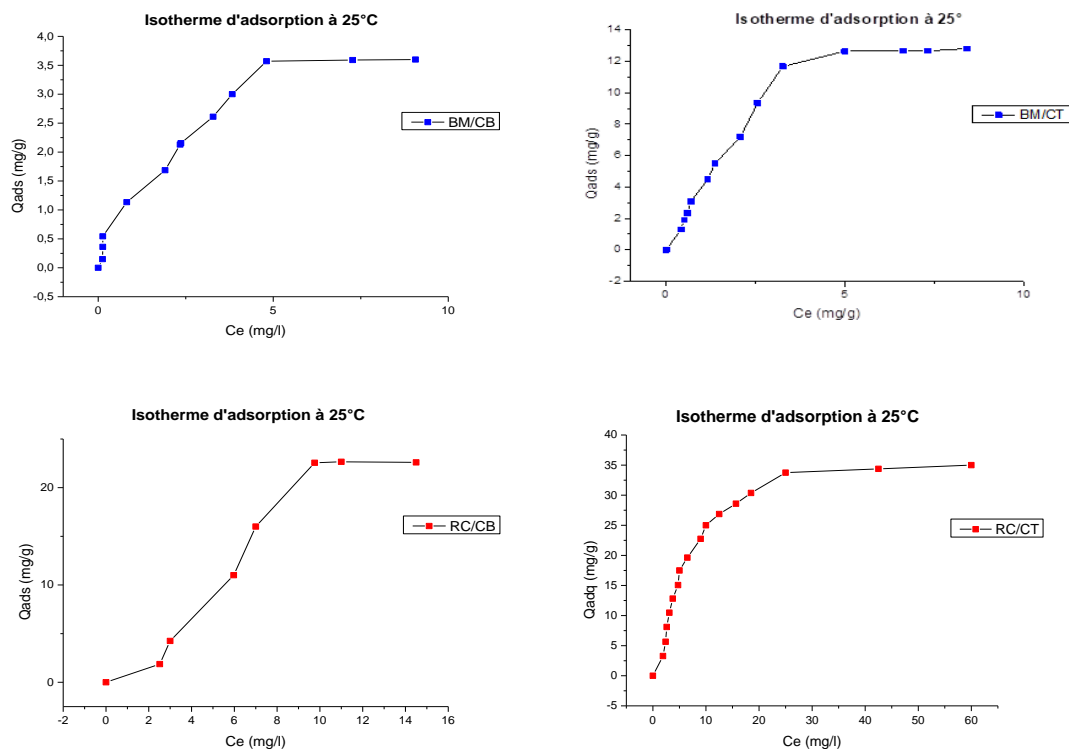


Figure VI.6: Isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène et du Rouge Congo sur les deux matériaux étudiés

VI.2.6 Effet de pH

L'étude de l'effet de pH des solutions sur l'adsorption a été étudié dans la gamme de pH [2-12] ; les résultats sont illustrés sur la **Figure VI.7**

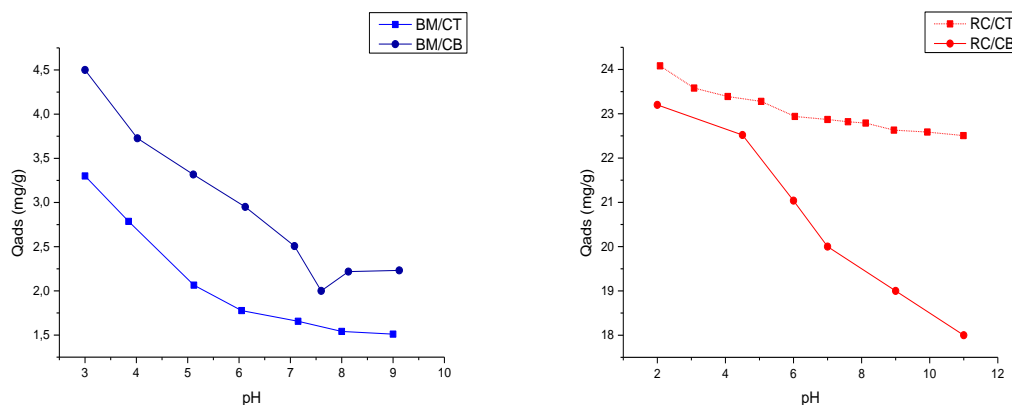


Figure VI.7: Effet de pH sur la capacité d'adsorption des colorants par CB et CT

OFOMAJA [100] a remarqué que la rétention du bleu méthylène sur un bioadsorbant augmente avec l'augmentation de la charge négative de la surface. Ce que confirment nos courbes de la **Figure VI.7** ; plus le pH de la solution diminue plus l'adsorption est meilleure sur les adsorbants préparés.

Cette hypothèse laisse à supposer que dans le cas où le milieu devient très basique, une compétition est probable entre les cations Na^+ plus de NaOH , plus petits et plus mobiles que ceux du colorant, les empêchant ainsi d'accéder à la surface de l'adsorbant. Nous constatons une perte d'efficacité aux pH_{pzc} de l'adsorbant CT, cela peut être interprété par le fait que sa surface à ce pH n'est pas du tout chargée ce qui supprime toute attraction électrostatique.

Tandis que le rouge congo est un colorant anionique donc la capacité d'adsorption des matériaux augmente dans la gamme de pH acide $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ et commence à diminuer à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$. Cependant, la perte d'efficacité en adsorption du BM, au plus haut pH ; l'adsorption des deux colorants reste significative dans toute la gamme de pH choisie ; ceci montre que la réaction est plutôt complexe et loin d'être une simple attraction électrostatique entre espèces de charge opposées [101] ont rapporté le même constat quant à l'adsorption du BM sur la cellulose.

VI.2.7 Effet de la température :

L'effet de la température sur l'adsorption nous a permis de tracer les courbes représentées sur la **Figure VI.8** :

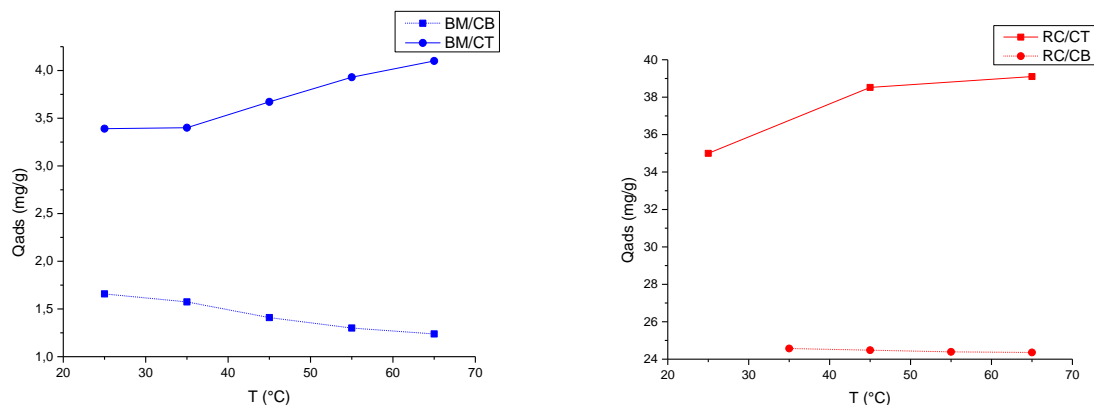


Figure VI.8: Effet de la température sur l'adsorption du BM et du RC par les matériaux

D'après la **Figure VI.8** nous remarquons que la capacité d'adsorption des deux colorants sur le CB diminue avec l'augmentation de la température qui est probablement due à l'affaissement du réseau cristallin du matériau brut qui induit une faible mobilité des molécules, alors que cette variation sur le CT a montré que la capacité d'adsorption augmente ; le passage à travers la couche limite externe et la diffusion des molécules des polluants est favorisé en raison de la fluidité des molécules qui est due à l'élévation de la température [102,103].

VI.2.8 Modélisation des données d'adsorption

Nous avons utilisé le logiciel Origin9 pour la modélisation non linéaire de nos résultats, pour estimer l'adéquation des modèles choisis ; en plus du coefficient de corrélation (R^2) qui est un très bon indicateur de l'efficacité d'un modèle mathématique (théorique) à représenter le phénomène d'adsorption, une fonction d'erreur est utilisée (somme). Cette fonction d'erreur permet d'estimer la précision de la quantité adsorbée à l'équilibre ; par conséquent évaluer la validité du modèle qui a servi à déduire les résultats théoriques d'adsorption par rapport aux résultats expérimentaux. Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le processus d'adsorption pour des coefficients (R^2) supérieurs ou égaux à 95 % et la plus faible valeur calculée de (somme) [104,105].

$$\text{Somme} = \sum_{i=1}^n (q_{\text{cal}} - q_{\text{exp}})^2 \quad (\text{VI.20})$$

VI.2.8.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les résultats de la cinétique obtenus ont été modélisés en utilisant les modèles de pseudo premier ordre, pseudo second ordre et le modèle d'Elovich.

Les résultats obtenus en appliquant les modèles cinétiques sont représentés sur la **Figure VI.9** et les paramètres respectifs aux modèles sont regroupés dans **Tableau VI.2** :

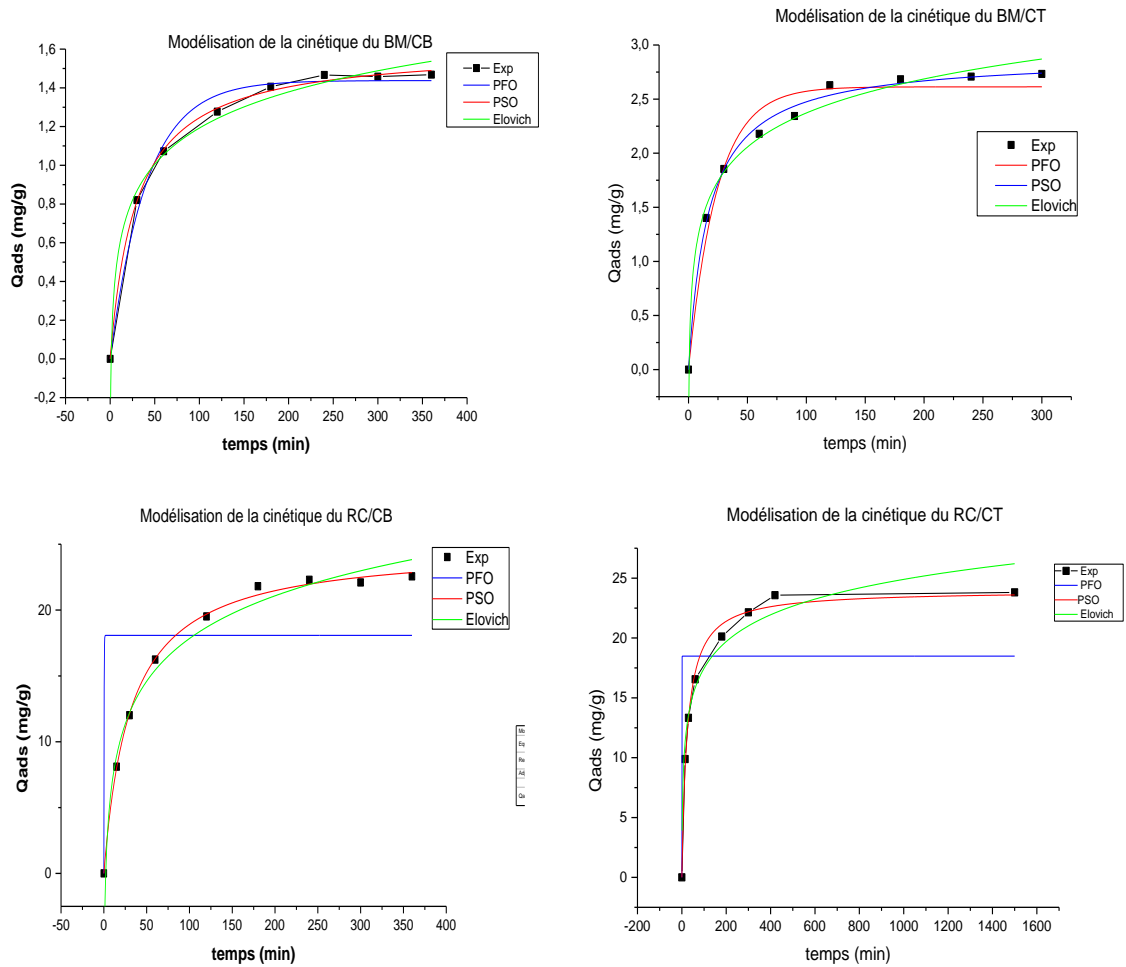


Figure VI.9: Courbes des modèles Pseudo-premier ordre/Pseudo-second ordre/ Elovich des cinétiques d’adsorption

Tableau VI.2: Paramètres du modèle pseudo-premier ordre/ pseudo second-ordre /Elovich des cinétiques d’adsorption

	Pseudo premier ordre (Lagergen)			Pseudo second ordre			Elovich			
	K1	R ²	Somme	K2	R ²	Somme	a	b	R ²	Somme
BM /CB	0,02452	0.95991	0,01623	0.03034	0.98512	0,00238	0.3339	4.0370	0.99117	0,0141
BM /CT	0.0415	0.9722	0,15569	0.02032	0.99532	0.02618	0.8148	2.202	0.9876	0.06954
RC /CB	0.02583	0.52106	209,59357	0.00139	0.976	0,83795	4.257	0.258	0.96908	6,08495
RC /CT	4.20661	0.56992	192,49107	0.0017	0.99339	3,07062	7.215	0.309	0.96921	13,7799

Les résultats regroupés dans le (**Tableau VI.2**) révèlent que les valeurs données par le modèle de pseudo-second ordre sont les plus représentatives pour le BM/CT ; le RC/CB et le RC/CT. En effet les valeurs de R^2 de ce modèle sont très proche de l'unité et les valeurs de la somme sont les plus faibles. D'après plusieurs études ; la cinétique d'adsorption des colorants de type anionique ou cationique est mieux représentée par le modèle du pseudo second ordre pour l'adsorption [106,107,108].

En ce qui concerne l'adsorption du BM par le CB, le modèle de Pseudo second ordre, reste le plus adéquat des trois même si la valeur de R^2 du modèle d'Elovich est meilleure ; en effet les résultats donnés par la somme sont meilleurs pour le Pseudo second ordre, donc ce dernier reste le plus représentatif. Ceci indique que l'étape limitante d'adsorption des deux polluants est chimique [109]. Des résultats similaires ont été publiés par Ho et McKay, qui attestent que la plupart des systèmes d'adsorption sur des matériaux solides suivent une cinétique de pseudo second ordre.

VI.2.8.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption a été faite par deux modèles : Langmuir et le modèle de Freundlich

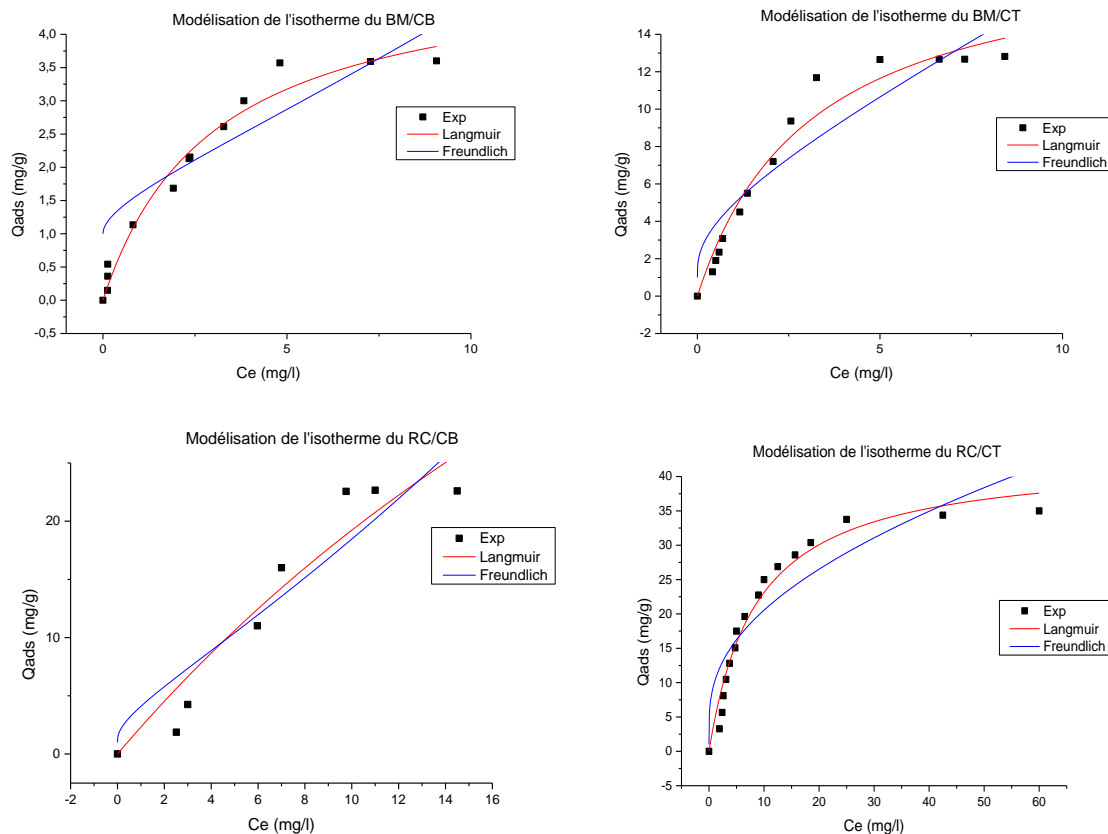


Figure VI.10: Courbes du modèle Langmuir et du modèle de Freundlich

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre ; R_L qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est favorable ou défavorable.

Le facteur de séparation, R_L est définie par l'équation suivante :

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

C_0 : Concentration initiale en soluté (mg. L⁻¹)

K_L : Constant d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L.mg⁻¹)

Les valeurs du facteur de séparation (R_L) consignées dans le tableau (**Tableau VI.3**) sont toutes dans le domaine $0 < R_L < 1$, elles tendent toutes vers zéro, ce tableau révèle aussi que les quatre isothermes d'adsorption donnent des coefficients $1/n < 1$. Ceci signifie que l'adsorption des deux colorants est favorable avec la formation des liaisons fortes avec les adsorbants [110]. D'où la confirmation d'une chimisorption.

Tableau VI.3: Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich de l'adsorption

	Modèle Freundlich				Modèle Langmuir				
	K_f	$1/n$	R^2	somme	Q_{max}	K_L	R_L	R^2	somme
BM /CB	1,604	0.4987	0,7734 3	4.5436	5,0833	0,3329	0.2310	0,9748 9	0.5004
BM /CT	4,9313	0.2446	0,8683 5	37.743 4	18,912 7	0,3203 2	0.2379	0,9663 4	9.6513
RC /CB	4,0959	0.3155	0,8551	338.65 78	102,37 324	0,0231 2	0.3019	0,9080 2	62.478 5
RC /CT	10,0805	0.1167	0,8259 5	81.735 8	42,965 54	0,1165	0.0790 5	0,9678 9	51.886 6

L'examen du (**Tableau VI.3**) montre des différences notables entre les deux modèles au niveau des valeurs de l'erreur (somme) et du coefficient de corrélation (R^2), en effet le modèle de Langmuir, révèle des valeurs de (R^2) très proches de l'unité ainsi que des valeurs de somme (valeurs données par l'équation d'erreur) plus faibles que celles données par le modèle de Freundlich. Le modèle de Langmuir ajuste donc mieux les isothermes d'adsorption. Ceci indique que l'adsorption des colorants BM et RC par les matériaux se fait en monocouche.

VI.3 Etude par plan d'expérience

Suite aux résultats obtenus par l'étude paramétrique, on conclut que les trois paramètres influent l'adsorption du colorant organique « Bleu de méthylène » à savoir : la masse des CT, le pH de la solution et la température.

Pour notre étude nous avons choisi le plan composite centré. Les valeurs minimales et maximales de ces trois paramètres et ainsi que les 16 essais correspondant au nombre total de combinaison dont deux essais au centre, ont été fixés et programmés moyennant le logiciel STATGRAPHIC.

VI.3.1 Résultats de l'analyse par logiciel STATGRAPHICS :

Les résultats du plan d'expérience ont été traités par le logiciel STATGRAPHICS. Le but de l'analyse est la détermination des différents effets de chaque paramètre qu'il soit simple, quadratique ou d'interactions ainsi que l'élaboration du modèle qui décrit le comportement du système.

VI.3.2 Analyse de la variance :

L'analyse de la variance est une technique importante pour évaluer les différents effets des facteurs sur une réponse. Une ANOVA (Analysis Of Variance) décompose la variabilité de la réponse en fonction des différents facteurs. Il peut être important de déterminer les facteurs significatifs qui ont un effet sur la réponse et/ou la part de la variabilité de la réponse qui peut être attribuée à chacun des facteurs.

La détermination des facteurs significatifs se fait à l'aide de l'hypothèse nulle notée H_0 qui suppose que l'effet du paramètre est égal à « 0 ». La probabilité d'accepter cette hypothèse est notée Val-P.

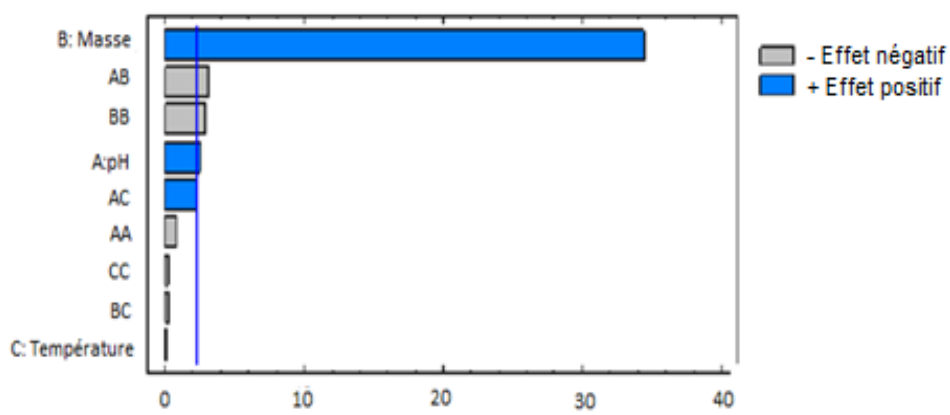
. Si Val-P < 5 %, l'hypothèse H_0 est rejetée et le paramètre est significatif.

. Si Val-P > 5 %, l'hypothèse H_0 est retenue et le paramètre est non significatif.

Le **Tableau VI.4** regroupe les résultats de l'analyse de la variance qui indique que seuls les effets de pH et de la masse et l'effet d'interactions pH-Masse et l'effet d'interactions Masse-Masse sont significatifs. Ces résultats sont schématisés par le diagramme de Pareto (**Figure VI.12**) :

Tableau VI.4: Analyse de la variance de la quantité adsorbée

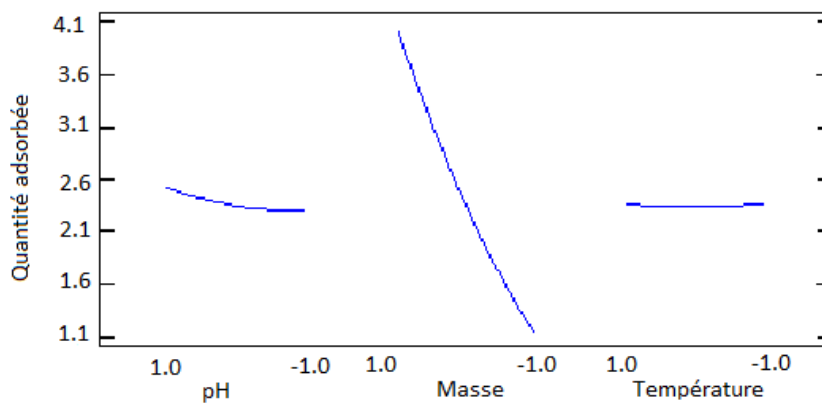
Paramètre	<i>P-Value</i>
A :Ph	0,0379
B :Masse	0,0000
C :Température	0,9651
AA	0,4325
AB	0,0152
AC	0,0527
BB	0,0226
BC	0,8470
CC	0,8311

**Figure VI.11:** Diagramme de Pareto

✚ Effets simples :

Les effets simples des paramètres représentent le passage d'un paramètre de son niveau inférieur à son niveau supérieur, lorsque les autres paramètres sont à leurs niveaux centraux.

Les effets simples du pH, Masse et Température sont représentés sur la (**Figure VI.13**) :

**Figure VI.12:** Les effets simples des paramètres (ph, Masse, Température)

Nous remarquons que l'effet de pH diminue légèrement de son niveau supérieur à son niveau inférieur et l'effet de la masse diminue considérablement ce qui veut dire que le niveau supérieur du pH et de la Masse est le plus adéquat.

Tandis que l'effet de température reste stable ce qui signifie que la température n'a aucune influence sur le processus d'adsorption du BM par le CT.

✚ Effet d'interaction :

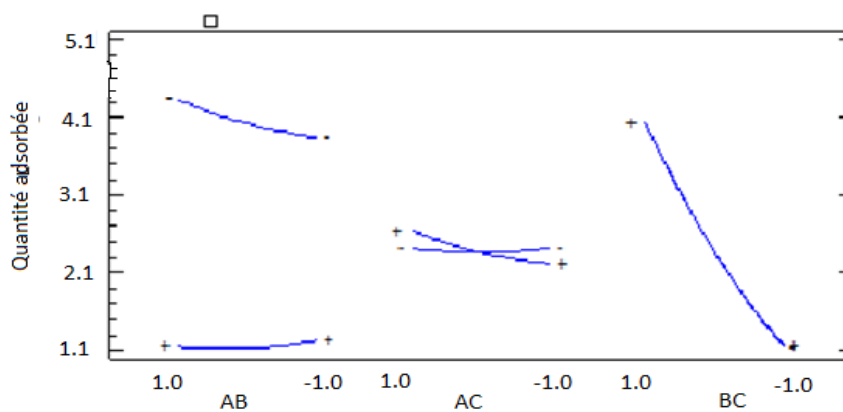


Figure VI.13: Courbe d'interaction pour la quantité adsorbée

Nous remarquons sur la première représentation (gauche) que l'évaluation de la quantité adsorbée en fonction de la masse et du pH est identique puisque les profils sont parallèles, il n'y a donc pas d'interaction.

Pour la seconde représentation l'évolution du pH et de la température est contraire : les profils se croisent, l'interaction est dite quantitative.

Pour la dernière représentation (droite) l'évolution de la masse et de la température les profils évoluent dans une même direction mais avec une valeur de quantité différente ; il y a une interaction et elle est dite quantitative.

VI.3.3 Coefficient de détermination du modèle R^2 :

Le coefficient de détermination R^2 indique la qualité de l'ajustement des estimations de l'équation de régression. Il varie de 0 à 1 et s'exprime souvent en pourcentage.

Dans notre cas, le R^2 est égale à 99,3524 %. Nous pouvons conclure que le modèle est en bonne adéquation entre l'expérience et les valeurs prédites. Les coefficients du modèle sont donnés dans le **Tableau VI.3**.

VI.3.4 Détermination des coefficients du modèle

Les coefficients du modèle sont donnés le **Tableau VI.5**

Tableau VI.5: Coefficients du modèle

Coefficient	Valeurs des coefficients codés	Valeurs des coefficients réels
Constant	2,3496	6,8037
A:pH	-0,1045	-0,127675
B:Masse	-1,4495	-60,7828
C:Température	0,0019	0,0112351
AA	0,0668095	0,0668095
AB	0,144625	1,75109
AC	-0,106875	-0,0106875
BB	0,22781	142,195
BC	0,009375	0,0118913
CC	0,0178095	0,000178095

Le modèle est donné par les équations suivantes :

En variables codées :

Quantité adsorbé = 2, 3496 -0,1045 A-1,4495 B+ 0,0019 C+ 0,0668095 AA + 0,144625 AB - 0,106875 AC + 0,22781 BB + 0,009375 BC + 0,0178095 CC

En variable réelles

Quantité adsorbée = 6,8037 - 0,127675*pH - 60,7828*Masse + 0,0112351*Température + 0,0668095*pHpH+ 1,75109*pH*Masse - 0,0106875*pH*Température + 142,195*Masse Masse + 0,0118913*Masse*Température + 0,000178095*Température Température.

Avec les coordonnées du point optimal obtenu par le logiciel :

En variable codées : A = -1 ; B = -1 ; C = +1 en variable codées.

La valeur optimum de la quantité adsorbée : Qads = 4,617 mg/g
pH = 2 ; M = 0,05g ; T = 65°C en valeurs réelles.

La valeur optimum de la quantité adsorbée : Qads = 4,617mg/g

Nous pouvons remarquer que : La valeur optimum de la quantité adsorbée au point optimal obtenu par le logiciel en valeur réelle est égale la quantité adsorbée maximale.

VI.3.5 Les surfaces de réponse

On appelle surface de réponse la surface qui définit l'ensemble de tous les points de l'espace expérimentale (domaine d'étude) correspond à un ensemble de réponse, cette surface est très importante puisque c'est elle qui représente le comportement de la réponse quand on fait varier les niveaux des facteurs.

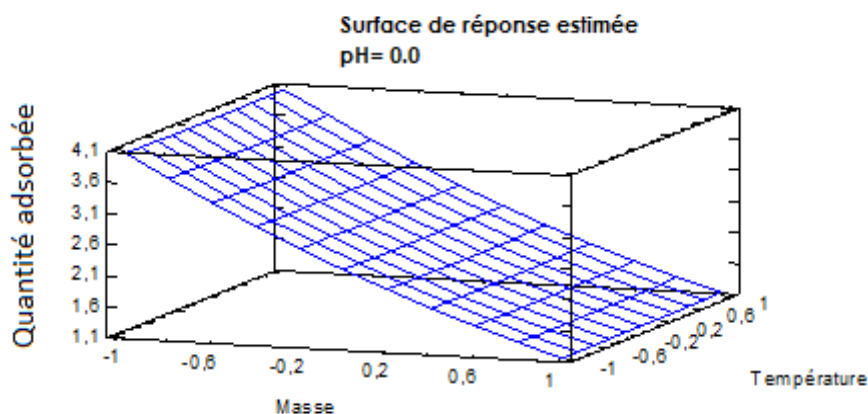


Figure VI.14: Surface de réponse correspondant au couple Masse - température

Les surfaces de réponse du couple Masse - température représentés sur la (Figure VI.15) montrent que la quantité adsorbée est optimale lorsque la masse et la température sont à leurs valeurs inférieures.

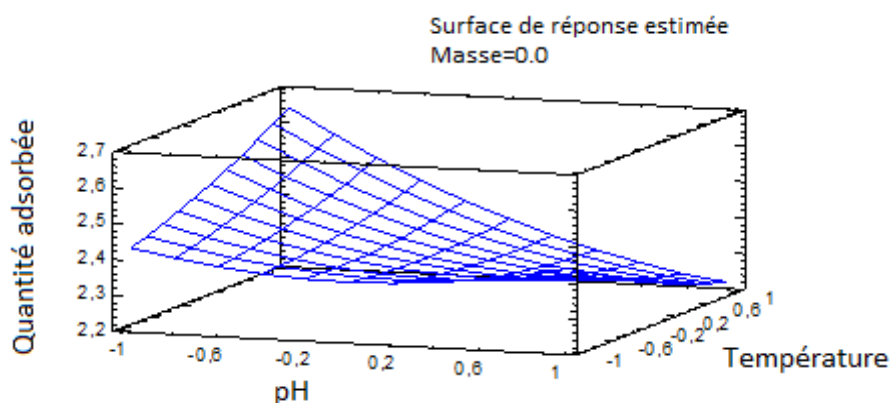


Figure VI.15: Surface de réponse correspondant au couple pH - température

Les surfaces de réponse du couple pH - température représentés sur la (Figure VI.16) montrent que la quantité adsorbée est optimale lorsque le pH est à son niveau inférieur et la température à niveau supérieur.

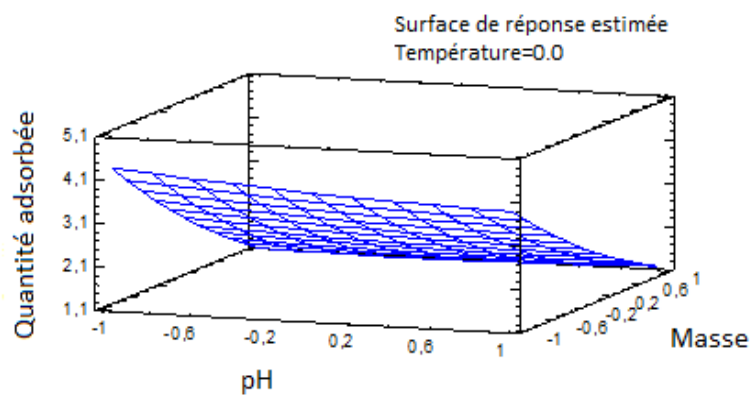


Figure VI.16: Surface de réponse correspondant au couple pH - Masse

Les surfaces de réponse du couple pH - Masse représentés sur la (**Figure VI.17**) montrent que la quantité adsorbée est optimale lorsque le pH et la masse son

Conclusion

Conclusion

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dont souffre le monde entier. La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coute de plus en plus cher ce qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbant moins couteux à partir de matière naturelle. Les coproduits de crevette très abondant en Algérie et très peu exploité peut être valorisé grâce à la mise en place d'un procédé d'exploitation en vue de l'obtention de charbons actifs utilisés dans le traitement des effluents liquides.

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les procédés utilisant l'adsorption ont constitué alors souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base.

L'objectif principale de cette étude consiste à l'élimination de colorants organique par adsorption avec un matériau sous deux forme : brut et traité (moyennant certaines conditions optimales de préparation liées au traitement et aux activations) dans le cadre général de la valorisation biotechnologique des coproduits de la mer.

Les résultats de la caractérisation nous ont informé grâce à l'EDX que par rapport au matériau brut (CB) le charbon préparé est composé de plus de carbone, les images MEB montre la création de différent types de surfaces, que la recherche du point de charge nul de nos matériaux révèle que les surfaces des matériaux sont chargées positivement dans la zone de pH acide et négativement dans la zone de pH basique.

Les performances de ces matériaux vis-à-vis des polluants organiques (BM et RC) ont été étudiées en utilisant l'adsorption en batch.

L'élimination des deux polluants en fonction du temps suit la cinétique du modèle de pseudo second ordre suggérant une chimisorption. Ce modèle présente de bons coefficients de corrélation R^2 et de calcul d'erreur (somme)

Les valeurs de R ainsi que celles des sommes montre que des deux modèles appliqués, c'est celui de Langmuir qui régit les isothermes d'adsorption des polluants.

Conclusion

Il est aisément compréhensible que compte tenu de la surface des adsorbants tantôt acide que le colorant basique soit plus retenu, et, tantôt basique et dans ce cas c'est le colorant acide qui est retenu.

L'augmentation de la température pendant le processus d'adsorption des deux polluants a un effet favorable sur le CT et défavorable sur le CB dans l'intervalle étudié.

L'optimisation par le plan d'expérience a permis de cibler les paramètres influençant notre adsorption : la masse de l'adsorbant, la température et le pH du milieu représenté par le diagramme de Pareto.

Le plan d'expérience a permis de minimiser le nombre d'essais.

La valeur optimum de la quantité adsorbée au point optimal obtenu par le logiciel en valeur réelle est égale la quantité adsorbée maximale.

La valeur du coefficient de détermination montre une bonne adéquation entre les valeurs prédites et expérimentales.

Les surfaces de réponses indiquent le niveau de chaque paramètre opératoire afin d'aboutir à une quantité adsorbée optimale.

Enfin, au vu de l'ensemble des résultats obtenus, nous avons réussi à montrer qu'un déchet de la mer tel que les coproduits de crevettes et qu'un charbon préparé à base de ces coproduit ont la capacité de retenir des polluants organiques en mode statique.

Il serait intéressant :

-D'évaluer les performances de ces adsorbant sur d'autres polluants tel que les métaux lourd et surtout

-De voir leur efficacité en réacteur continu en vue d'extrapoler les résultats à l'échelle industrielle.

-D'améliorer l'exploitation de ces coproduit en employant d'autres activations du matériau de base.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Mebarek Guergueb, Abderrazak Ferhat., 2021., "La gestion des eaux en Algérie : Vers un nouveau paradigme", *Journal of Advanced Economic Research*, Université El oued, Algérie, volume 06, pages 303-315.
- [2] Boek Supérieur., 2016., "Chimie de l'environnement ", Bibliothèque royale de Belgique-Bruxelles.
- [3] J.-L. Escudier, B. Gillery, H. Ojeda et F. Etchebarne., 2019., " Control of the salinity of irrigation water for viticulture", *EDP Sciences*, numéro 7.
- [4] Rémi Barbier., 2009., "Le buveur d'eau et le recyclage des eaux usées", *Espaces et sociétés* ,numéro 9, pages 107 -121.
- [5] C. Serra Wittling, B. Molle., 2017., "Evaluation des économies d'eau à la parcelle réalisables par la modernisation des systèmes d'irrigation". *Irstea.*, pages149.
- [6] Maria R, Alexandre A. Vassiliadis., 2005., " Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents", *ELSEVIER, Journal of Colloid and Interface Science*, pages 37-44.
- [7] Rashed, MN., 2001., " Removal of lead from contaminated water using mineral adsorbents", *The Environmentaliste* 21, pages 187-195.
- [8] Yingjie Dai, Qiya Sun, Wensi Wang, Lu, Mei Liu, et al., 2018., " Uses of agricultural wastes as adsorbents for contaminant removal", *Chemosphere*, volume 211, pages 235-253.
- [9]Randriamahatody.Z., Sylla.KSB., Nguyen.HTM., Donnay-Moreno.C., Razanamparany.L., Bourgougnon.N et Bergé.JP., 2011., " Proteolysis of shrimp (*Peaneus monodon*) by-products from Madagascar", page 220-228.
- [10] Nekah Fatiha et MelleHouti Fatiha., 2020., "Caractérisation de coproduits de la crevette rouge *Aristeus antennatus* ((RISSO,1816) ", *Mémoire de fin d'étude*, Université Djilali Bounaama de Khemis Miliana.
- [11]Anders R Kristensen, Joerg Gsponer ,Léonard J Foster.,2013., "Le taux de synthèse des protéines est le régulateur prédominant de l'expression des protéines au cours de la différenciation", *Système de Biologie moléculaire* ,Tome 9, numéro 1.
- [12] Florence Campan.,2010., "Le traitement et la gestion des déchetsmenagers a la reunion : Approche géographique ", *Thèse de doctorat*, Université de la Réunion.
- [13] Marcel-M. Chartier., 1974., "Les types de pollutions de l'eau", *Norois*, volume 82, pages 183-193.
- [14] Bouziani M. . Aslah F.,2008., "Application Of The Chlorine Pebbles In The Disinfection Of The Wells In El Oued", *Le Journal de l'Eau et de l'Environnement*, volume 7, pages 52-64.

- [15] Gaëlle Triffault-Bouchet.,2004., "Effets sur les écosystèmes aquatiques lenticques des émissions de polluants provenant de différents modes de valorisation/élimination de déchets - Application à des mâchefers d'IUOM et à des boues de dragage de canaux"., Thèse de doctorat en Biochimie et biologie appliquée.
- [16] Marcel Bournérias., 1971., "Le problème de la pollution par les déchets domestiques dans un village arctique : Puvirnituk, Nouveau-Québec"., Erudit, volume. 15, pages 559-568.
- [17] Romain Garcier., 2005., "La pollution industrielle de la Moselle française. Naissance, développement et gestion d'un problème environnemental, 1850-2000"., Thèse de doctorat, Sciences de l'Homme et Société / Géographie.
- [18] Christophe Toussaint Soulard., 2005.," Farmers and water pollution by nitrates. A geographical approach to agricultural practices"., Natures Sciences Sociétés, volume 13, pages 154-164.
- [19] Mohamad Albakjaji., 2010., " La pollution de la mer méditerranée par les hydrocarbures liée au trafic maritime"., Thèse de doctorat en Droit public.
- [20] F. Pelissier., 1980., " La lutte contre la pollution et sa prévention ".,Méditerranée, volume 39, pages 65-76.
- [21] Elías Razo-Flores, Maurice Luijten, Brian A. Donlon, Gatzeltinga, and Jim A. Field.,1997.," Complete biodegradation of the azo dye azodisalicylate under anaerobic conditions"., ACS Publications, volume 31, pages 2098–2103.
- [22] Chebli Derradji., 2012., "Photodégradation directe et induite de micropolluants organiques (cas d'un colorant azoïque) "., Thèse de doctorat, Université Ferhat-Abbas.
- [23] IARC (Centre international de recherche sur le cancer).,1982., " Monographies sur l'évaluation du risque cancérigène des produits chimiques pour l'homme ". 29 Lyon, France
- [24] Specht, K. Platzek, T.,1995.," Teintures et finitions textiles - Remarques sur les aspects toxicologiques et analytiques "., Deut. Lebensme. -Rundsch. 91, pages 352-359.
- [25] Beaubien, Cédric., 2015., "Toxicité de deux lanthanides (La, Ce) sur l'algue verte *Chlorellafusca*. " Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Maîtrise en sciences de l'eau, pages 128.
- [26] Little, LW. Chillingworth, M A.,1974., "Selected dyes and their effect"., American Dye Manufacturers Institute. New York.
- [27] Clarke. AE. Anliker, R.,1980., "Organic dyes and pigments, in The Handbook of Environmental Chemistry "., Springer-Verlag, Berlin.

- [28] Khadhraoui, M. Trabelsi, H. Ksibi, M. Bouguerra, S. Elleuch, B., 2009., “Decoloration and detoxification of a Congo red dye solution using ozone treatment for possible water reuse “. , Journal of Hazardous Materials, volume 161, pages 974-981.
- [29] Posé, Nassima, Zouagui, Razika., 2017., “Etude comparative de la photodégradation d'un colorant cationique et d'un colorant anionique en phase homogène et hétérogène ”., Thèse de doctorat, Université d'Algérie.
- [30] A Jaffey, MR Harmon, NA Villani, EK Creighton, GS Johnson, U. Giger, JR Dodam., 2017., ”Traitement à long terme au bleu de méthylène chez un chien atteint de méthémoglobinémie héréditaire causée par un déficit en cytochrome b5 réductase”., Journal de médecine interne vétérinaire, volume 31, pages 1860-1865.
- [31] Koffi Kowouvi., 2019., ”Mises en forme pharmaceutiques du bleu de méthylène pour le traitement du paludisme : nanoformulations nucléolipidiques et formes orales adaptées ”., Thèse de doctorat, Université de Bordeaux.
- [32] Daryoush Hamidi-Alamdari, Saied Hafizi-Lotfabadi, Ahmad Bagheri-Moghaddam, Hossin Safari, et al., 2021.,” Methylene blue for the treatment of hospitalized COVID-19 patients: A randomized, controlled, open-label clinical trial, phase 2”, Clinical Research Journal, pages 190-198.
- [33] Carlos J Roldan, Kent Nouri, Thomas Chai, Billy Huh., 2017., ”Bleu de méthylène pour le traitement des douleurs rebelles associées à la mucite buccale, Pratique de la douleur”, pages 1115-1121.
- [34] Lucy Cusinato., 2016., ”Chimie de surface de nanoparticules de ruthénium : approches théoriques”., Thèse de doctorat, Université de Toulouse III.
- [35] Lulu Zhao.,2016., ”Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate”., Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [36] YS Ho, G. McKay (Boursier)., 1998.,” A comparison of kinetic chemisorption models applied to the removal of pollutants from various absorbents”, Process Safety and Environmental Protection, volume 76, pages 332-340.
- [37] Lin Wang ,Rong Xing ,Song Liu ,ShengbaoCai, Huahua Yu ,Jinhua Feng , Rongfeng Li ,Pengcheng Li., 2010., ” Synthesis and evaluation of a thiourea modified chitosan derivative applied for the adsorption of Hg (II) from synthetic wastewater ”., ELSEVIER, International Journal of Biological Macromolecules ,volume 46, pages 524-528.
- [38] R. Kh. Khamizov., 2020., ”A pseudo-second order kinetic equation for sorption processes ”., Russian Journal of Physical Chemistry, volume 94, pages 171–176.

- [39] Nasly Delgado ,Alberto Capparelli, Agustín Navarro ,Damián Marino., 2019., ” Pharmaceutical elimination of emerging pollutants from water by powdered activated carbon: Study of the kinetics and adsorption equilibrium ”.,ELSEVIER , Environmental management journal, volume 236, pages 301-308.
- [40] Calvet.R., 2003., ”Le sol propriétés et fonction ”Tome I Constitutions, Structures, Phénomènes aux interfaces”., Editions France Agricoles, pages 270-375.
- [41] Guechi El-Khamssa., 2013., ”Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sortants non conventionnels et à faible coût " “., Thèse de doctorat, Université Badjimokhtar de Annaba.
- [42] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson., 1974.,” A general treatment and classification of solute adsorption isotherms. I. Theoretical”., Journal of Colloid and Interface Science, volume 47(3), pages 755-765.
- [43] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith., 1960., “Adsorption studies. Part XI. A classification system of adsorption isotherms in solution, and its use in the diagnosis of adsorption mechanisms and in the measurement of the specific surface area of solids.”, Journal of the Chemical Society, pages 3973-3993.
- [44] Yuri Park, Godwin A. Ayoko ,Ray L. Frost., 2011., “Application of organic clays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media “., ELSEVIER ,Journal of Colloid and Interface Science, volume 354,pages 292-305.
- [45] Marcus J ,Sims Neil V, Rees Edmund ,JF Dickinson ,Richard G.Compton.,2010., “Effects of thin-film diffusion in the electrochemical detection of nicotine on basal plane pyrolytic graphite (BPPG) electrodes modified with multi-wall carbon nanotube layers (MWCNT-BPPG) “., ELSEVIER , Sensors and actuators B: Chemical, volume 144, pages 153-158.
- [46] Ghiles Dahi ., 2016., “Etude expérimentale et modélisation par approche radiative d'un photoréacteur pour la production d'hydrogène“., Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont II.
- [47] Anett Kondor ,András Dallos., 2014., “Adsorption isotherms of certain alkyl aromatic hydrocarbons and surface energies on faujasite Y zeolite partially dealuminated by reverse gas chromatography “., ELSEVIER , Chromatography Journal A, volume 1362, pages 250-261.
- [48] Konstantin Hadjiivanov., 2014., “Chapter two - Identification and characterization of surface hydroxyl groups by infrared spectroscopy “., ,ELSEVIER , Advances in catalysis, volume 57, pages 99-318.
- [49] Leticia F.Velasco, RémyGuillet-Nicolas, GáborDobos, Matthias Thommes ,Peter Lodewyck., 2016., ” Towards a better understanding of the water adsorption hysteresis in activated carbon by scanning isotherms ”., ELSEVIER ,Carbone, volume 96 , pages 753-758.

- [50] Thanh X. Nguyen Suresh K. Bhatia., 2012., “Characterization of accessible and inaccessible pores in microporous carbons by a combination of adsorption and small angle neutron scattering “., ELSEVIER ,Carbone, volume 50, pages 3045-3054.
- [51] Ting Lee, Chee-HeongOoi, Radzali Othman and Fei-Yee Yeoh., 2014., “Fibre de carbone activée - L'hybride de la fibre de carbone et du charbon actif “., Centre d'études avancées.
- [52] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S.W. Sing., 2015., “Physisorption des gaz, avec une référence particulière à l'évaluation de la surface et de la distribution de la taille des pores (rapport technique IUPAC) “., Journal de chimie pure et appliquée.
- [53] Wenzhong Shen et Weibin Fan., 2013, “Carbones poreux contenant de l'azote : synthèse et application“ ., Journal de chimie des matériaux A.
- [54] Vladimir M.Gun'ko ,OleksandrP.Kozynchenko, Stephen R.Tennison ,Roman Leboda ,JadwigaSkubiszewska-Zięba , SergeyV.Mikhalovsky., 2012., “Comparative study of nanopores in activatedcarbon by HRTEM and adsorption methods“ , ELSEVIER ,Carbon, volume 50, pages 3146-3153.
- [55] LijuanJia, Jiakai Ma, Qiuyi Shi, and Chao Long.,2016., “Predicting the adsorption equilibrium of VOCs on hypercrosslinked polymeric resin at environmentally relevant temperatures and concentrations using reverse gas chromatography “., ACS Publications.
- [56] Konstantin Hadjiivanov .,2014., “Chapter two - Identification and characterization of surface hydroxyl groups by infrared spectroscopy “., ELSEVIER ,Advances in Catalysis, volume 57, pages 99-318.
- [57] José. L. Sotelo, Araceli R. Rodríguez, María M. Mateos,Sergio D. Hernández,Silvia A. Torrellas &Juan G. Rodríguez., 2012 ., “Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbonaceous materials “., Journal of Environmental Science and Health, Part B Pesticides, food contaminants and agricultural waste,volume 47.
- [58] Marija R. Zoric, Erik J. Askins, XiaoxiaoQiao et Ksenija D. Glusac., 2021., “Strong electronic coupling of graphene nanoribbons on the basal plane of a glassy carbon electrode “., ACS Publications.
- [59] Garten, V.A, Weiss, D.E., 1957., “The pair of chromene-carbonium ions in carbon “, Journal australien de chimie.
- [60] Chen-Chia Huang ,Hong-Song Li ,Chien-Hung Chen., 2008., “Effect of acidic surface oxides of activated carbon on ammonia adsorption “.,ELSEVIER, Dangerous Materials Journal,volume 159, issues 2–3, pages 523-527.

- [61] Lopez-Ramon.M. V, Stoeckli.F, Moreno-Castilla.C, Carrasco-Marin.F., 1999., “On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques”. Carbon 37, pages 1215-1221.
- [62] Morterra, C, Low, M.J.D, Severdia, A.G., 1984.” IR studies of carbon. 3. Oxidation of cellulose charcoals”. Carbon 22, pages 5–12.
- [63] Polania. L., A., Papirer.E., Donnet, J.B. et Dagois.G., 1993.,” Modification and interaction of oxygen functions at the surface of activated carbon”. Carbon 31, pages 473-479.
- [64] Miguel Angelo do Amaral, Junior Jorge, Tadao Matsushima, Mirabel Cerqueira, Rezende Emerson, SarmientoGonçalves, JossanoSaldanha, MarcuzzoMaurício, Ribeiro Baldan.,2017.,” Production and Characterization of Activated Carbon Fiber from Textile PAN Fiber”., Journal of aerospace technology and management.
- [65] Paul Dornath, Wei Ventilateur ., 2014., ” Dehydration of fructose to furans over zeolite catalyst using carbon black as adsorbent” ., ELSEVIER, Microporous and mesoporous materials, volume 191, pages 10-17.
- [66] Huabin Zhang,Guigao Liu ,Li Shi ,Jinhua Y., 2017 ., ”Catalyseurs à atome unique: nouveaux matériaux multifonctionnels en catalyse hétérogène”., Matériaux énergétiques avancés.
- [67] Mikhail. L .Rabinovich, Olesya Fedoryak ,Galina Dobele ,Anna Andersone ,Barbara Gawdzik ,Mikael E. Lindström ,Olena Sevastyanova., 2016., ”Carbon adsorbents from industrial hydrolysis of lignin: the USSR / Eastern Europe experience and its importance for modern biorefineries”., ELSEVIER , Renewable and sustainable energy reviews, volume 57, pages 1008-1024.
- [68] Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M., 2005.,” Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a review”., Chémosphère, pages1049- 1070.
- [69] Seggel, Anika; De Young, Cassandra., 2016.,”Implications of climate change for fisheries and aquaculture”. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, FAO Fisheries and Aquaculture Circular.
- [70] A. Cadun , S. Cakli , D.Kisla ., 2005., ” Une étude de la marinade des crevettes roses profondes (*Parapenaeuslongirostris*, Lucas, 1846) et sa durée de conservation” ., Chimie alimentaire ,volume 90, pages 53-59.
- [71]Maria M Criaes, Ian C Zink, Michael B Robblee, Joan A Browder .,2020., ”Abondance saisonnière et comportement journalier des crevettes à col de cygne (espèce de *Rimapenaeus* Pérez Farfante&Kensley, 1997) (*Decapoda* : *Dendrobranchiata* : *Penaeidae*) dans le nord-ouest de la baie de Floride, Floride, États-Unis”., Journal de biologie des crustacés , Volume 40, pages 498–511.

- [72] Etienne Rivot, Félix Massiot-Granier, Etienne Prévost, J. White, G. Chaput, A. Romakkaniemi, H. Pulkinnen, T. Pakkarinen, SamuMäntyniemi., 2020.,” Better understand the dynamics of wild populations of Atlantic salmon to optimize their management. The contribution of Bayesianhierarchicalmodels”., HAL, pages 1-21.
- [73] Anaïs Penven., 2014., ” La gestion des ressources et des territoires : Application à la mise en œuvre de projets de valorisation de sous-produits de poisson. ”, Géographie-Sciences de l’environnement, Thèse de doctorat, Université de Nantes.
- [74] Assaad Sila ‘Ali Bougatef ., 2016., “Antioxidant Peptides from Marine Byproducts: Isolation, Identification and Application in Food Systems”., ELSEVIER , Journal of Functional Foods, volume 21, pages 10-26.
- [75]Jie Pan ‘Jinghan Wang ,Linghong Tang,Junhua Bai ,Ran Li,Yinbin Lu,Gang Wu., 2020 ., ”Digital study on the thermohydraulic performance of a printed circuit LNG vaporizer ”., ELSEVIER, Applied Thermal Engineering, volume 165.
- [76] Patrick Chapoutot, Benoît Rouillé, Daniel Sauvant, Bénédicte Renaud., 2018., ”Les coproduits de l’industrie agro-alimentaire : des ressources alimentaires de qualité à ne pas négliger”., INRAE Production animales.
- [77] J. Rigaud, É. Andrieu1., 2017.,”Méthode d’analyse et d’optimisation des paramètres laser par plan d’expérience de type Doehlert ”., Université de Toulouse, Institut Carnot Chimie Balard CIRIMAT, INPT-ENSIACET.
- [78] M. Fadil, A. Farah, B. Ihssane, T. Haloui, S. Rachiq,2015.,” Optimization of the parameters influencing the hydrodistillation of Rosmarinusofficinalis L. by the response surface methodology”., Journal of materials and environnement science.
- [79] Rabier, François., 2007.,”Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire”., Institut National Polytechnique de Toulouse, pages 164.
- [80] F. Baillet ,JP Magnin, A. Cheruy ,P. Ozil., 1997., ”Tolérance et absorption de cadmium par une biomasse de *Thiobacillus Ferroxi* dans Technologie de l'environnement ” , volume 18, pages 631-637.
- [81] Goupy(J)., 1999.,”Plans d’expérience pour surfaces de réponse”., Édition Dunod, Paris.
- [82] Jacques Goupy., 2005., ”What type of experimental design to find and verify the robustness of analytical methods?”., ELSEVIER , Analytica Chimica Acta , volume 544, numéros 1–2 , pages 184-190.
- [83] Jacques VAILLÉ, Jacques GOUPY., 2006., ”Construire et interpréter un Plan d’expériences factoriel complet”, Revue MODULAD, numéro 35.

- [84] GOUPY, Jacques., 2000., "Modélisation par les plans d'expériences", Techniques de l'ingénieur Mesures et contrôle, vol RB1, pages R275.1-R275.23.
- [85] José Enrique et Gonzalez-Ramirez., 2013., "Contribution au contrôle par la modélisation d'un procédé de cristallisation en continu", Thèse de doctorat, Institut des sciences technologies Paris.
- [86] Daniel Scida ·Mustapha Assarar ·Christophe Poilâne, Rezak Ayad ., 2013., "Influence of hygrothermal aging on the damage mechanisms of the epoxy composite reinforced with flax fibers", ELSEVIER , Composites Part B: Engineering, volume 48 , pages 51-58.
- [87] Dr. YAHIAOUI Idris., 2015., "Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré", Thèse de doctorat, Université de Bejaia pages 46.
- [88] Marjolaine Métadier., 2011., "Traitement et analyse de séries chronologiques continues de turbidité pour la formulation et le test de modèles des rejets urbains par temps de pluie", Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [89] S. Aoudj A. Khelifa N. Drouiche ., 2017., "Removal of fluoride, SDS, ammonia and turbidity from semiconductor wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation" ., ELSEVIER , Chémospère , volume 180 ,pages 379-387.
- [90] Benamraoui Faouzia., 2014., " Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture", Faculté de Technologie département de génie des procédés.
- [91] De Gruyter., 2017., " Adsorption of carbon dioxide using activated carbons with a large specific surface area derived from local carbons modified by agents KOH, NaOH and ZnCl₂", Journal International of Chemical Reactor Engineering.
- [92] Ian Fleming, Dudley Williams., 2019., " Spectroscopic methods in organic chemistry", Springer Nature Suisse SA publisher Springer, Cham, pages 432.
- [93] Tavlieva, M. P., Genieva, S.D., Georgieva, V.G. et Vlaev, L. T., 2013. "Kinetics study of bright green adsorption of aqueous solution in white rice ", Journal of Colloid and Interface Science, pages 112-122.
- [94] Nandi, B. K, Goswami, A, et Purkait, M.K., 2009., " Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin ", Journal of Hazardous Materials, pages 387-395.
- [95] Saoudi Fatiha, Hireche Nourhane, Ait Hamoudi Souhila., 2017., "Adsorption en milieu aqueux des molécules aromatique sur des zéolithes", Thèse de doctorat.

- [96] Muthanna J. Ahmed Samar K. Dhedan ., 2012., "Equilibrium isotherms and modeling of the kinetics of the adsorption of methylene blue on activated carbon based on agricultural waste" ., ELSEVIER, Fluid phase balance, volume 317, pages 9-14.
- [97] Hanen Guedidi, Ben Slama., 2015., "Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques" ., Université de Grenoble et Université de Tunis El Manar.
- [98] Meriem Belhachemi, Fatima Adnoun., 2011., "Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons" ., Appl Water Sci, volume 1, pages 111-117.
- [99] Yu-Run Lin Hsisheng Teng., 2002., "Mesoporous carbons from the carbonization of waste tires and their application in wastewater bleaching " ., ELSEVIER , Microporous and mesoporous materials , volume 54 , pages 167-174.
- [100] Augustine E. Ofomaja, Yuh-Shan Ho ., 2007., "Equilibrium adsorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fiber as sorbent " ., ELSEVIER, Dyes and pigments, volume 74, pages 60-66.
- [101] Sbah Elbariji, Maria Elamine, Habiba Eljazouli, Hassan Kabli, Abdellah Lachera, Abdallah albourine., 2006., "Treatment and upgrading of wood by-products, Application to the elimination of industrial dyes " ., ELSEVIER, Chemistry Reports, volume 9 , pages 1314-1321.
- [102] Albourine, A. Laabd, M. El Jaouhari, A. Chafai, H. Aarab, N. Bazzaoui, M., 2015., "Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of monoazo dyes on polyaniline" . J. Mater. Environ. Sci, volume 6, pages 1049-1059
- [103] Venkat, S. M. ; Indra, D. M. ; Vimal, C. S (2007). "Use of Bagasse Fly Ash as an Adsorbent for the Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution". Dyes Pigments, volume 73, pages 269-278.
- [104] Sweta Mohan , Vijay Kumar , Devendra Kumar Singh et Syed Hadi Hasan., 2016., "Synthesis and characterization of the rGO / ZrO 2 nanocomposite for better removal of fluoride from water: kinetic, isothermal, thermodynamic modeling and its adsorption mechanism " ., Avances RSC, numéro 90.
- [105] Gasmi Anouar., 2020., "Elaboration d'un adsorbant à partir des coproduits de la mer : Application à la rétention des colorants textiles" ., Mémoire de fin d'étude.
- [106] Mahmut Özacar., Ayhan Şengi., 2004., "Application of kinetic models to the sorption of dyes dispersed on alunite " ., ELSEVIER , Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, volume 242, pages 105-113.

[107] Uma R. Lakshmi ,Vimal Chandra Srivastava, IndraDeo Mall ,Dilip H. Lataye.,2009., ” Rice hull ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorption characteristics for Indigo Carmin dye ”., ELSEVIER, Journal de gestion de l'environnement ,volume 90 , pages 710-720.

[108] Mohamad Amran Mohd Salleh, Dalia Khalid Mahmoud, Wan Azlina Wan Abdul Karim ,Azni Idris., 2011., ”Adsorption of cationic and anionic dyes by agricultural solid waste: a comprehensive review ”., ELSEVIER, Desalination, volume 280 , pages 1 à 13.

[109] Khelifa,N. Basly,,JP Hamdi, B. Baudu, M., 2015., “Preparation of novel diatomite-based composites: applications in organic effluents sorption”., Journal: Desalination and Water Treatment, volume 57, pages 12443-12452

[110] Viinikanoja, A. Kauppila, J. Damlin, P. Mäkilä,E. Leiro, J. Ääritalo, T. Lukkari ,J .,2014., "Interactions between graphene sheets and ionic molecules used for the shear-assisted exfoliation of natural graphite"., Carbon , volume 68, pages 195–209.