

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر وتهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
D'INGENIEUR D'ETAT EN SCIENCES DE LA MER

Option : Biotechnologie marine

Thème

Rétention des polluants organiques par un adsorbant élaboré à base de déchets marins

Réalisé par

HABIB Nawel

HELAIMIA Rahma

Encadré par

Mme KHELIFA Nedjma

Mme BELLIL Ghania

Soutenu le 01/10/2023 devant le jury suivant

Mme MEHDID.S	Professeur	ENSSMAL	Président
Mme DAHMANI .N	Professeur	ENSSMAL	Examinatrice
Mme MAOUEL .D	Responsable Incubateur	ENSSMAL	Examinatrice
Mme MAHI. FZ	Membre	ENVREDET	Examinatrice
Mme KHELIFA N	MCA	ENSSMAL	Promotrice
Mme BELLIL G	Doctorante	U.S.T.H. B	Co-promotrice

Promotion : 2022/2023

Remerciements

Nous remercions DIEU tout puissant de nous avoir donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce travail.

Nos remerciements s'adressent aussi à notre promotrice, Mme **KHELIFA. N**, maitre de conférences à l'ENSSMAL, pour ses orientations, ses conseils constructifs et la confiance qu'elle nous a accordé en nous proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire.

Notre gratitude et nos sincères remerciements s'adressent à Mme **BELLIL. G**, doctorante à l'USTHB qui a Co-encadré ce travail, pour son écoute, sa disponibilité et son aide précieuse pour la correction tout au long de la période de rédaction.

Nous tenons à remercier Mme **MEHDID. S**, professeur à l'ENSSMAL pour l'intérêt qu'elle porte à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Nous tenons à témoigner notre reconnaissance à Mme **DAHMANI. N**, professeur à l'ENSSMAL, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Nos remerciements vont également à l'équipe d'ingénieurs des laboratoires de l'ENSSMAL qui nous ont accompagnés tout au long de la partie pratique, sans oublier Mr. **MENSERI**, Mme **BENREDOUANE** et Mr **DEHMANI**, chercheurs au CRTSE qui nous ont aidés à réaliser l'analyse MEB.

Un grand merci aussi pour l'équipe de l'incubateur Blue Start pour leur formation enrichissante surtout Mme **MAOUEL D**, responsable d'incubateur et Mme **MAHI FZ** d'avoir examiner notre BMC.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à mes chers parents qui ont toujours été à mes côtés, qu'ALLAH les bénissent et les protègent

À mes jolies sœurs Djouher et Karima et mon petit frère Khaled

À mon mari Imad

À toute ma famille

A toutes mes amies

À tous ceux qui m'aiment

À Ma binôme Nada

Nawel

Dédicace

Je dédie ce travail,

A mes chers parents.

Mais aucune dédicace ne serait témoin de mon profond amour, mon immense gratitude et mon plus grand respect,

A mes frères et sœurs pour leurs soutiens moraux, leurs encouragements et leurs sacrifices,

À tous les amis et ma famille,

À mon binôme Nawel.

Rahma

Table des matières

Liste des figures	I
Liste des tableaux.....	II
Liste des abréviations	III
Table de matières.....	IV
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : GENERALITES	
I. Pollution de l'eau	3
II. Le colorant.....	3
III Impacts des colorants sur l'environnement	4
IV. Traitement des effluents colorés	4
a) Traitement physique	4
b) Traitement chimique.....	5
c) Traitement biologique.....	5
V. Généralités sur le phénomène d'adsorption	6
V.1. Définition de l'adsorption	6
V.2 Types d'adsorption	6
V.2.1 Adsorption physique (physisorption).....	6
V.2.2 Adsorption chimique (Chimio-sorption) :.....	7
V.3 Mécanisme d'adsorption d'un colorant :.....	7
V.4. Les deux modes d'adsorption	8
V.4.1 Adsorption en mode continu (lit fixe).....	8
V.4.2 Adsorption en mode discontinu (batch)	8
V.5 : Modélisation :.....	9
V.5.1 Modélisation de la cinétique et isothermes d'adsorption.....	9
V.7 Etude thermodynamique	10
VI : CHARBON ACTIF.....	11
VI. 1 : C'est quoi un charbon actif	12
VI.2 : Description de la Structure	12
VI.3 : Fonctions de surface.....	13
VI. 4 : Charbon actif comme adsorbant et ses applications.....	13
VI.5 : Préparation des CA.....	14
VII : Généralités sur l'espadon et le thon.....	16
VII.1 : Classification de 'espadon et du thon selon WORMS.....	16

VII.2 : Les coproduits d'origine marins :	17
VII.3 : Valorisation des coproduits.....	17
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES	
II.1. Présentation des produits et du matériel utilisés.....	21
II.2. Etapes de préparation des matériaux :	21
II.2.1. Lyophilisation :	21
II.2.2. Elaboration des adsorbants.....	21
II.3. Préparation des solutions de Bleu de Méthylène	23
II.3.1. Préparation de la solution mère.....	23
II.3.2. Préparation des solutions étalons :	23
II.4. Procédure d'adsorption	24
II.4.1. Effet de masse.....	25
II.4.2. Cinétique d'adsorption	25
II.4.3. Isothermes d'adsorption	26
II.4.4 Effet du pH.....	26
II.4.5 effet de température	26
II.4.5. effet de la concentration	27
II.5. Evaluation de la quantité adsorbée	27
II.6. Techniques de caractérisation des matériaux	28
II.6.1. Détermination du point de charge nulle (pH _{pzc}).....	28
II.6.2. Détermination du taux d'humidité	29
II.6.3. Détermination des taux de cendres	29
II.6.4.Détermination du taux des matières volatiles	30
II.6.5. Caractérisation par microscopie à balayage électronique	30
CHAPITRE III : Résultats et discussions	
I. Choix des matériaux.....	33
II. Caractérisation des matériaux.....	36
II.1.Taux d'humidité, de cendres et de matières volatiles	36
II.2 pH au point de charge nulle (pH _{pzc})	36
II.3. Microscopie à Balayage Electronique (MEB)	37
III. Résultats de l'adsorption	38
III.1 Effet de masse.....	38
III.3. Isothermes d'adsorption.....	40
III.4. Etude paramétrique	42
III.4.1. Effet du pH	42

III.4.2. Effet de concentration.....	42
III.4.3. Effet de température.....	43
IV. Modélisation des cinétiques et isothermes	44
IV.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption	44
IV.2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption	46
V. Etude thermodynamique.....	47
Conclusion générale	49
Business Modèle Canva	61

Liste des figures

Figure I.1: Structure poreuse de CA.....	13
Figure I.2: Représentation de micro structure CA	13
Figure I.3: Schéma du processus le plus usuel pour produire un charbon Actif	16
FigureI.4: <i>Thunnus thynnus</i> (Thon).....	16
Figure I.5: <i>Xiphias gladius</i> (Espadon)	16
FigureI.6: Produits dérivés des coproduits de poissons	18
FigureII.7: Os lyophilisés (a : Espadon, b : Thon)	21
Figure II.8: dispositif d'activation chimique	23
FigureII.9: Solutions étalons de BM	24
FigureII.10: Adsorption de BM en agitateur muni d'un bain thermostaté (model Memmert SV 1422).....	25
Figure II.11: Isothermes d'adsorption BM.....	25
FigureII.12: spectrophotomètre UV visible.....	27
FigureII.13: Droite d'étalonnage de BM	28
FigureII.14: Détermination de point de charge nulle (pHpzc)	29
FigureII.15: Microscope électronique à balayage	31
FigureIII.16 : Etude comparative des adsorbants (SP4/SP2/SP3 et TP1/TP2/TP3/TP4).....	33
FigureIII.17: Diagramme représentatif de la préparation des adsorbants retenus.....	35
FigureIII.18: point isoélectrique des adsorbants SP2 et TP1	35
FigureIII.19: Image MEB des adsorbants	38
FigureIII.20: Effet de masse des matériaux sur l'adsorption du BM	39
FigureIII.21: Cinétiques d'adsorption du BM sur les deux adsorbants SP2 et TP1.....	40
FigureIII .22: Isothermes d'adsorption BM+ SP2 /TP1.	41
FigureIII. 23: Effet du pH sur la capacité d'adsorption de BM+ SP2 et BM+ TP1	42
FigureIII. 24: Effet de concentration du BM /SP2 et BM/TP1	43
FigureIII. 25: Effet de température sur l'adsorption	44
FigureIII. 26: Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	45
FigureIII. 27: Modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption	46
FigureIII. 28: Etude thermodynamique sur l'adsorption du BM sur SP2 et TP1	47

Liste des tableaux

Tableau I.1: Caractéristiques du Bleu de Méthylène	5
Tableau I.2: Les modèles les plus répondus	11
Tableau I.3: Systématique des espèces.....	17
Tableau II.4: Les produits, matériel utilisés	20
Tableau II.5: Préparation des solutions	22
Tableau III.6: Taux d'humidité, des cendres et de matières volatiles du SP2	36
Tableau III.7: Paramètres des modèles PFO /PSO /Elovich des cinétique d'adsorption	45
Tableau III.8: Paramètres des modèles Langmuir /Elovich des isothermes d'adsorption	46
Tableau III.9: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur le SP2	48
Tableau III.10: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur TP1	48

Abréviations

BM : Blue de méthylène

CA : charbon actif

CNRA : centre de recherche nucléaire d'Alger

ENSSMAL : Ecole nationale supérieure des sciences de la mer et aménagement du littorale

CaCl₂ : carbonate de calcium

HCL : chlorure d'hydrogène

HNO₃ : acide nitrique

H₂SO₄ : acide sulfurique

KJ : kilo joule

KOH : hydroxyde de potassium

MEB : microscope à balayage électronique

m³ : mètre cube

nm : Nanomètre

NaOH : hydroxyde de sodium

pH : potentiel d'hydrogène

PHpzc : potentiel d'hydrogène d'un point de charge nulle

Introduction générale

En Algérie après l'extension des villes, les complexes industriels réalisés en zone périphérique urbaine se retrouvent actuellement en plein centre urbain et leurs rejets constituent une des pollutions les plus ardues de l'environnement. Les pollutions liées à l'activité humaine sont constituées en partie par des polluants issus de l'agriculture, des transports, des usages domestiques dilués dans les eaux usées ou de l'industrie.

Parmi ces polluants, de très nombreuses molécules proviennent des industries textiles qui rejettent des quantités importantes d'effluents, qui sont indéniablement chargées en colorants fortement toxiques et non biodégradables.

Afin de contrer cette menace de pollution, ces effluents seront nécessairement traités avant d'être largué dans la nature. Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption [1], [2]. L'adsorption est une procédure efficace et simple dans son utilisation et est la plus approprié pour l'élimination des colorants [2].

Plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, animales) sont utilisés pour le traitement des eaux [3], [4], [5]. En effet le charbon actif est l'adsorbant de choix [4], mais vu son prix et le cout de sa régénération, plusieurs chercheurs se sont penchés sur la synthèse d'autre matrices à base de matières abondantes et très bon marché [2].

Des initiatives liées notamment à la biotechnologie, au respect de l'environnement et particulièrement à la création de la valeur ajoutée du secteur de la pêche, de l'aquaculture et spécialement de l'industrie de transformation de produits marins, permettent de tirer le meilleur des déchets de poissons [6], [7], [3].

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail dont l'objectif est de préparer plusieurs adsorbants à base **d'os de poissons**, puis d'évaluer leur capacité de rétention vis-à-vis du bleu de méthylène.

Ce mémoire est donc structuré en trois grands chapitres :

Le premier chapitre est relatif à une synthèse bibliographique sur, le phénomène d'adsorption, le colorant Bleu de méthylène, le charbon actif et sa préparation, la modélisation des cinétiques et isothermes d'adsorption, et les notions sur les paramètres thermodynamiques

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale où sont relatés les protocoles de préparations des adsorbants et de caractérisations ainsi que les procédures expérimentales

Introduction générale

utilisées dans les tests d'adsorption (cinétiques et isothermes) du bleu de méthylène sur les différents adsorbants élaborés.

Le troisième chapitre présentera les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions relatives à,

- la caractérisation des adsorbants,
- l'étude de l'adsorption en système discontinu du Bleu de Méthylène sur les adsorbants élaborés,
- l'étude de l'effet des paramètres (masse, pH, température et concentration) sur la procédure d'adsorption ainsi que la détermination des paramètres thermodynamique (ΔS° , ΔH° , ΔG°)
- la modélisation des cinétiques et isothermes en utilisant diverses équations mathématiques,

En fin, Une conclusion générale et quelques perspectives achèveront cette étude.

I. Pollution de l'eau

L'eau dans la nature n'est jamais pure quel que soit son état (solide, liquide ou gazeux), de par les impuretés qu'elle peut renfermer et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux. Les différentes sources de pollutions sont :

- d'origine agricole : provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau [8].
- d'origine urbaines : résulte des eaux résiduaires principalement domestique, ces eaux contiennent des déjections humaines telles que les urines, excréments, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments, peuvent aussi contenir des eaux de rejets industriels, ayant normalement subi au préalable un traitement afin d'atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [9].
- d'origine industrielle : provient des effluents évacués par les usines dérivant principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations industrielles, ces effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie) [10]. Ils sont responsables de la perturbation de l'équilibre des écosystèmes.

II. Le colorant

Il existe deux familles de colorants utilisés en teinture. Il s'agit des **colorants naturels** provenant de matières minérales (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule) ou organiques (abondance de carbone dans la formule chimique du colorant) et la famille des colorants synthétiques ; provenant de la synthèse chimique [11].

Les colorants naturels, furent extraits du milieu naturel (plantes, animaux et minéraux). Le coût d'obtention était souvent très élevé et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Du fait de leur cherté, on les utilise peut-être dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques, en revanche presque plus dans l'industrie textile, du cuir et du papier soumis à des réglementaires plus stricte [12].

Les colorants synthétiques, ont vu le jour au 19^e siècle, mais c'est au moment de l'expansion des industries que les colorants de synthèse se sont popularisés pour leur efficacité et la variété

de couleurs qu'ils peuvent créer. Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille à partir des matières premières, et grâce à une série de procédés chimiques, La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 tonnes par an et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 %.

Ils ont aussi la capacité de donner une couleur au textile qui ne changera pas dans le temps, suite à l'exposition à divers facteurs (lavage, soleil, sueur, etc.)[13].

III. Impacts des colorants sur l'environnement

Les colorants de synthèse utilisés lors de l'étape de teinture des textiles ont plusieurs impacts sur leur environnement. Ils sont responsables de l'eutrophisation des cours d'eau par le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement [14] et le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants [15]. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

IV. Traitement des effluents colorés

Compte tenu de la composition très hétérogène des colorants synthétiques, leur biodégradation est impossible ; à cet effet le traitement des eaux de rejet industrielles nécessite une technique de dépollution adaptée [16] qui conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physique-chimique et biologique assurant l'élimination de ces polluants par étapes successives.

-première étape : enlever tout ce qui est matière en suspension par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physicochimiques assurant une séparation solide-liquide.

-deuxième étape : éliminer les polluants par des techniques qui se divisent en trois types [17] :

a) Traitement Physique

- Adsorption (sur charbon actif)

-Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)/ Osmose inverse, filtration / Incinération.

b) Traitement Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaCl, H₂O₂),

Réduction (Na₂S₂O₄), / Méthode complexométrique, / Résine échangeuse d'ions.

c) Traitement Biologique

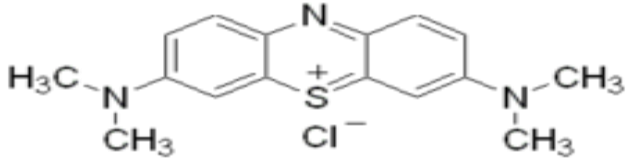
Traitement aérobie

Traitement anaérobie

L'annexe 1 présente sous forme de tableau les principaux avantages et inconvénients des techniques utilisées pour le traitement des colorants.

Dans ce travail, nous avons choisis de travailler avec le Bleu de Méthylène (BM). Il est généralement choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne [18] et en raison de sa structure moléculaire stable [19]. Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène sont inscrites dans le **Tableau I.1**

Tableau I.1: Caractéristiques du Bleu de Méthylène

<p>Propriétés chimiques ;</p> <p>Formule brute : C₁₆H₁₈ClN₃S</p> <p>Masse molaire : 319, 85 g/mol</p> <p>composition : C ; 60,08 %, H ; 5,67 %, Cl 11,08 %, N 13,14 %, S 10,03 %</p> <p>pH : 6,5</p>	<p>Propriétés physiques ;</p> <p>Solubilité : 40 g·l⁻¹ eau à 20 °C 10 g·l⁻¹ éthanol à 20 °C</p> <p>Point de fusion : 180°C</p> <p>$\lambda_{max} = 664nm$</p>
<p>Structure et appellation chimique ;</p>  <p>Chlorure de tétraméthylthionine Bleu</p>	<p>Colorant basique ou Colorant cationique</p>

Les données toxicologiques révèlent que l'utilisation du bleu de méthylène n'as aucun danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [20], tant que la dose ne dépasse pas 7mg/kg. Il n'est pas fortement dangereux, mais il a quand même un effet nocif sur les organismes vivants par sa présence dans les eaux à long terme. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même une coloration de la peau si la dose est trop élevée [21], d'où la nécessité de l'éliminer des eaux de rejets.

V. Généralités sur le phénomène d'adsorption

V.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est une opération de transfert de masse ; un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (liquide ou gaz) (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant). Les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas tous à la même vitesse ni dans les mêmes proportions ; cela permet la séparation des divers composés. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et, une absorption du gaz. L'adsorption dépend à la fois de l'adsorbant (l'interface) et de l'adsorbât (l'effluent). Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique et/ou des propriétés physico-chimiques des polluants [22]

V.2 Types d'adsorption

v.2.1. Adsorption physique (physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waal. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface des solides favorisés par un abaissement de la température [23]

V.2.2 L'adsorption chimique (Chimio-sorption) :

L'adsorption de type chimique résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waal) avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif (polluant) et les sites actifs de l'adsorbant. Elle est spécifique est irréversible_avec modification des propriétés chimiques et électroniques de l'adsorbant [24]

La Chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

L'enthalpie relative à la Chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol.

V.3 Mécanisme d'adsorption :

L'adsorption des molécules dans la phase liquide ou gazeuse sur la surface de l'adsorbant se produit principalement en suivant les étapes suivantes :

1. transfert de masse des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe vers la particule de l'adsorbant ;
2. transfert des particules par diffusion dans les pores remplis de liquide et migrent le long de la surface solide des pores.
3. transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs ;
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

L'adsorption est un processus influencé par divers facteurs qui dépendent à la fois de l'adsorbant et de l'adsorbât, un tableau regroupant ces facteurs est déposé dans **l'annexe 2**.

V.4. Les deux modes d'adsorption

Il existe deux modes d'adsorption ; l'adsorption en mode continu sur lit fixe et l'autre en mode discontinue effectuée en lit mobile

V.4.1 Adsorption en mode continu (lit fixe)

L'adsorption dynamique en lit fixe est un procédé de traitement en mode continu, l'eau à traiter passe à travers un adsorbant mis dans des colonnes d'adsorption à hauteur et section connues, l'écoulement peut être ascendant via une pompe ou descendant par gravitation.

V.4.2 Adsorption en mode discontinu (batch)

L'expérience d'adsorption en mode discontinu (ou en mode statique) se déroule dans un réacteur parfaitement agité, où le liquide est mis au contact de l'adsorbant.

Il est en général nécessaire de faire au préalable une étude cinétique de l'adsorption pour établir le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre (t_{eq} : le temps où l'élimination du polluant ne s'effectue plus). La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. La quantité adsorbée par un adsorbant particulier à l'équilibre dépend de la concentration du pH et de la température du milieu ainsi que de la nature et de la quantité de l'adsorbant

Lorsque des expériences sont menées à température constante la fonction résultante est couramment appelée **isotherme d'adsorption**.

Le principe est de mettre en contact une masse d'adsorbant (m_a) avec un volume V d'une solution d'adsorbant à la concentration initiale C_0 , l'adsorption va provoquer une diminution de cette concentration. Lorsque l'équilibre est atteint, il faut donc séparer le solide de la solution libre (que l'on nomme surnageant), et mesurer sa concentration en adsorbant C_e :

L'adsorption dépend du couple adsorbant/adsorbant et nécessitent des intervalles de temps différents pour atteindre l'équilibre. L'équation suivante représente la capacité d'adsorption d'un adsorbant pour un adsorbant particulier à tout moment t .

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m_a} * V \quad (\text{eq 1})$$

Avec :

q = Quantité adsorbée (mg d'adsorbant/g d'adsorbant)

$-q = q_t$ au temps t pendant le suivi de la cinétique,

$-q = q_e$ à l'équilibre (à t_{eq}) pour l'isotherme

C_0 : concentration initiale de l'adsorbant ($\frac{mg}{l}$)

C_e : concentration de la solution après adsorption (mg/l)

V : volume de la solution (l)

m_a : masse d'adsorbant (g)

Les résultats obtenus au cours de tels essais peuvent être généralement interprétés selon des relations empiriques ou des modèles théoriques.

V. 5 : Modélisation de l'isotherme et de la cinétique d'adsorption

a- isotherme : L'objectif de l'interprétation est de corréler l'isothermes d'adsorption avec des propriétés caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbant

-nature de l'interaction, quantification de l'énergie d'interaction ;

-propriétés de la phase adsorbée : densité, arrangement des molécules ;

-texture de l'adsorbant : surface spécifique, volume poreux, taille et forme des pores. [25]

b- cinétique : Parmi les modèles de la cinétique d'adsorption, il y'a des modèles basés sur ;

✓ **L'énergie des liaisons** : la vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules de solutés et les surfaces, la diffusion moléculaire n'intervient pas ce qui correspond à des suspensions de particules adsorbants non poreuse

✓ **La composition des milieux** : la vitesse de sorption à un instant est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre

✓ **La diffusion** : la vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués le (**Tableau I.2**) regroupent les modèles les plus utilisés. [26]

V.6 Etude thermodynamique

De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final : ΔG (enthalpie libre de l'état final - enthalpie libre de l'état initial).

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpie (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbant, Un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé.

La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG (KJ/mol), qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que ΔG soit négatif. La chaleur d'adsorption est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{eq (2)}$$

Avec : ΔG : variation d'enthalpie libre (KJ/mol),

ΔH : variation d'enthalpie (KJ/mol) ; ΔS : variation d'entropie (J / (mol. K)).

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$)

La mesure de la chaleur d'adsorption (ΔH) est le principal critère qui permet de différencier la Chimisorption de la physisorption.

En règle générale, la variation d'énergie libre (ΔH) pour la physisorption est comprise entre 0 et 40 (KJ/mol), cependant, la Chimisorption est comprise entre une gamme de 40 à 200 (KJ/mol). Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de la relation associée à la équation (3) de Vant'Hoff, suivant ces équations [27]

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{eq (3)}$$

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad \text{eq (4)}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \text{Ln}K_d \quad \text{eq (5)}$$

$$\text{Ln}K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right)\frac{1}{T} = \text{eq (6)}$$

Où K_d : constante de distribution

R : constate des gaz parfait (J / mol. K)

T : température absolue [K]

Tableau I.2 : Equations utilisées pour la modélisation

Modèle	Equation non linéaire	Tracé
Pseudo-1 ^{er} ordre	$qt = qe[1 - \exp(-k_1t)]$	$\ln(qe - qt) \text{ vs } t$
Pseudo-2 nd ordre	$qt = \frac{k_2 * k_2^2 * t}{(1 + qe * k_2 * t)}$	$\frac{t}{qt} \text{ vs } t$
		$\frac{1}{qt} \text{ vs } \frac{1}{t}$
		$qt \text{ vs } \frac{qt}{t}$
		$\frac{t}{qt} \text{ vs } t$
Elovich	$qt = \frac{1}{B} \ln(ABt)$	$qt \text{ vs } \ln(t)$
Freundlich	$qe = K_f Ce^{1/n}$	$\ln(qe) \text{ vs } \ln(Ce)$
Langmuir	$qe = \frac{qmKlCe}{1 + KlCe}$	$\frac{Ce}{qe} \text{ sv } Ce$

VI : CHARBON ACTIF

VI. 1 : C'est quoi un charbon actif

Le charbon actif est un matériau doté d'une surface spécifique élevée qui lui confère un fort pouvoir adsorbant [27], Ce matériau est obtenu à partir de différentes ressources riches en carbone, comme le bois, la noix de coco, la houille, le lignite ou encore la tourbe. Il est l'adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées, des applications dans différents domaines tel que la décoloration et la purification des liquides, la récupération des solvants, ou encore pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération. Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores (**Figure.I.1**). Cependant cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques, en particulier les composés organiques volatiles [28]

VI.2 : Description de la Structure

La structure atomique des charbons actifs est depuis longtemps le sujet d'intenses recherches, ce n'est que récemment que cette structure a été imagée.

En effet, des analyses par microscopie électronique à haute résolution ont permis pour la première fois d'obtenir des images de la structure atomique d'un charbon actif commercial, ces analyses ont montré sans équivoque l'organisation des cycles carbonés en feuillets (**Figure I.2**) Ainsi, la structure des charbons actifs peut être assimilée à un assemblage aléatoire de feuillets constitués par des poly cycles aromatiques hexagonaux et pentagonaux comparable à du papier chiffonné, traversé de pores allant de quelques Angströms à quelques dizaines de nanomètre.

Cette structure poreuse permet aux particules de charbon actif de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur [30]. L'espace entre ces feuillets constitue la microporosité du charbon. L'aspect aléatoire de taille de pores peut rendre la sélectivité du matériau très faible.

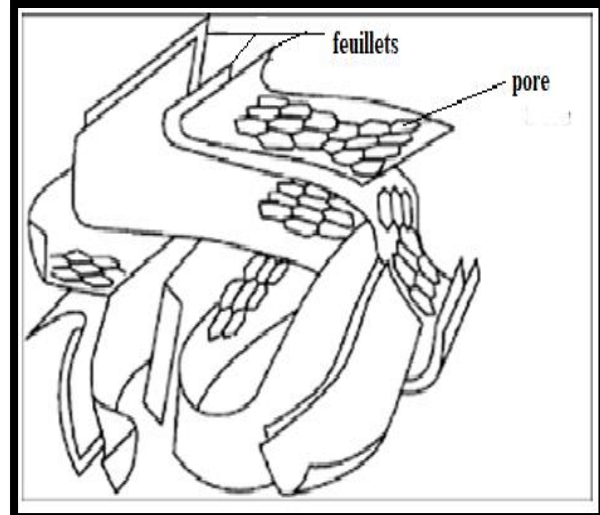
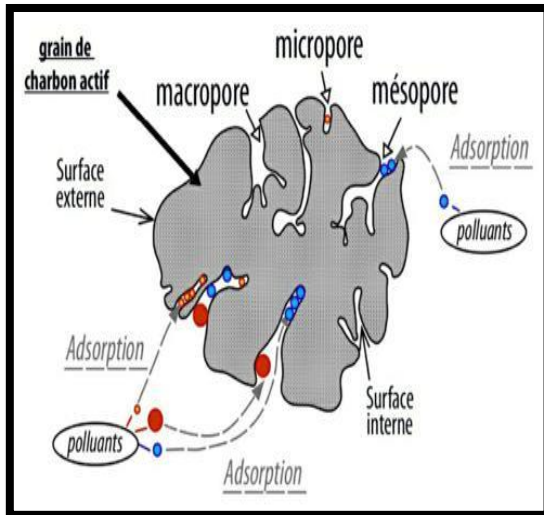


Figure I.1 : structure poreuse de CA

Figure I.2 : Représentation de la micro structure CA

VI.3 : Fonctions de surface

La surface très développée fait des charbons actifs des matériaux aux propriétés physiques très intéressantes. Néanmoins, bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, il peut également contenir des quantités variables d'oxygène et d'hydrogène disant les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques. Mais également en quantités résiduelles des atomes de chlore, de phosphore, de soufre...etc. Les propriétés de surface du charbon peuvent être caractérisées et parfois même quantifiées par différentes analyses : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, désorption programmée en température, zétamétrie, méthode de Boehm ou analyses de photoélectrons induits par rayon X.

VI. 4 : Charbon actif comme adsorbant et ses applications

Depuis de nombreuses années, les applications domestiques et industrielles utilisent les adsorbants appelés charbons actifs (CA) Ils jouent un rôle important dans divers secteurs économiques, notamment l'alimentation, la pharmacie, la chimie, le pétrole, la métallurgie et l'automobile. Ils sont également de plus en plus utilisés dans le domaine des catalyseurs. La variété des CA en termes de composition chimique et de texture explique leur gamme extraordinairement large d'utilisations. Environ 400 tonnes de carbone commercialement actif (CAC) sont consommées dans le monde chaque année, selon les estimations 82% de la

consommation globale est représentée par l'utilisation en phase liquide. De nombreux domaines d'application sont inclus, simultanément pour le traitement de l'eau, de l'air ou du gaz.

Les adsorbants à très large spectre appelés CAC sont très efficaces pour capter les micropolluants organiques et inorganiques qui sont rejetés dans l'air. Par exemple, les CAC permettent d'éliminer la couleur, la pollution diffuse (pesticides, organohalogénés), les hydrocarbures ou non, l'odeur, le goût et les chlorures dans tous les types d'eau, y compris les eaux potables, domestiques et industrielles. Ces adsorbants sont également utilisés pour éliminer les odeurs des locaux clos (désodorisation), pour récupérer les solvants des industries chimiques, les métaux précieux (or, argent...) et autres composés inorganiques des industries hydro métallurgiques.

De plus, les CA ont un effet catalytique sur la réduction du chlore libre, ce qui peut être utile dans les procédés de décoloration. L'utilisation de l'CA présente également l'avantage majeur de ne pas produire de sous-produits, contrairement aux méthodes d'oxydation chimique. [30]

VI.5 : Préparation des charbons actifs

Tout produit commercialisable à haute teneur en carbone et à faible pourcentage de composés inorganiques peut être utilisé comme matière première. Cependant, l'utilisation du CA dans le traitement de l'eau nécessite une variété de qualités de produits pour répondre aux besoins des diverses applications. Ces qualités changent en fonction du matériau de départ.

La **figure I.3** montre l'organigramme le plus courant de la procédure de production d'un charbon actif. La fabrication du charbon actif s'effectue soit par activation physique ou bien par activation chimique.

Dans l'activation chimique ; la carbonisation et l'activation chimique sont généralement effectuées en une seule étape et à des températures inférieures à 700 °C en décomposant thermiquement le matériau initial qui a été infusé avec des activateurs chimiques comme l'acide phosphorique, le chlorure de zinc ou l'acide sulfurique, l'hydroxyde de potassium, etc., ces agents activateurs fonctionnent simultanément avec des agents déshydratants et oxygénant. Ces traitements d'activation visent à dilater et modifier la structure poreuse du carbone. Cet agent chimique favorise, de façon catalytique, la déshydratation, la carbonisation ainsi que la réorganisation structurale du produit. Cette réorganisation développe des micros et méso pores, tout en gardant partiellement la porosité initiale du précurseur. La nature de l'atmosphère gazeuse (vapeur d'eau, CO₂, CO, gaz inertes) peut également jouer un rôle important dans les

mécanismes d'activation, en particulier pour le bois. Cette activation concerne plutôt les précurseurs tels que le bois, des noyaux de fruits.

Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait selon deux étapes : la pyrolyse de la matière première suivie d'une activation physique.

- **Pyrolyse**

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées (généralement entre 400 et 900°C) sous un courant continu de gaz inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils. Elle fournit des matériaux (les carbonisats) ayant une structure poreuse limitée qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation [32].

- **Activation physique**

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à fabriquer un produit fortement poreux. Les procédés divers de préparation des charbons actifs se rattachent à l'un des deux modes d'activation dénommés activation physique et activation chimique.

- L'activation physique suit deux phases. La première phase, dite de carbonisation, est en général menée à des températures relativement modérées (400 à 500 °C). Elle a pour but l'élimination de composés organiques et la formation d'un carbonisat. Ensuite, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800 °C ou encore par un mélange de ces gaz. Cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m²/g), alors que le carbonisat original n'a en général qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 m².g⁻¹).

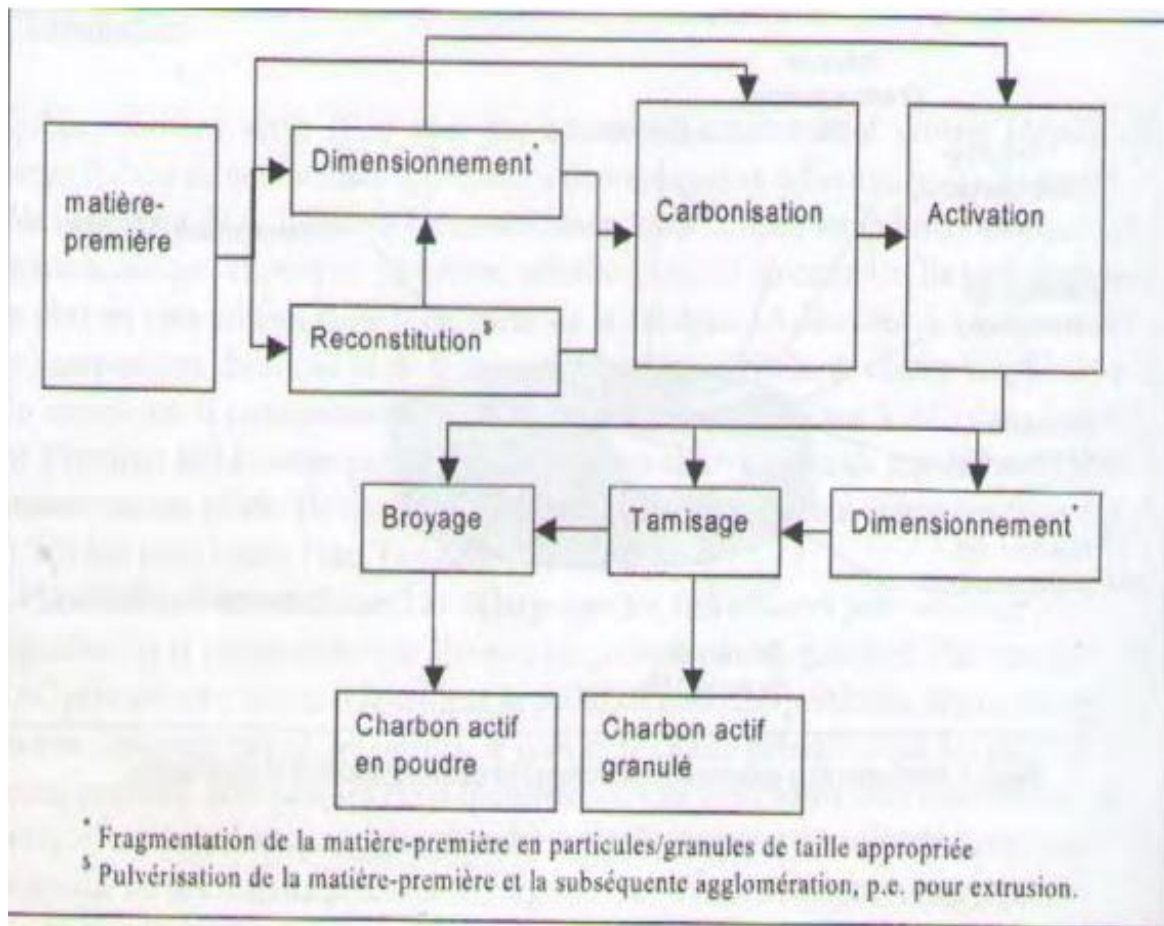


Figure I.1: Schéma du processus le plus usuel pour produire un charbon Actif [29]

VII : Généralités sur l'espadon et le thon

Les figures I.4 et I.5 représentent les deux poissons et le tableau I.3 regroupe les systématiques de chacun d'entre eux.

VII.1 : Classification du thon et de l'espadon selon WoRMS



Figure I.2: *Thunnus thynnus* (thon)

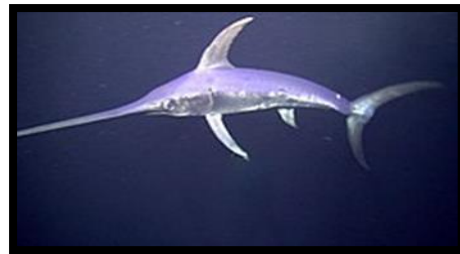


Figure I.3: *Xiphias gladius* (espadon)

Tableau I.2: Systématique des espèces

Systématique	<i>Thunnus thynnus</i> (Thon)	<i>Xiphias gladius</i> (Espadon)
Règne	Animalia	Animalia
Embranchement	Chordata	Chordata
Sous embranchement	Vertebrata	Vertebrata
Order	Perciformes	Carangiformes
Famille	Scombridae	Xiphiidae
Genre	<i>Thunnus</i>	<i>Xiphias</i>
Espèce	<i>Thunnus Thynnus</i>	<i>Xiphias gladius</i>

VII.2 : Les coproduits d'origine marin :

Les coproduits désignent les sous-produits, les captures accessoires, les rejets, les invendus...etc. définis comme tout ce qui n'est pas utilisés ou consommés habituellement par l'homme, mais récupérables et utilisables après traitement. Ils proviennent des procédés traditionnels de transformation des produits de la mer comme le filetage, l'éviscération, l'étêtage, le pelage, le lavage, la décongélation ou la cuisson de produits bruts. Ce sont, par exemple, les viscères, branchies, squelettes internes, carapaces ou coquilles...etc. Ils représentent de 30 à 60% de l'animal. [31]

VII.3 : Valorisation des coproduits

Le produit dérivé est le produit commercial obtenu à partir d'un coproduit. Compte tenu de l'importance des coproduits, de nombreux efforts ont été réalisés pour les utiliser dans diverses applications : l'alimentation animale ou humaine, la diététique, la nutraceutique, la pharmaceutique, le cosmétique et d'autres applications. A partir d'un même type de coproduit (os, viscères, arêtes, peau) il est possible d'obtenir différents produits dérivés, la **figure I.6** regroupe les différents dérivés susceptibles d'être fabriqués [34]

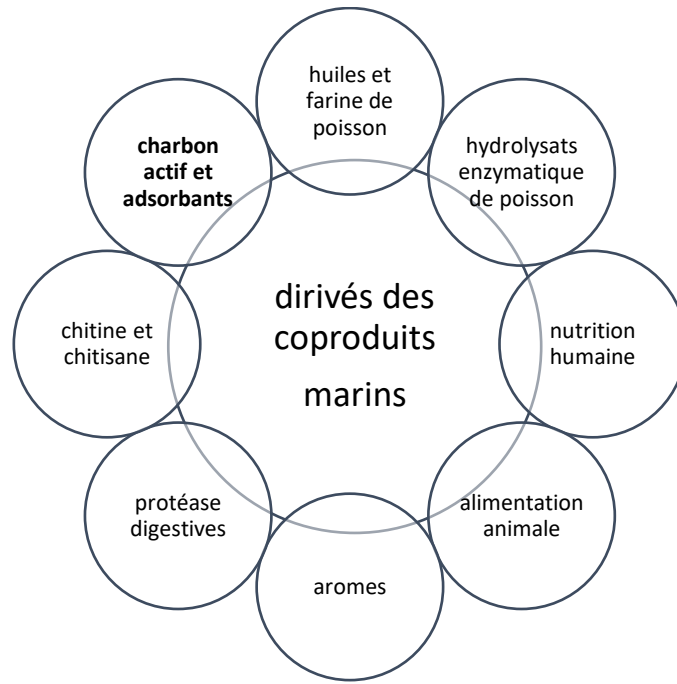


Figure I.4: Produits dérivés des coproduits de poissons [31]

CHAPITRE II

Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

Nous avons réalisé ce travail dans les laboratoires LCP1 et 2 de l'Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral (ENSSMAL).

Une étude expérimentale a été faite pour suivre le phénomène d'adsorption d'un colorant textile (Blue de Méthylène (BM)), à partir d'adsorbants préparés à partir de déchets marins (les os d'Espadon et de Thon).

I. Présentation des produits et du matériel utilisés

Tous les produits chimiques et équipements qui ont été mis à notre disposition dans le laboratoire pour réaliser nos expériences, sont répertoriées ci-dessous (**Tableau II.4**)

Tableau II.3: Produits, matériels utilisés

Produits	Matériels	Appareilles
<ul style="list-style-type: none">• Hydroxyde de Sodium (NaOH)• Acide Chlorhydrique (HCL)▪ Nitrate de potassium (KNO₃)▪ Acide Sulfurique (H₂SO₄)▪ Bleu de Méthylène (C₁₆H₁₈ClN₃S)▪ Eau Distillé▪ Chlorure de Calcium (CaCl₂)▪ Acide Nitrique (HNO₃)	<ul style="list-style-type: none">▪ Fioles (50 ; 100 ; 1000 ; 2000) ml▪ Bêchers▪ Erlenmeyers▪ Entonnoirs▪ Cuves en quartz▪ Pipettes▪ Micropipettes▪ Ballon à chauffer▪ Büchner tunnel▪ Papiers filtres▪ Spatules▪ Flacons▪ Creusets en céramique▪ Mortier▪ Tamis /pompe à vide	<ul style="list-style-type: none">• Four à moufle (Model WiseTherm)• Agitateur magnétique▪ Agitateur muni d'un Bain thermostaté (batch)▪ PH metre▪ Étuve▪ Spectrophotomètre UV Visible▪ Chauffe ballon▪ Centrifugeuse▪ desiccaeur

II.1 Etapes de préparation des matériaux :

L'objectif principal de cette étude est de valoriser des déchets marins, à savoir les os d'espadon et de thon, provenant de la pêcherie d'Alger. Une fois récupéré ; ces os (**Figure II.7**) sont lyophilisés au laboratoire de la station de Sidi Fredj, les échantillons récupérés sont notre matière première nommée (M1).

II.1.1 Lyophilisation :

Avant le traitement les os subissent une lyophilisation, (consiste à déshydrater l'os) pour mieux le réduire en poudre.

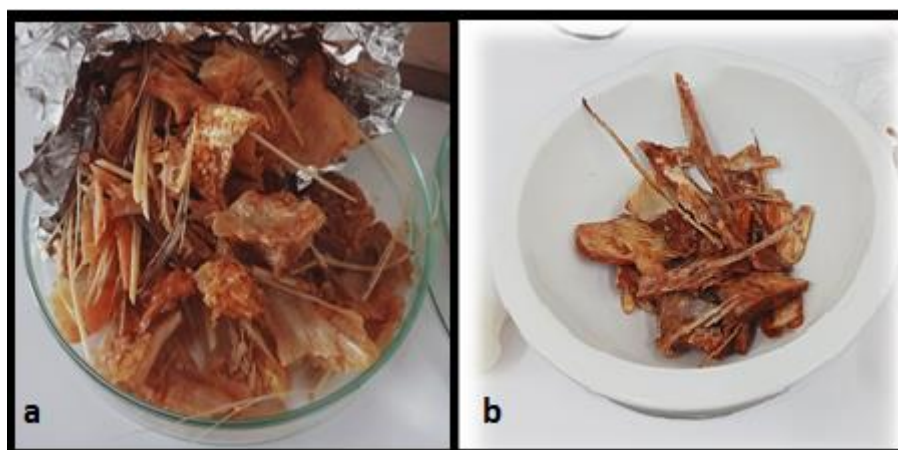


Figure II.5: Os lyophilisés (a : Espadon, b : Thon)

II.1.2 Elaboration des adsorbants

Pour la préparation des adsorbants, on a fait subir aux Os des deux poissons 4 protocoles différents ; pour ce faire il a fallu utiliser 4 solutions dont leur préparation est détaillée dans le **tableau II.5**.

Les protocoles suivis pour la préparation des différents adsorbants sont les suivants :

Protocole 01

Prendre 50 g d'os réduits d'Espadon ou de Thon, les plongez dans la solution (CaCl₂:S1) pendant une journée complète, ensuite, les sécher dans l'étuve pendant une nuit à 105°C , poursuivre avec une carbonisation dans un four à moufle à 400°C pendant 1 heure, ce qui donnera le carbonisât, après broyage le matériau est transférée dans un bécher contenant une solution de (CaCl₂ :S2) avec un rapport masse/volume de ½. Placer le bécher sur une plaque

Chapitre II : Matériels et méthodes

chauffante équipée d'un agitateur magnétique 50°C pendant 3 heures (comme illustré dans la **figure II.8 a**).

Filtrer le mélange et rincer le matériau à l'eau distillé jusqu'à ce que l'eau de lavage ait un Ph neutre, après filtration y ajouter la solution (H₂SO₄; S3), laisser agir pendant une demi-heure, puis filtrer et laver abondamment le matériau (pH neutre), le matériau est nommé soit SP1 (pour l'adsorbant à base d'Espadon) soit TP1(pour l'adsorbant à base de Thon) est séché à 105°C puis stocké dans un dessiccateur dans des flacons hermétiques.

Tableau II.4: préparations des solutions

Solution	S1 CaCl₂ saturée	S2 CaCl₂ (1M)	S3 H₂SO₄ (12%)	S4 NaOH (0,1M)
Méthode de préparation	Dans un litre d'eau on dissout du CaCl ₂ jusqu'à atteindre la saturation	Dissoudre 110 g de CaCl ₂ dans un litre d'eau en agitant jusqu'à une dissolution totale	Prélever 120 ml d' H ₂ SO ₄ et les ajouter dans une fiole d'un litre, complétant avec de l'eau distillé jusqu'à atteindre le trait de jauge	Dans une fiole d'un litre introduire 4g de NaOH puis ajouter de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge

Protocole 02

50 g d'os réduits sont rincés soigneusement à l'eau distillée chaude. Ensuite, transférer dans la solution (S4 : NaOH) le mélange est mis sous agitation à 80°C pendant 2 heures, après lavage (ph neutre) et filtration le matériau est séché à 80°C dans l'étuve pendant 24 heures puis stocké dans un dessiccateur dans des flacons hermétiques. Le matériau est ainsi nommé soit SP2 (pour l'adsorbant à base d'Espadon) soit TP2 (pour l'adsorbant à base de Thon)

Protocole 03

Prendre 800 g d'échantillons sont ajoutés dans de l'acide sulfurique (S3) pour imprégnation pendant 24h

Après filtration la patte est placée dans l'étuve à 120°C pendant 2h, la matière est par la suite introduite dans un four à moufle pendant 1 heure à une température de 350°C. Une fois le four refroidi, LE CHARBON est lavé minutieux à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH neutre, puis

procédez au séchage et au stockage du charbon. Le matériau obtenu est nommé soit SP3 (pour l'adsorbant à base d'Espadon) soit TP3 (pour l'adsorbant à base de Thon)

Remarque : la patte du SP3 n'as pas sécher, nous étions obligés de l'abandonner dès l'étape qui a suivi l'imprégnation

Protocole 4 : une carbonisation dans un four à moufle pendant 1 h15 min à une température de 400°C, suivie d'une activation, à l'acide chlorhydrique(S5) (**figure II.8 b**) sont réalisées sur des petits morceaux de coproduits, après un lavage à l'eau distillé jusqu'à atteindre un pH neutre, le charbon obtenu est nommé soit SP4 (pour l'adsorbant à base d'Espadon) soit T4 (pour l'adsorbant à base de Thon)

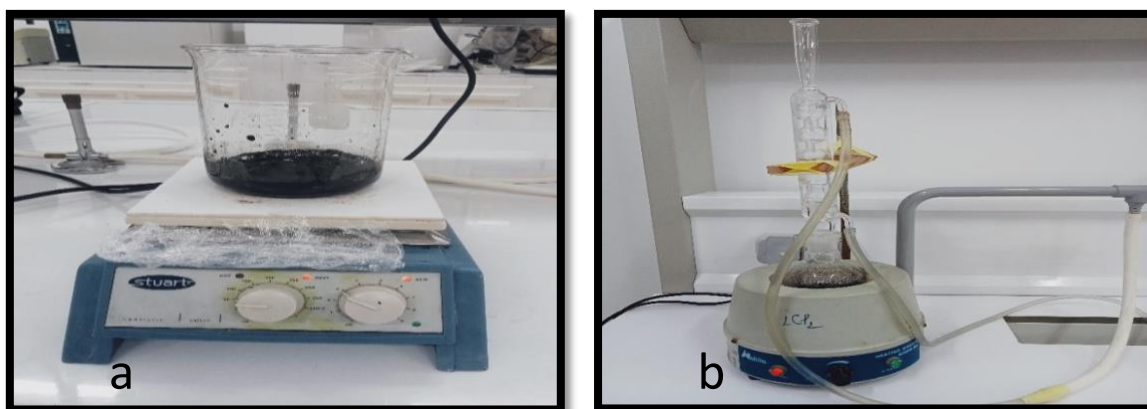


Figure II.6: diapositif d'activation chimique

II.3 Préparation des solutions de Bleu de Méthylène

II.3.1. Préparation de la solution mère

La solution mère du bleu de méthylène (BM) est préparée à partir d'un gramme de bleu de méthylène dilué dans un litre d'eau distillée.

II.3.2 Préparation des solutions étalons :

Les solutions étalons préparées (**Figure II.9**), sont obtenues par des dilutions successives de la solution mère jusqu'à l'obtention des concentrations désirées. Cette opération est réaliser afin d'établir une droite d'étalonnage dans le but de déduire les concentrations inconnues des solutions contenant du BM



Figure II.7: solutions étalons de BM

II.4. Procédure d'adsorption

Afin de déterminer la performance de rétention des matériaux, nous avons réalisé une étude paramétrique, à savoir l'effet de masse, de température, de Ph et de concentration sur l'adsorption de BM. Un suivi de la cinétique d'adsorption et des isothermes d'équilibres a été réalisé

Le temps nécessaire à l'équilibre et de réaliser l'étude des équilibres d'adsorption, pour enfin apprécier les capacités des charbons à adsorber le polluant BM, nous avons suivi la cinétique d'adsorption.

Nous préparons plusieurs erlenmeyers contenant la solution (BM), nous ajoutons ensuite l'adsorbant, on met la solution sous agitation en régime statique, dans un agitateur en batch, muni d'un bain thermostaté pour contrôler la température des différentes isothermes, afin d'étudier les isothermes d'équilibres et les cinétique d'adsorption (**figure II.10**).



Figure II.8: adsorption de BM en agitateur muni d'un bain thermostaté (model Memmert SV 1422)

Les adsorbants (SP2) et (TP1), sont soumis à un séchage dans l'étuve pendant 24h avant chaque expérience, pour éliminer l'eau physisorbée sur leur surface, à la fin de chaque adsorption les solutions passent à la centrifugation, puis on récupère le filtrat pour être analysé au spectrophotomètre UV-visible

II.4.1. Effet de masse

Nous avons introduit dans des flacons 50 ml de solution de BM avec différentes masse d'adsorbant {0.01g/0.02g/0.03g/0.06g/0.08g/0.09g/0.1g} après 24h d'agitation dans le batch, les solutions sont passés à la centrifugation puis le filtrat est analysé au spectrophotomètre UV – visible pour vérifier la quantité de BM restante (détermination de la concentration à l'équilibre C_e)

II.4.2. Cinétique d'adsorption

On dépose plusieurs flacons de 100ml, contenant 0,05g d'adsorbant remplis par 50 ml de solutions BM (C_0 (mg/l)). Les flacons sont mis sous agitation dans le batch à **température ambiante** et seront retirés à des **temps bien précis** (5min/15min/20min/30min/60min/120/180min/240/300min/420min). après filtration ; les filtrats sont récupérés pour passer à l'analyse au spectrophotomètre UV- visible. Les expériences des cinétiques sont menées en fonction du temps pour chaque concentration de BM

II.4.3. Isothermes d'adsorption

On dépose plusieurs flacons de 100ml, contenant 0,05g d'adsorbant remplis par 50 ml de solutions BM ($C_{i0(mg/l)}$: 20mg/l ; 30mg/l ; 50mg/l ; 60mg/l ; 70mg/l ; 80mg/l ; 100mg/l ; 200mg/l ; 300mg/l) Les flacons sont mis sous agitation dans le batch à une température bien déterminée et seront retirés au bout de 7h.(**figure II.11**)

Les températures utilisées sont 15°C/20°C/35°C/45°C

Les filtrats sont récupérés après centrifugation pour être analysés au spectrophotomètre UV-visible



Figure II.9: Isothermes d'adsorption BM

II.4.4 Effet du pH

On introduit 50ml de sol de BM dans 10 flacons différents, on ajuste le pH de chaque flacon en utilisant l'acide chlorhydrique(S5) ou l'hydroxyde de sodium (S4). Les pH sont(1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11)

Dans chacun de ces flacons, nous avons introduit 0.05g d'adsorbant, les flacons sont laissés sous agitation dans le batch pendant 7 h. Après filtration les solutions sont analysées par spectrophotométrie

II.4.5. Effet de température

Après avoir fait toutes les isothermes d'adsorption avec les températures choisies, on trace le graphe de l'effet de température en introduisant toutes les températures sur le même graphe en fonction de la quantité adsorbé.

II.4.6. Effet de la concentration

Après avoir fait toutes les cinétiques d'adsorption avec les concentrations choisies, on trace le graphe de l'effet de concentration en introduisant toutes les concentrations sur le même graphe en fonction de la quantité adsorbée.

II.5. Evaluation de la quantité adsorbée

L'évaluation de la concentration de BM dans les filtrats récupérés après adsorption est réalisée par spectrophotométrie, nous avons utilisé le spectrophotomètre de marque : Shimadzu Spectrophotomètre UV/Vis UVmini-1240. (Figure)



Figure II.10: spectrophotomètre UV visible

Pour la détermination de la quantité restante en polluant ; le principe de la loi de Beer Lambert est appliqué .en effet cette lois stipule qu'une radiation mono chromique de longueur d'onde fixe λ , traversant un échantillon d'épaisseur l (trajet optique), l'absorbance vérifie la loi de Beer –Lambert [35]

Soit :

$$A = \varepsilon . l . c$$

Avec :

A : absorbance (L'absorbance A dépend de la longueur d'onde λ de la lumière et varie en fonction de la concentration en quantité de matière C de la solution).

ε : le coefficient d'adsorption molaire en $\text{l. M}^{-1} . \text{cm}^{-1}$

L : la largeur de cuve en (cm)

C : la concentration de la solution en (M.l⁻¹)

La longueur d'onde utilisée pour le dosage du BM est : $\lambda = 664 \text{ nm}$

La concentration (Ce) du polluant restant dans les filtrats récupérés après adsorption est déduite de la droite d'étalonnage (**figureII.13**) ; l'absorbance de chaque solution est lue directement sur le spectrophotomètre et sa concentration est déduite de l'équation de la droite.

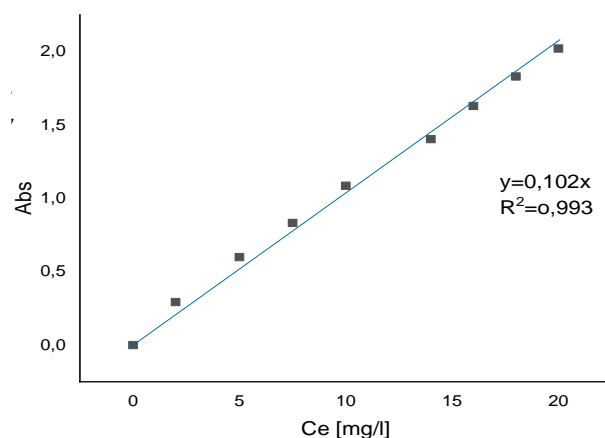


Figure II.11: Droite d'étalonnage de BM

$$Y = 0,102x \equiv \text{absorbance}(A) = 0,102 * Ce$$

$$Ce = A / 0,102$$

II.6 Techniques de caractérisation des matériaux

II.6.1. Détermination du point de charge nulle (pHpzc)

Le pH du point de charge nulle, notée pHpzc, correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface du biomatériau est nulle [36].

On remplit une série de flacons avec 20ml de KNO₃ (1M), on ajuste le pH de chaque solution (de 2 à 6 en ajoutant de l'acide chlorhydrique (HCL)) et de (7 à 12 en ajoutant de l'hydroxyde de sodium (NaOH)), on introduit 0.05g d'adsorbant dans chacun des flacons (**figureII.14**) qui sont mis par la suite sous agitation à température ambiante pendant 24h. Après centrifugation, on passe à la filtration pour mesurer les pH finaux en utilisant le pH-mètre. On trace par la suite [pH final - pH initiale] en fonction de pH initiale

Le ph correspondant à la ligne d'intersection avec la ligne [ph final –ph initiale] est le pH_{pzc} du matériau.

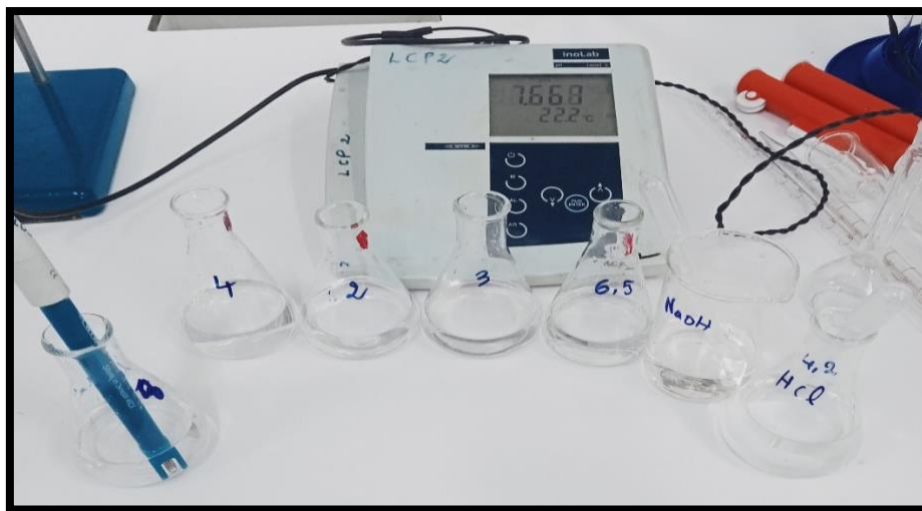


Figure 12: détermination de point de charge nulle (pHpzc)

II.6.2. Détermination du taux d'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage. Dans ce procédé l'eau s'évapore tout en préservant la matière organique [36].

1g d'adsorbant est mise dans un creuset et pesé, il est ensuite séché dans une étuve à 105°C pendant 24h, à la sortie de l'étuve on le place dans un dessiccateur pour refroidir puis on le re-pèse.

Le taux d'humidité est calculé par la formule suivante

$$H\% = \frac{M_1 - M_2}{M_0} * 100 \dots \text{équation 7}$$

M₀ : la masse initiale de l'adsorbant utilisé en (1g)

M₁ : la masse de creuset remplis avant le séchage (g)

M₂ : la masse de creuset rempli après le séchage en(g)

II.6.3. Détermination des taux de cendres

Les cendres sont la partie inorganique présente dans l'échantillon. Cette opération est basée sur l'incinération de l'échantillon dans un four à moufle à 600°C pendant 4heures. La matière

perdue est la matière organique qui rentre en combustion à partir de 375°C, alors que la matière minérale se précipite sous formes de cendres blanches [36]

On met 1g d'échantillon sec dans un creuset en platine et on le pèse, on le carbonise dans le four à moufle à 600°C pendant 4 heures, à la sortie on le place au dessiccateur pour se refroidir puis on le re-pèse. Le taux de cendres est calculé comme suit

$$C\% = \frac{(M_1 - M_2)}{M_0} * 100 \dots \dots \dots \text{équation 8}$$

M0 : la masse initiale de l'adsorbant utilisé en (g)

M1 : la masse de creuset avant carbonisation en (g)

M2 : la masse de creuset remplis après carbonisation en (g)

II.6.4. Détermination du taux des matières volatiles

L'échantillon est mis dans un creuset fermé et chauffé dans un four à moufle à 925°C pendant 7 minutes et 30 secondes. Le poids initial (M0) de l'échantillon et le poids final (M1) ont été mesurés. Plus la perte du poids est importante, plus l'échantillon est riche en matières volatiles [27].

$$V\% = \frac{M_0 - M_1}{M_0} * 100 - \text{taux d'humidité} \dots \dots \text{équation 9}$$

M0 : la masse initiale de l'adsorbant (g)

M1 : la masse finale de l'adsorbant (g)

II.6.5. Caractérisation par microscopie à balayage électronique

Nous avons mis en évidence et afin de déceler éventuellement des différences de morphologies dans la fabrication des adsorbants, des clichés ont été pris à l'aide de la microscopie à balayage électronique (MEB).

Nos échantillons ont été analysés par un microscope de type Schottky (S-FEG), présenté dans la (figure II.15)



Figure II.13: microscope électronique à balayage

Chapitre III

Résultats et Discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

Afin d'évaluer la capacité de nos matériaux élaborés au sein du laboratoire de l'ENSSMAL à traiter les polluants organiques présents dans l'eau, nous allons dans ce chapitre présenter les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Cette section vise à analyser l'élimination du bleu de méthylène par adsorption. En effet sept matériaux ont été élaborés et deux d'entre eux ont été choisis pour faire effet d'adsorbants dans cette étude

Ce chapitre comprend :

1-Un test a été effectué au préalable afin de choisir le matériau le plus performant de chacune des deux matières premières.

2 -Les caractérisations (taux d'humidité, de cendres et de matières volatiles pH_{pzc}, MEB).

3-Le traitement des résultats des isothermes d'équilibre et cinétiques d'adsorption du BM par les deux adsorbants choisis (TP1 et SP2) ainsi que leurs modélisations.

4-L'étude paramétrique (effet de masse, effet du pH, effet de concentration et effet de température), Étude thermodynamique.

I. Choix des Matériaux

Les sept adsorbants élaborés ont été testés en suivant leur cinétique d'adsorption du BM à température ambiante.

Les cinétiques d'adsorptions du BM sur les sept matériaux (SP1 SP2 SP3 pour les coproduits d'espadon et TP1 TP2 TP3 TP4 pour le thon) sont illustrés dans la (FigureIII.16).

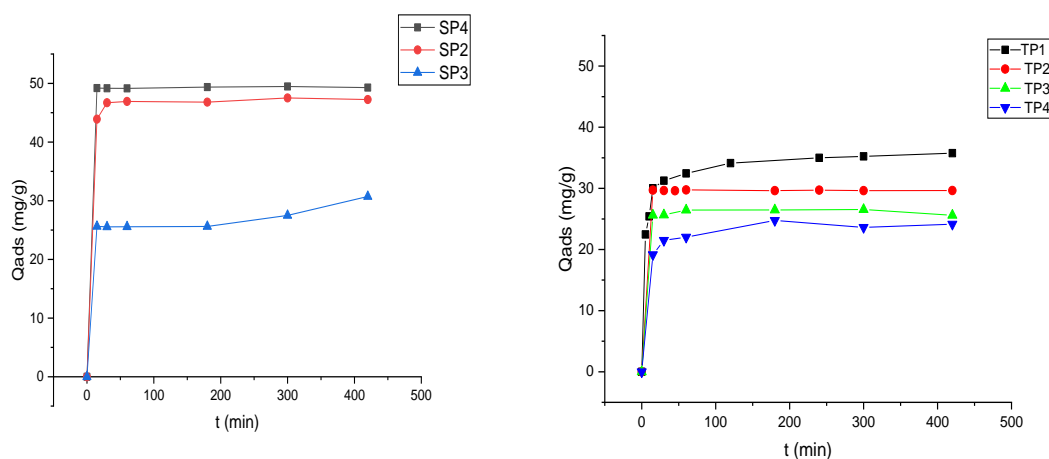


Figure III.14 : Etude comparative des adsorbants (SP4/SP2/SP3 et TP1/TP2/TP3/TP4)

Conditions : V= 50 ml, T=25°C, [BM]= 50mg/l, t= 7

Chapitre III : Résultats et discussions

Les courbes révèlent une meilleure adsorption pour le SP4 et le TP1. Mais vue que la quantité du SP2 est abondante par rapport à celle de SP4 et qu'il n'y a pas une différence significative de la quantité adsorbé entre les deux. Alors dans le cadre de notre étude, nous avons opté pour l'utilisation de ces deux seuls adsorbants SP2 et TP1. Un diagramme simplifié de leur élaboration est représenté dans la **FigureIII.17**

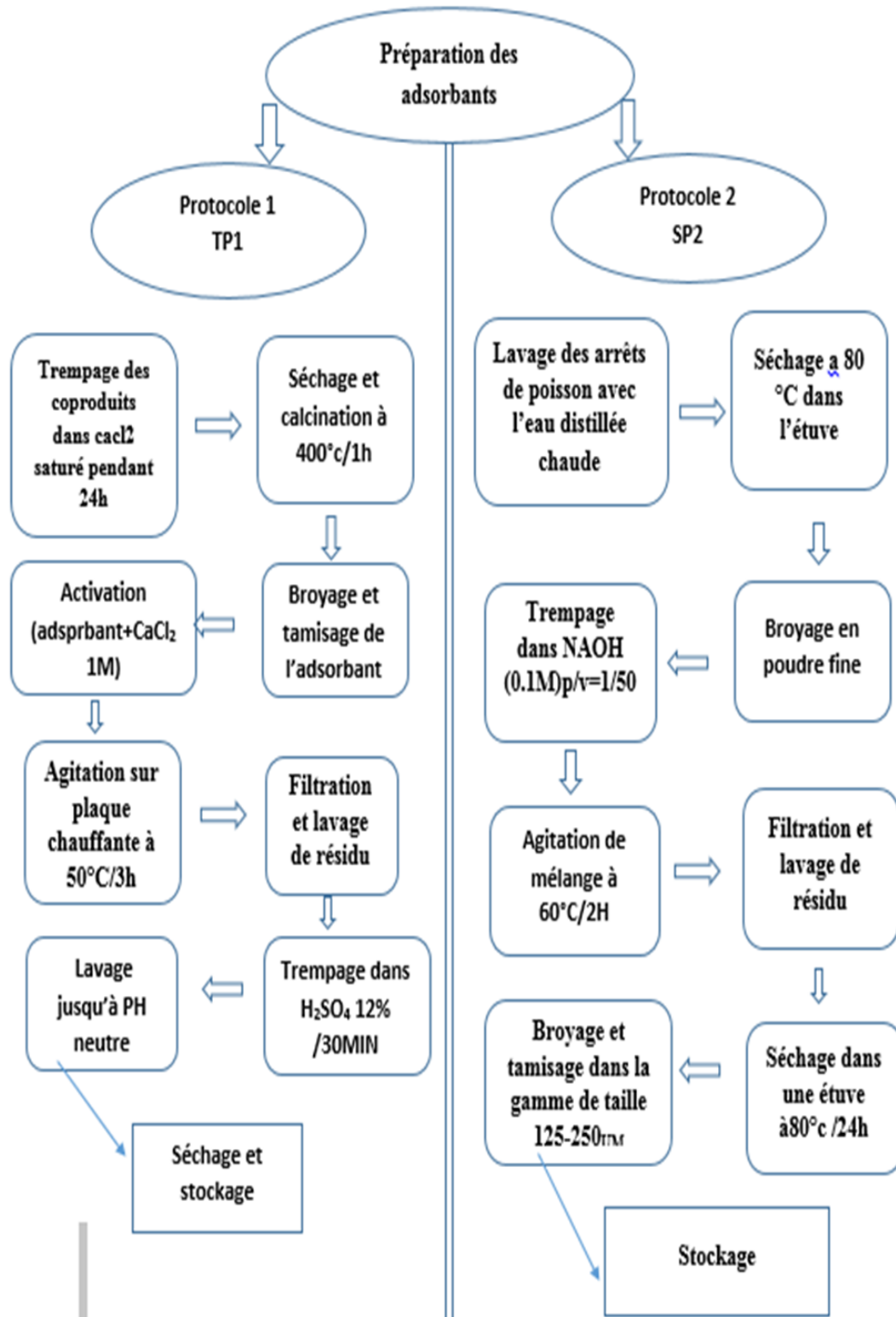


Figure III.15: Diagramme représentatif de la préparation des adsorbants retenus

II. Caractérisation des matériaux

II.1. Taux d'humidité, de cendres, de matières volatiles

Pour le calcul de ces trois taux nous avons utilisés les **équations (5, 6,7)**, les résultats concernant le SP2 sont inscrits dans le tableau (**TableauIII.6**) sachant que ces taux ne sont pas calculables pour les charbons actifs, en l'occurrence le TP1.

Tableau III.5: Taux d'humidité, des cendres et de matières volatiles du SP2

Taux d'humidité	Taux de cendres	Taux de matière volatile
0.74 %	38.58%	58.85%

II.2 pH au point de charge nulle (pHpzc)

La valeur initiale du pH de la solution est un paramètre crucial qui exerce une influence significative sur le processus d'adsorption du matériau, car elle modifie la charge de sa surface. Le pHpzc (point de charge zéro), joue un rôle essentiel dans la compréhension du comportement d'adsorption.

En effet la surface est soit chargée négativement soit positivement selon le pH, il est possible de déterminer ce point en traçant $(pH_f - pH_i)$ en fonction de ϕ (**figure III.18**), il est défini comme le point d'intersection de la courbe obtenue lors de l'expérience avec l'axe des ordonnées passant par zéro (c'est-à-dire $y = 0$).

La figure ci-dessous, représente les résultats obtenus lors de nos expériences

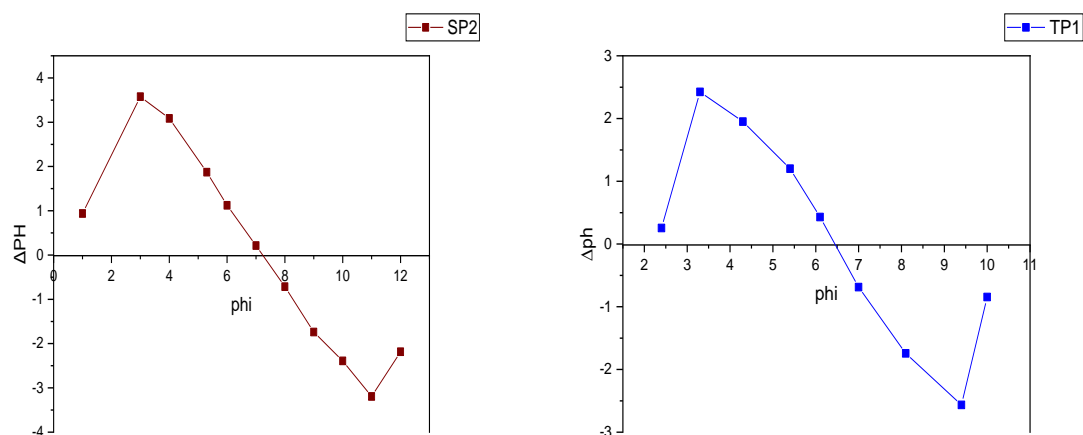


Figure III.16: point isoélectrique des adsorbants SP2 et TP1

Conditions : $V=20$ ml, $T=25^{\circ}\text{C}$, $t= 24\text{h}$.

Le pH du point de charge nulle (PH_{PZC}) de l'adsorbant SP2 est neutre et égal à 7,2. En revanche celui du TP1 est égal à 6,5. De plus, la partie de la courbe qui se situe au-dessus de l'axe des abscisses est chargée positivement, tandis que la partie qui se situe en-dessous de l'axe y est chargée négativement; il en ressort de ces résultats que les deux adsorbants sont chargés positivement avant le (PH_{PZC}) et négativement en deçà. Ainsi ce résultat prédit que l'adsorption du colorant cationique (BM) sera nettement meilleure à des pH supérieure au point de charge nulle, donc à Ph de 7.2 pour SP2 et 6.5 pour TP

II.3. Microscopie à Balayage Electronique (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous a permis de visualiser la morphologie extérieure des adsorbants. Les clichés des adsorbants (**figureIII.19**) révèlent une présence de cavités des géométries hétérogènes et une surface dotée d'une grande porosité pour le SP2 ce qui peut lui conférer par rapport au TP1 une meilleure capacité d'adsorption. Cela est sûrement due à un affaissement du réseau cristallin provoqué par l'étape de carbonisation

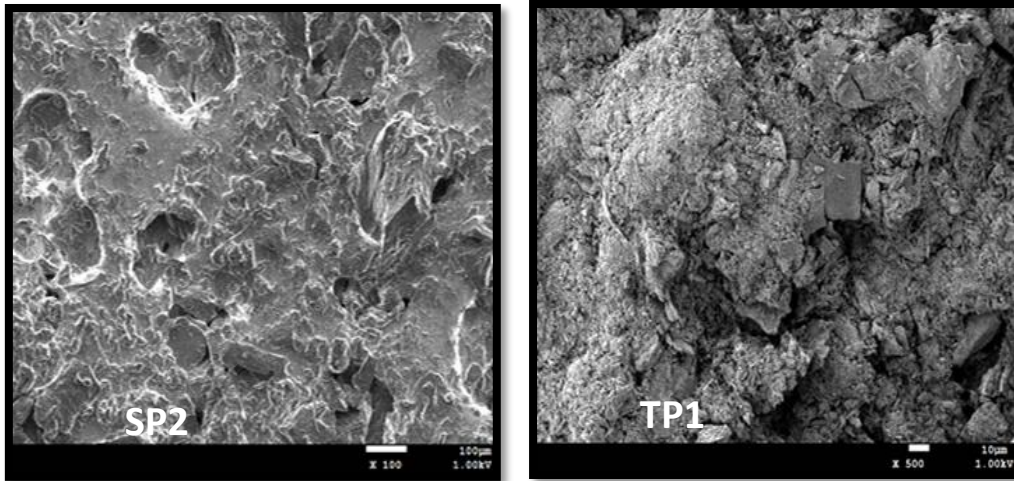


Figure III.17: Image MEB des adsorbants

III. Résultats de l'adsorption

III.1 Effet de masse

L'objectif de cette expérience (l'effet de masse) est de déterminer la quantité maximale d'adsorbant à utiliser dans la procédure d'adsorption. La figure III.20 illustre cette relation en mettant l'accent sur l'influence de la masse des matériaux sur l'adsorption du BM, ainsi que son impact sur le rendement d'élimination, exprimé sous la forme de R%.

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100$$

Ces figures montrent que le taux d'élimination de BM devient relativement constant entre 0,05g et 0,1g de la masse d'adsorbant. Ceci indique que l'adsorption est maximale à un optimum de masse correspondant à 0,05g. Le rendement optimal d'adsorption, mesuré par la quantité adsorbée, est de 91,85% pour le SP2 et de 92,39% pour le TP1 lorsque la masse d'adsorbant est de 0,1 g.

L'augmentation du taux d'élimination du matériau avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant est principalement due à une augmentation significative du nombre de sites actifs d'adsorption à la surface de l'adsorbant.

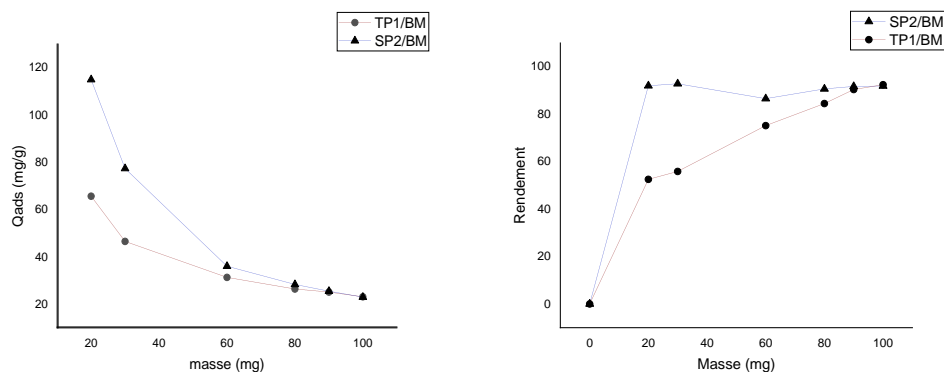


Figure III.18: effet de masse des matériaux sur l'adsorption du BM

Conditions : V= 50 ml, T=25°C, [BM]= 50mg/ L, t= 7h.

La diminution de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant peut être attribuée à une plus grande disponibilité des sites susceptibles de recevoir le même nombre de molécules de polluant sur des masses différentes de matériaux

En d'autres termes, une plus grande quantité d'adsorbant crée davantage de sites disponibles pour l'adsorption, ce qui diminue la quantité de colorant éliminée de la solution par gramme d'adsorbant.

III.2 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption analyse comment la capacité d'adsorption évolue en fonction de la durée de l'agitation, permettant ainsi de déterminer le temps requis pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, correspondant à un rendement optimal. En deuxième lieu, elle permet de donner une idée sur le mécanisme de l'adsorption à travers la détermination de l'ordre cinétique.

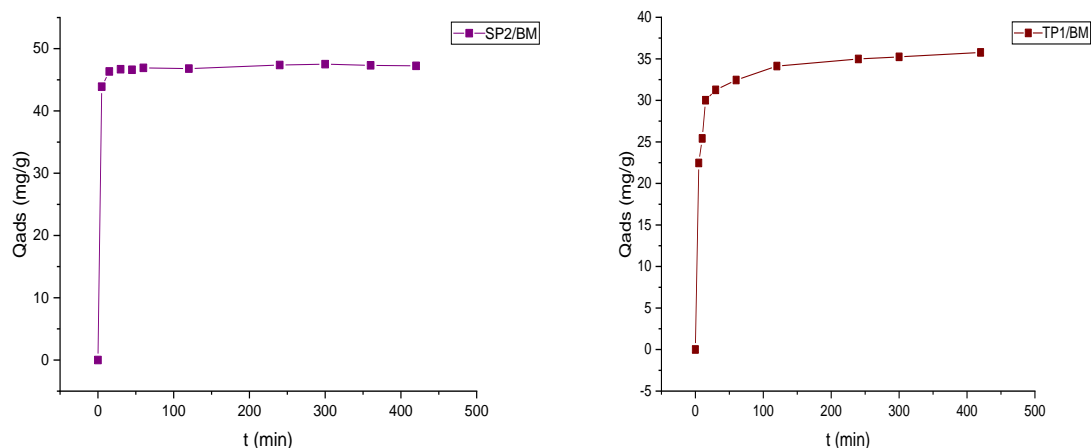


Figure III.19: Cinétiques d'adsorption du BM sur les deux adsorbants SP2 et TP1.

Conditions : $m=0,05\text{g}$, $V=50\text{mL}$, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{BM}]=30\text{mg/L}$, $t=7\text{h}$.

Les figures ci-dessus montrent des courbes d'une même allure, la quantité de BM augmente avec le temps et que l'équilibre est atteint pour l'adsorption du BM au bout de 50 min avec une $Q_{\text{ads}} = 48\text{mg/g}$ sur SP2 et de 80 min avec une $Q_{\text{ads}} = 36\text{mg/g}$ pour TP1.

La différence du temps d'équilibre entre les deux adsorbants peut être justifiée par la disponibilité d'une meilleure porosité à la surface du matériau SP2 que la caractérisation du MEB a révélé.

III.3. Isothermes d'adsorption

L'évolution de la quantité adsorbée du BM par les adsorbants en fonction de la concentration du polluant, permet d'établir les isothermes d'adsorption.

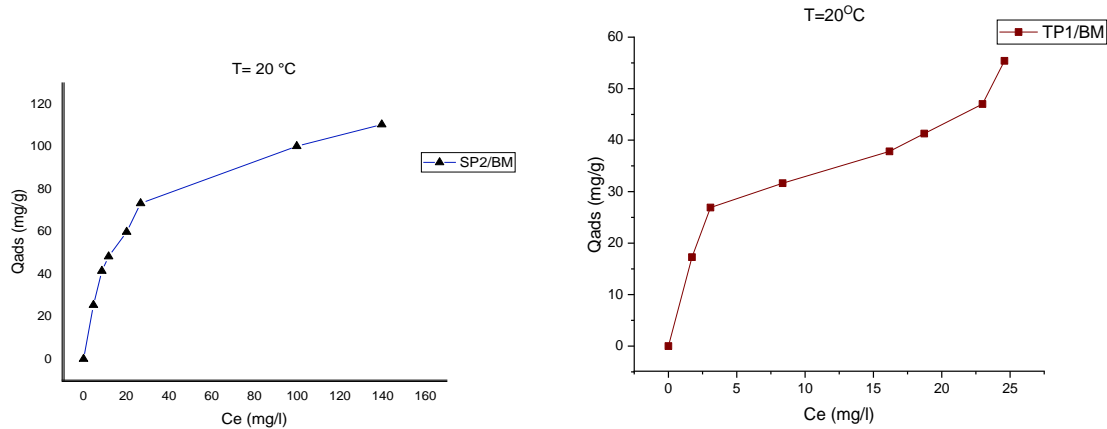


Figure III.20: Isothermes d'adsorption BM+ SP2 /TP1.

Conditions : $m=0,05\text{g}$, $V=50\text{mL}$, $[\text{BM}]=50\text{mg/L}$. $T= 20^\circ\text{C}$, $t= 7\text{h}$.

Les courbes d'adsorption du bleu de méthylène, obtenues à température ambiante et présentées dans la **Figure III.22**, révèlent des capacités d'adsorption maximales à l'équilibre distinctes pour les adsorbants, avec des valeurs respectives entre [100 -120] mg/l pour le SP2 et entre [60 -80] mg/g pour le TP1

La figure ci-dessus (**Figure III.22**) révèle selon la classification de Giles des isothermes de type L pour le SP2 et de type S pour TP1

L'isotherme du SP2 (type L) présente à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Les isothermes de type L (ou isotherme de type Langmuir) sont associés généralement à l'adsorption des substrats ioniques avec une faible concurrence des molécules de solvant (Giles et Smith, 1974).

L'isotherme du TP1 (type S) présente une cavité tournée vers le haut. Ce phénomène se produit lorsque l'interaction entre la surface de l'adsorbant et le soluté est plus faible que celle entre le solvant et le soluté. La présence des molécules déjà adsorbées favorise l'adsorption, car elles attirent d'autres molécules par les forces de Van der Waals, se tassant les unes contre les autres.

III.4. Etude paramétrique

III.4.1. Effet du pH

L'adsorption est un phénomène qui est fortement influencé par le pH de la solution ; Le BM est un colorant cationique, ce qui signifie que son adsorption sur les matériaux est favorisée dans des conditions basiques. Les résultats présentés sur la figure montrent que la quantité maximale adsorbée se situe à un pH de 11.

On observe une légère augmentation de la quantité adsorbée du colorant BM lorsque le pH de la solution augmente. Cette augmentation s'explique par le fait que lorsque le pH est supérieur au p_{Hpzc} (point de charge nulle) des SP1 et TP1 (p_{Hpzc} =7,2 et 6,5 respectivement), la surface du charbon actif est chargée négativement, tandis que les molécules du colorant cationique BM en solution sont chargées positivement. L'adsorption peut être envisagée comme une interaction électrostatique entre les charges opposées des adsorbants et des colorants.

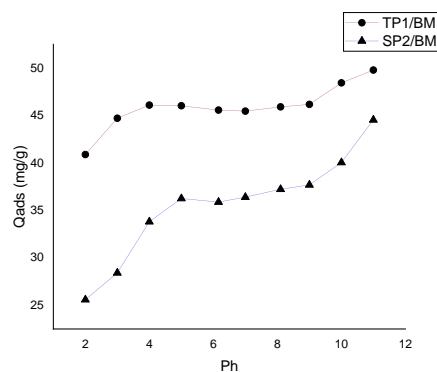


Figure III.21: Effet du pH sur la capacité d'adsorption de BM+ SP2 et BM+ TP1

Conditions : m=0,05g, V=50 ml, T= 25°C, [BM]= 50mg/l

III.4.2. Effet de concentration

Nous avons étudié l'impact de la concentration initiale du colorant en variant celle-ci de 20 à 100 mg/L, à une température ambiante. En prélevant des échantillons à intervalles de temps réguliers, nous avons pu observer l'évolution de la concentration du colorant en solution au fil

du temps. Les résultats de cette expérience sont présentés dans la (Figure III.24), illustrant l'influence de la concentration initiale du colorant sur les observations recueillies.

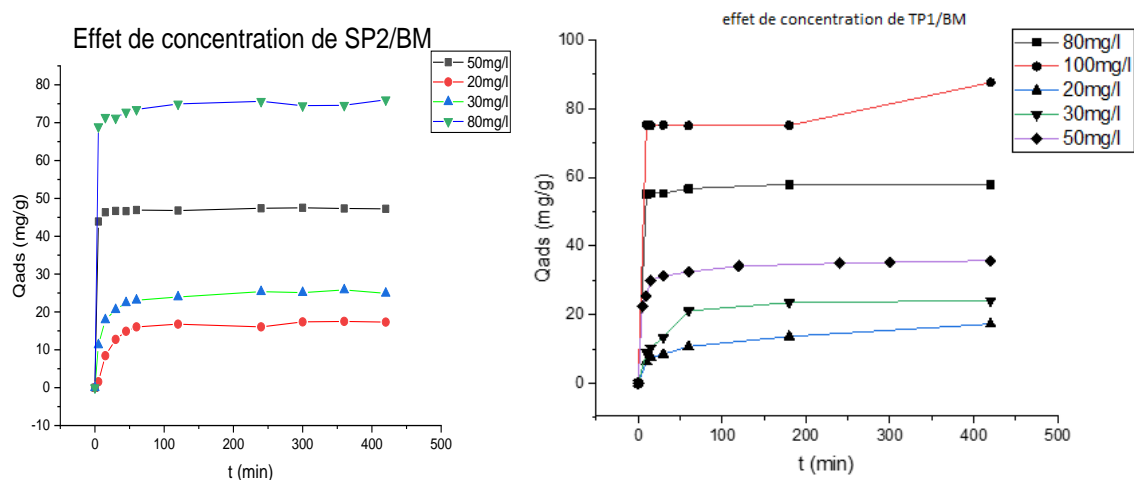


Figure III.22: Effet de concentration du BM /SP2 et BM/TP1

Condition : $m=0.05g$, $V= 50mL$, $T=25^{\circ} C$, $[BM]= 50mg/L$, $t = 7h$.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons observer une relation de corrélation positive entre la concentration et la capacité d'adsorption pour les deux matériaux. Cette corrélation entraîne également une accélération de la vitesse initiale d'adsorption.

On peut conclure que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la quantité adsorbé sur la surface des adsorbants. Cela est peut être due à une diffusion élevée des molécules du polluant vers la surface des sites des particules des adsorbants.

III.4.3. Effet de température

L'influence de la température constitue un autre facteur essentiel à prendre en compte lors des investigations sur l'adsorption, car le mécanisme repose sur un échange thermique entre une phase liquide et une phase solide, pouvant être caractérisé comme exothermique ou endothermique. Par conséquent, nous avons mené nos expérimentations à différentes températures, et les résultats obtenus ont été consignés dans la représentation graphique suivante (Figure III.25)

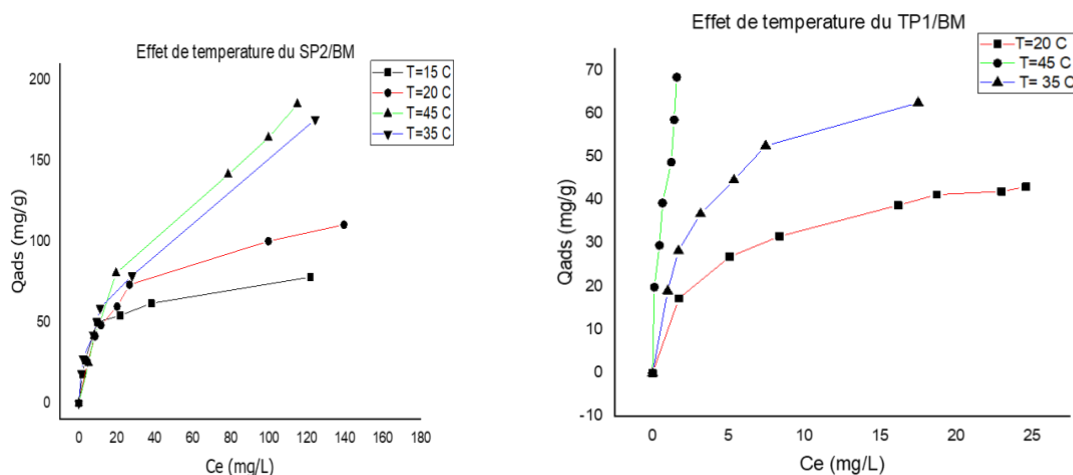


Figure III.23: Effet de température sur l'adsorption

Condition : $m=0.05\text{g}$, $V= 50\text{mL}$, $[\text{BM}]= 50\text{mg/L}$, $t = 7\text{h}$.

La figure III.25 révèle que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la température du réacteur. Ce phénomène d'augmentation est dû à la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant provoquée par la température

IV Modélisation des cinétiques et isothermes

Nous avons utilisé le logiciel Origin19 pour effectuer des modélisations non linéaires de nos résultats, dans le cadre de cette étude nous avons appliqué les équations ; pseudo-premier ordre (PFO), pseudo second ordre (PSO) et Elovich (ELV) pour les cinétiques et le modèle Langmuir et Freundlich pour les isothermes.

Cette approche vise à estimer l'adéquation des modèles choisis aux résultats expérimentaux.

En complément de la superposition de la courbe réalisé à l'aide du modèle, le coefficient de corrélation sert de solide indicateur de l'adéquation d'un modèle mathématique pour décrire le phénomène d'adsorption.

IV.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les courbes d'adsorption du BM par les deux adsorbants et celle tracé à l'aide des modèles choisis sont montrées dans la Figure.III.26 et les paramètres des cinétiques obtenues sont reportés dans le tableau III.7

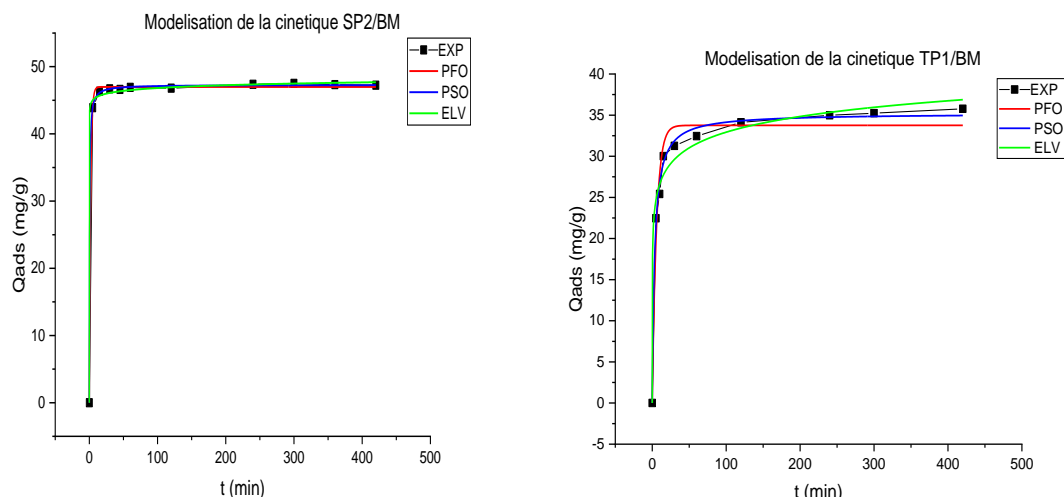


Figure III.24: Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les figures révèlent que la courbe du modèle PSO superpose mieux la courbe expérimentale donc justifie une meilleure adéquation pour ce modèle.

Tableau III.6: Paramètres des modèles PFO /PSO /Elovich des cinétiques d'adsorption

Model	Pseudo premier ordre		Qc	Pseudo seconde ordre			Elovich		
	K1	R ²		K2	R ²	Qc	α (mg/g min)	B (Tang/mg)	R ²
SP2	0.544	0,999	46.98	0.055	0,9998	47.221	3.529	1.660	0,998
TP1	0,173	0,971	33.75	0,009	0,994	35.21	4345.98	0,36353	0,96331

Les résultats du tableau ci-dessus révèlent pour les deux adsorbants des valeurs de R² les plus proches de l'unité pour le modèle PSO

Le modèle de Pseudo-second Ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas de fixation lente sur les sites d'énergies faible et celui d'une fixation rapide du soluté sur les sites les plus réactifs comme il suggère une chimio-sorption .

IV.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les deux équations mathématiques dont Langmuir Freundlich utilisées pour vérifier l'adéquation avec résultats expérimentaux, révèlent sur la **figure III.27** une meilleure superposition de la courbe du model de Langmuir sur l'adsorption du BM par le SP2 et du model de Freundlich sur l'adsorption du BM par le TP1.

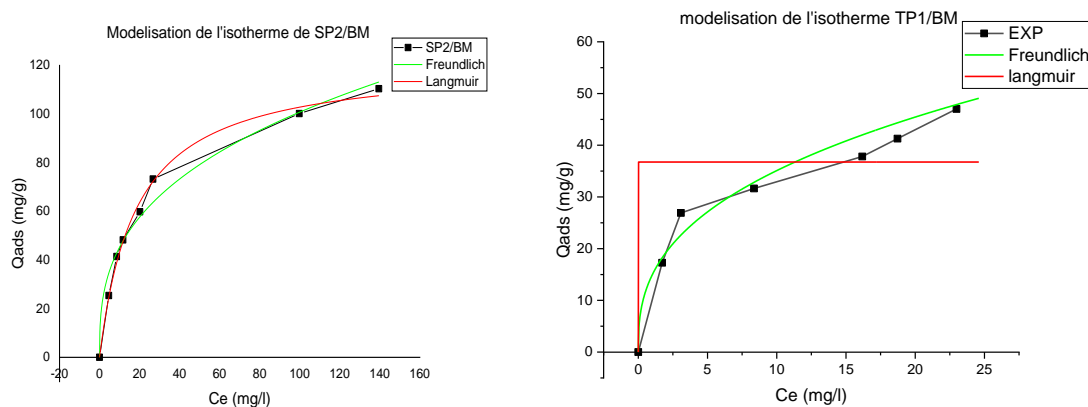


Figure III.25 : modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption

Le **Tableau III.8** ci-dessous rapporte que les coefficients de détermination R^2 obtenus pour l'ajustement des données expérimentales aux modèles sont plus élevés par Langmuir pour BM/SP2 et par Freundlich pour BM/TP1.

Tableau III.7: Paramètres des modèles Langmuir /Elovich des isothermes d'adsorption

Model	Freundlich			Langmuir			
	K	R^2	1/n	Kf	R^2	RL	Qmax
SP2	20,3263	0,97987	0,3476	0,05487	0,99582	0,99513	121,5941
TP1	13,26227	0,9199	0,4057	0,17714	0,6505	0,59225	34,43404

D'après ce tableau les valeurs de R_L (Langmuir) se situant entre **0 et 1**, indiquent que le processus d'adsorption est favorable pour l'élimination du colorant BM et que l'isotherme est de type L pour le SP2 indiquant une saturation progressive de l'adsorbant [28], de plus les valeurs de 1/n (Freundlich) se situant entre **0 et 1**, attestent que l'isotherme est de type S pour le TP1 indiquant que l'interaction entre la surface e l'adsorbant et le soluté est inférieure à celle

entre le solvant et le soluté donc c'est la présence d'autres molécules déjà adsorbées qui favorise l'adsorption.

Dans les deux cas, des interactions fortes peuvent être mises en jeu, parfois même de nature chimisorption. Il s'agit principalement d'une adsorption mono-moléculaire pour le SP2 et poly-moléculaire pour le TP1.

V. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique est utilisée pour identifier les mécanismes de la rétention du couple adsorbant/adsorbé, les paramètres thermodynamiques calculés sont répertoriés dans le **tableau III.9** sont calculés en utilisant les graphes des isothermes à différentes températures (effet de la température sur l'adsorption : $q_e=f(C_e)$)

On tire $q_{e\max}$ et $C_{e\max}$ pour chaque température et on trace

$\ln(\rho \cdot q_e/C_e)$ en fonction de $1/T$. Voir **Figure III.28**

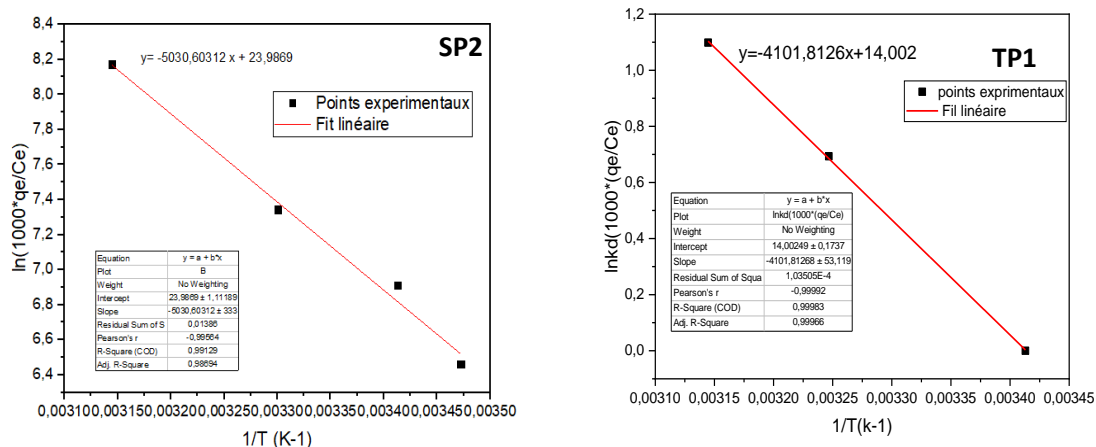


Figure III.26: Etude thermodynamique sur l'adsorption du BM sur SP2 et TP1

La droite linéaire nous permet de tirer la valeur de ΔH et de ΔS

$$Y = a x + b \equiv \ln(1000 \cdot q_e/C_e) = (\Delta H/R) \cdot 1/T + (\Delta S/R)$$

$X = 1/T$, La pente : $a = \Delta H/R$, L'ordonnée à l'origine : $b = \Delta S/R$

$$\Delta G = \Delta H - (T \cdot \Delta S)$$

Les résultats des paramètres thermodynamiques relevés de la **Figure III.29** et regroupés dans les, **Tableau III.9/III.10**.

Tableau III.8: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur SP2

T(K)	Paramètres	SP2
	ΔH° (kj/mol)	41.8244
	ΔS° (j/mol*k)	199.4271
288	ΔG° (kj/mol)	-15.622
293	ΔG° (kj/mol)	-16,620
303	ΔG° (kj/mol)	-18,615
318	ΔG° (kj/mol)	-21,609

Tableau III.10 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur TP1

T(K)	Paramètres	TP1
	ΔH° (kj/mol)	34.1024
	ΔS° (j/mol*k)	116.4167
293	ΔG° (kj/mol)	-7,6344
303	ΔG° (kj/mol)	-1.1726
318	ΔG° (kj/mol)	-2.920

- l'énergie libre(ΔG^0), affiche des valeurs négatives indiquant que l'adsorption du BM sur les matériaux est spontanée sous toutes les températures. [33].

-L'enthalpie(ΔH^0) donne des valeurs positives révélant un processus d'adsorption endothermique de plus une valeur très proches de 40 kJ/mol pour le SP2 et inférieure à 40kJ/mol pour le TP1 suggérant des liaisons fortes entre le BM et les adsorbants. [33]

-les valeurs positives de L'entropie(ΔS^0), sont peut être due à l'augmentation de désordre sur l'interface adsorbant/adsorbat au cours de processus d'adsorption. [33]

Conclusion générale

L'objectif principal de ce mémoire était d'étudier l'utilisation des coproduits d'espadon et du Thon comme adsorbants afin de purifier l'eau d'une éventuelle contamination par un polluant organique.

Pour cela, nous avons sélectionné d'une part, le Bleu de Méthylène comme modèle de molécule organique souvent détectée dans les eaux usées textile et d'autre part, nous avons synthétisé des adsorbants.

Dans cette étude nous avons préparé sept adsorbants à bases d'os de thon et d'espadon par des traitements thermique dans un four à moufle et/ou chimique (par attaque d'acide sulfurique) suivi d'une opération d'activation par de l'acide chlorhydrique.

Avant d'étudier l'adsorption de la molécule du Bleu de Méthylène, nous avons tout d'abord, fait un essai d'adsorption du BM sur sept adsorbants élaborés afin de choisir le plus performant pour chacun des deux poissons. Par la suite nous avons essayé de caractériser les deux matériaux retenus à savoir le TP1 et le SP2, du point de vue chimique en cherchant le taux d'humidité, de cendres, matières volatiles, qui sont respectivement dans les normes de 0,74% ,39%,59% les mesures des pH_{PZC} (pH de point de charge nul), et morphologique en réalisant l'analyse par Microscopie à Balayage Electronique.

Les résultats ont montré que les clichés MEB des matériaux indique une présence de pores sur le SP2 et des cavités des géométries hétérogènes pour les deux matériaux, et que les point de charges nuls sont aux environ de pH neutre.

Nous avons ensuite effectué l'adsorption du BM sur les adsorbants retenus. Nous avons étudié les cinétiques d'adsorption de la molécule de BM sur les deux types d'adsorbants à différente concentration ainsi que les isothermes d'adsorption sous différentes températures et nous avons vérifié deux autres paramètres influençant le processus d'adsorption (dose de l'adsorbat et pH de la solution), en dernier nous avons appliqué plusieurs modèles mathématiques sur les cinétiques et isothermes afin de comprendre l'interaction à l'interface adsorbat –BM.

A la lumière des résultats, il a été constaté que, les cinétiques d'adsorption montrent que la capacité d'adsorption augmente rapidement avec le temps jusqu'à atteindre un palier où elle tend à se stabiliser. La modélisation révèle que l'adsorption suit le modèle de PSO sur les deux matériaux, attestant que les groupes fonctionnels à la surface des adsorbants qui sont responsable de leur capacité d'adsorption de ce qui indique une Chimisorption. La modélisation

des isothermes d'adsorption a montré que le modèle Freundlich décrit mieux la rétention des colorant par le TP1, ce qui confirme l'existence de micropores sur ce matériau par contre le modèle de Langmuir décrit la rétention de BM par SP2, attestant une adsorption en monocouche, sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant, ce qui fait augmenter l'ordre de leur distribution sur la surface du SP2.

L'étude paramétriques révèle que plus la concentration du polluant est élevée plus la quantité adsorbée est grande, que plus la température augmente plus la quantité adsorbée est élevée et des capacités d'adsorption meilleurs à des pH basiques, ce qui était prévisible vue que le BM est un colorant cationique et que la surface des adsorbants est chargée négativement à des PH basiques,

L'analyse thermodynamique a montré des valeurs positives pour l'entropie ($\Delta S^\circ > 0$) ce qui révèle un désordre au niveau de l'interface adsorbant/adsorbat. Les valeurs négatives de l'enthalpie ($\Delta H^\circ > 0$) et de l'enthalpie libre ($\Delta G^\circ < 0$) révèlent un processus d'adsorption de nature endothermique et spontané pour les deux adsorbants,

Pour conclure, les résultats obtenus par cette étude mériteraient d'être poursuivis pour tester des coproduit d'autres espèces marine pour contribuer à leur valorisation, des molécules polluantes d'un autre genre tel que des cations de métaux lourds ou des polluants pharmaceutique ainsi que d'autres techniques de caractérisation des matériaux afin de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption en générale.

Bibliographies

KHELFA, NEDJMA(2006). Adsorption de composés organiques et minéraux sur des matrices à base de diatomites –carbone, thèse de magister. Alger : USTHB.

KHELIFA.N (2017).Utilisation de nouvelles matrices adsorbants à base de terre à diatomée dans la depollution de l'eau. Thèse de doctorat. Alger: USTHB.

AIT HAMOUDI SOUHILA; NEDJMA KHELIFA, et al (2023). Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ by adsorption onto Y zeolite and its selectivity of retention in an actual contaminated effluent, thèse de doctorat. <https://doi.org/10.1007/s00396-023-05089-y>.

KHELIFA NEDJMA, SOUHILA AITHAMOUDI et al (2022).Preparation of Shrimp co-products-based novel adsorbent: application in anionic dye sorption. P.P. 195–202.

KHELIFA NEDJMA, JEAN-PHILIPPE BASLY, et al (2015). Preparation of novel diatomite-based composites: applications in organic effluents sorption», P.P.1–10

HAN KHIM LAM et al (2012), Adsorption and removal of ZincII from aqueous solution using powderd fish bones, ICESD, P.P.96-102.

TRIPOTEAU, LUDOVIC et al (2015). Valorisation des coproduits de l'holothurie *Cucumaria frondosa* par l'étude d'extraits bioactifs et approche éco toxicologique des métabolites secondaires relégués en situation de stress, thèse doctorat, France : université de Bretagne-sud.

CHERFAOUI, NAIMA. DJEBRI, ROZA (2017). Etude de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) sur un charbon actif préparé à partir des noyaux du Genévrier oxycédre, mémoire de master, faculté des sciences de la nature et de la vie et des sciences de la terre département de biologie. Bouira : université AKLI MOHEND OULHADJ.

TAHAA, TAIEK (2021). Valorisation de déchets de poisson alliés à des rejets brassicoles en vue d'obtenir un biofertilisant, n°68.

OLIVIER ATTEIA(2005). Chimie et pollution des eaux souterraines, Paris : Lavoisier.

JOANNON, A (2004). Coordination spatiale des systèmes de culture pour la maîtrise de processus hydrologiques. Cas du ruissellement érosif dans les bassins versants agricoles du Pays de Caux, thèse doctorat, Paris : Agroparistech.

BEN MANSOUR, HEDI et al(2011). Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de trlitement. N°24, P.P.193-327

LACHEHEB, MAAMAR, SADOUDI, RABAH(2018). Etude d'adsorption de violet de gentiane sur la sciure de bois, mémoire de master. Bouira : Université A. M. OULHADJ

- R.O, YUSEUF J.A. SONIBARE (2004).** Characterization of textile industries effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. P.P. 212-221
- KAUSHIK, G, M. GOPAL et al (2010).** Evaluation of performance and community dynamics of microorganisms during treatment of distillery spent wash in a three stage Sbioreactor. P.P.4296-4305.
- ZAWLOTSKI, GUIVARCH E (2004).**Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, Université de Marne La Vallée,
- BARCLAY, S., BUCKLEY, C (2000).** Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. The pollution research group, Water research Commission, Volume 1.
- Uddin, M.T., Islam et al (2009).** Adsorptive removal of Methylene blue by tea waste. 164, P.P.53–60.
- Fu, J., Chen, Z et al (2015).** Adsorption of Methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, Thermodynamics and mechanism analysis... 259, P.P. 53–61.
- RAFATULLAH, M et al (2010).** Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents, 177.P.P 70–80.
- KUMAR, DJAMEL BELAID et KACHA, SMAIL(2010).** Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, Vol 24, numéro2.
- GUEDIDI BEN SLAMA, HANEN(2015)** .Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, thèse de doctorat.
- ELENA FERNANDEZ IBANEZ(2002).** Eude de carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de Doctorat de la Faculté des Sciences de Granada,
- STEPHANE MADRAU(1999).** Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression. Thèse de Doctorat, Lorraine "Institut National Polytechnique.
- AZRI, NAIMA(2019).** Etude de caractéristiques physico-chimique de charbon brute et active et l'application d'adsorption. Mémoire de master. BISKRA : université Mohammed Khider de P115.

Bibliographies

DJIDEL, TADJIA (2011). Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et applications sur les rejets industriels, mémoire de master.

DEBABECHE Linda, (2019).l'adsorption des substances humiques par charbon activé préparé à partir des coquilles des noyaux d'abricots de Ngaous

BANSAL, RC et al (1998), Active carbone, New York: Marcel Decker.

BERKANE Nabila, (2019).Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solvants aqueuses. Thèse doctorat, chimie. Tizi Ouzou : Université Mouloud Mammeri.

Bansal et al, (2005).activated carbone adsorption s, New York.

Iferner, fiche réalisés pour bibliomer, [en ligne] [consulté le mois de avril], disponible sur [http : //www.bibliomer.com /2010 /](http://www.bibliomer.com/2010/)

CHERFAOUI NAIMA, DJEBRI ROZA(2017). Etude de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) sur un charbon actif préparé à partir des noyaux du Genévrier oxycédre, mémoire de fin d'étude, faculté des sciences de la nature et de la vie et des sciences de la terre département de biologie.

GASMI ANOUAR (2020). Elaboration d'un adsorbant à partir des coproduits de la mer : Application à la rétention des colorants textiles. Mémoire de master, biotechnologie marine. Alger : Enssmal.p74

Annexes

Annexe 1 : Comparaison des technologies de dépollution des colorants en fonction des avantages et inconvénients.

Coagulation/ Floculation	Chaux, FeCl ₃ , Poly électrolyte	<ul style="list-style-type: none"> – Equipement simple – Décoloration relativement rapide – Réduction significative de la DCO 	<ul style="list-style-type: none"> – Formation de boues – Adjonction de produits chimiques nécessaires – Fonctionnement onéreux – Coagulants non réutilisables – Réduction spécifique de la couleur – Peu d’informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur Membrane	Osmose inverse, Nano-filtration, Microfiltration, Ultrafiltration	<ul style="list-style-type: none"> – Utilisation simple et rapide – Pas d’addition De produits chimiques – Faible consommation énergétique – Réduction de la couleur – Grands volumes traités 	<ul style="list-style-type: none"> – Investissement important – Sélectif – Encrassement rapide des membranes – Pré et post traitement Nécessaires
Adsorption	Charbon actif, Silice	<ul style="list-style-type: none"> – Réduction efficace de la couleur – Technologie simple – Faible coût d’utilisation pour certains adsorbants – Formation de boue 	<ul style="list-style-type: none"> – Investissement et coût de fonctionnement élevés – Lent et limité en volume – Régénération des adsorbants onéreuse – Sélectif – Formation de boue
Oxydation Chimique	Ozone, Réaction de fenton, Chloration	<ul style="list-style-type: none"> – Traitement de gros volumes – Diminution nette de la chloration – Décoloration rapide et efficace 	<ul style="list-style-type: none"> – Investissement et coût de Fonctionnements très élevés – Efficacité limitée pour certains colorants

Annexes

		<ul style="list-style-type: none"> – Opération simple – oxydant puissant 	<ul style="list-style-type: none"> – Produits d’oxydation inconnus – Coût élevé – Produits d’oxydation inconnus – Formation de sous-produits de chloration cancérigènes
Réduction Chimique	Chlorure d’étain, Hydro sulfite	– Décoloration efficace des azoïques	<ul style="list-style-type: none"> – Formation d’amines aromatiques – Dégradation incomplète
Procédés biologiques	Aérobie Anaérobie	<ul style="list-style-type: none"> – Approprié pour les colorants insolubles – Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction – Réutilisation du méthane produit comme source d’énergie sur le site 	<ul style="list-style-type: none"> – Spécifique à certains colorants – Décoloration variable – Grandes quantités de boues générées – Besoins énergétiques importants – Produits de dégradation inconnus – Beaucoup de produits toxiques non dégradés – Nécessite de grands réservoirs d’aération

Annexes

Annexe 2 : Facteurs influençant l'adsorption

Propriétés de l'adsorbat	Propriétés de l'adsorbant
<p>Le taux d'adsorption augmente lorsque :</p> <ul style="list-style-type: none">- La polarité diminue ;- La concentration de l'adsorbat augmente ;- L'ionisation ou la dissociation diminue ;- La solubilité diminue ;- La température augmente : l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant, l'adsorption physique est exothermique).	<p>Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorption doivent être considérées :</p> <ul style="list-style-type: none">- La surface spécifique ;- La distribution des tailles de pores ;- La nature physico-chimique de la surface ;- Le pH : le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant.

RÉSUMÉ

Ce travail se concentre sur l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène par des adsorbants préparés en valorisant les déchets issus de la transformation des coproduits marins. Cette approche offre une solution au problème de gestion des déchets générés par les industries de transformation, tout en créant des produits à forte valeur ajoutée sur le plan économique, notamment dans le domaine de la purification de l'eau, où les procédures sont souvent coûteuses. Dans cette perspective, divers paramètres ont été examinés, tels que l'effet de la masse, de la température, de la concentration et du pH de la solution. Une modélisation cinétique et des isothermes ont été réalisées, suivies d'une étude thermodynamique.

Les cinétiques d'adsorptions révèlent des temps d'équilibres de 50 et 80mn et des quantités adsorbées allant jusqu'à 50mg/g pour le SP2et le TP1 respectivement.

L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption était un processus spontané de nature endothermique, correspondant à une Chimisorption. En conclusion, cette étude ouvre la voie à l'utilisation de coproduits issus d'autres espèces marines pour leur valorisation, ainsi qu'à l'étude d'autres types de polluants.

Mots clés : adsorption, adsorbant, déchets marin, bleu de méthylène, cinétique, isotherme, Chimisorption,

ABSTRACT

This work focuses on the study of methylene blue adsorption by adsorbents prepared by recovering waste from the transformation of marine co-products. This approach offers a solution to the problem of waste management generated by processing industries, while creating products with high economic value added, particularly in the field of water purification, where procedures are often costly. In this perspective, various parameters were examined, such as the effect of the mass, temperature, concentration and pH of the solution. Kinetic modeling and isotherms were performed, followed by a thermodynamic study. The thermodynamic study revealed that adsorption was a spontaneous process of endothermic nature, corresponding to a Chimisorption. In conclusion, this study paves the way for the use of co-products from other marine species for their recovery, as well as the study of other types of pollutants.

يركز هذا العمل على دراسة امتزاز او استجذاب الميثيلين الأزرق بواسطة الامتزازات (مواد ماصة للملوثات) التي يتم إعدادها عن طريق استعادة النفايات من تحول المنتجات البحرية المشتركة. ويقدم هذا النهج حلاً لمشكلة إدارة النفايات التي تولدها صناعات التجهيز، مع إيجاد منتجات ذات قيمة اقتصادية مضافة عالية، لا سيما في مجال تنقية المياه، حيث تكون الإجراءات غالباً مكلفة. من هذا المنظور، تم فحص بارامترات مختلفة، مثل تأثير الكتلة ودرجة الحرارة والتركيز ودرجة الحموضة للمحلول. تم إجراء النمذجة الحركية والإيزحرارية، تليها دراسة ديناميكية حرارية. كشفت الدراسة الديناميكية للحرارة، الحرارية أن الامتزاز كان عملية عفوية ذات طبيعة جاذبة للحرارة.

في الختام، تمهد هذه الدراسة الطريق لاستخدام المنتجات المشتركة من الأنواع البحرية الأخرى لاستعادتها، بالإضافة إلى دراسة أنواع أخرى من الملوثات

Le Business Modèle Canva

Unité de production de dentifrice et poils de brosse à dent à base de charbon actif tiré des coproduits de la mer

1. introduction

Dans le cadre de l'arrêté ministériel n °12-75 portant projet «Diplôme start-up » on veut réaliser notre projet qui vise à établir une unité de production de dentifrice et poils de brosse à dent à base de charbon actif tiré des coproduits de la mer

Le présent projet repose sur la valorisation de coproduits de poissons en les utilisant dans la fabrication d'un charbon actif. Le charbon actif est connu en cosmétique pour son effet purifiant, nettoyant en profondeur et anti taches. Il permet aussi une meilleure protection des dents et de la gencive.

Ainsi, le charbon actif élaboré est utilisé dans la formulation d'un dentifrice d'une part et dans la fabrication des poils de brosse à dent d'autre part.

Ces derniers sont utilisés quotidiennement pour l'hygiène bucco-dentaire, jusqu'à même 3 fois par jour

2. Problématique

Difficile d'aborder le plastique sans évoquer ses conséquences désastreuses sur l'environnement. Pourtant Plus de 12 milliards de brosses à dents en plastique sont jetés chaque année dont la plupart ne sont pas recyclées.

Difficile d'invoquer l'industrie cosmétique sans que sa s'accompagne d'une crispation autour de la composition et de l'impact des substances employées.

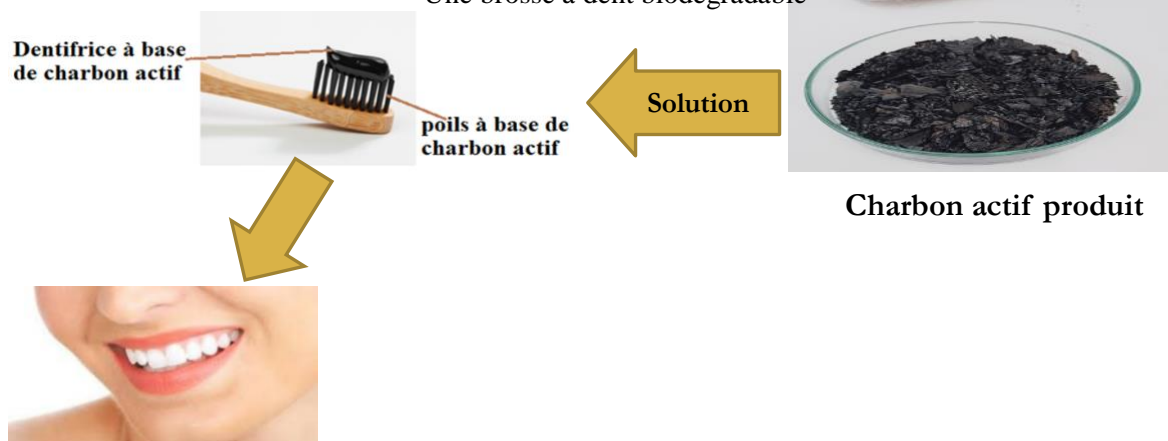
D'une autre part on ne peut jamais parlé de la protection de la santé humaine sans commencer par hygiène buccodentaire qui est très importante

3. Approche de la solution avec le produit

Poussée par le souci de la protection de l'environnement du citoyen et la demande de naturalité du consommateur, l'idée de produire, des brosses à dents à poils biodégradables ainsi qu'un dentifrice à base d'un charbon actif naturel est nait. En effet ; Le charbon actif étant une source de bienfaits pour la peau et pour les dents, il s'est prescrit dans les produits d'hygiène dentaire et sachant que :

Le Charbon actif élaborer permet de produire un dentifrice et des poiles pour brosse à dent BIO :

- Un blanchiment des dents
- Une action anti taches
- Une haleine fraiche
- Un pouvoir détoxifiant
- Une brosse à dent biodégradable



4. Estimation économique

4.1 Le budgets d'ouverture

Appareilles	Quantité	Prix
Four a moufle	1	119949,37 DA
Etuve	1	30941,49 DA
Distillateur	1	184013 DA
broyeur	1	19500DA
Ph mètre	1	9268,82DA
Dessiccateur	2	4427,23DA
Agitateur thermostaté	2	17498,98DA
Linge de production de dentifrice	1	615 870,90 DA
Linge de production de poiles de brosse a dents	1	6 82 819DA
Nylon -6+ autres ingrédients	12KG	23438,7DA
Autres matérielles (petit)	146311,51	TOTALE =18 38 988, 3 DA

4.2 Les revenus annuels

Première année	Deuxième année	Troisième année
4KG dechets /mois=1.2kgde charbon	6kg de dechets /mois =1.8kg de charbon	10 kg de dechets /mois=3kg de charbon
2880 dentifrices	4320 dentifrices	7200 dentifrices

Le prix estimé d'une boîte de dentifrice =250 DA

On aura :

Chiffre d'affaires est donc égale à=

1 ans=250 DA *2880 tubes =720000DA

2 ans =250DA*4320 tubes =1080000DA

3ans=250DA*7200 tubes =1800000DA

L'année	Revenu
---------	--------

1 ^{ère} année	720000DA
2 ^{ème} année	1080000DA
3 ^{ème} année	1800000DA

4.3. Dépenses annuelles

	MOINS	année
Local	80000 DA /MOINS	960000DA
Salaire d'employés	Commençant par 2 employés 30000DA /moins pour chaque employé	720000DA
Assurance	20000 DA /MOINS	240000DA
Electricité	30000DA	360000DA
Registre de commerce	////////////////////////////////////	40000DA
notaire		40000DA
TOTAL	190000DA	2320000DA

5. Le marché

Les produits d'hygiène bucco-dentaire, tels que le dentifrice, la brosse à dents et le rince-bouche, sont quelques-uns des biens de consommation qui nécessitent la plus grande portée pour dynamiser le marché des soins bucco-dentaires. Afin d'élargir leur présence, les acteurs clés des produits dentifrices réinvestissent constamment leurs bénéfices dans les réseaux de commercialisation et de distribution, en particulier dans les économies émergentes. Le marché des dentifrices est fortement stimulé par les consommateurs asiatiques et nord-américains, car ils préfèrent principalement utiliser des dentifrices à base de plantes ou biologiques ou des produits de soins bucco-dentaires contenant des ingrédients, dont quelques-uns sont le neem, le tulsi, l'aloé vera, la menthe, le clou de girofle, etc.

Revenant à l'échelle nationale où la production de dentifrice est distribuée sur les wilayas de nord généralement, donc on souhaite lancer notre produit débutant par les wilayas voisines

dans les premières années et on s'élargira ensuite sur toutes la wilaya d'Alger, et pourquoi pas rentrés dans le marché africain dans les années prochaines

La photo ci-dessus est une étude de marché de dentifrice faite en 2021 qui montre que le marché africain est le plus faible par rapport aux autres segments du monde et cela favorise notre production à l'échelle nationale et africaine

Toothpaste Market: Market Size (%), By Geography, Global, 2021



6. Les besoins de réalisation de projet

- ✓ La matérielles de production (déjà vu dans estimation économique)
- ✓ Le local
- ✓ Des employés qualifiés
- ✓ Véhicule pour la livraison
- ✓ Matière première (coproduits des espèces marines)
- ✓ Matérielles bureautiques

7. Les activités clés

- ✓ Production de charbon actif à partir des coproduits des espèces marines
- ✓ Production de dentifrices
- ✓ Production de poiles de brosses à dents à base de charbon actif

8. les valeurs ajoutées

- ✓ Valorisation des coproduits de la et de : plus spécialement les arrêtes de poisson qui contiennent de phosphore et de silicium qui contribuent au maintien normal de l'ossature et la dentition
- ✓ Nouvelle proposition d'un charbon animale d'origine marin : Le charbon actif va aussi légèrement polir les dents, du fait de ses propriétés abrasives. Ce sont les tout petits grains qui composent la poudre de charbon actif qui viennent frotter la surface des dents. Ce polissage élimine la plaque dentaire, souvent responsable de l'aspect jaunâtre des dents.
- ✓ Capacités d'adsorption testés au laboratoire
- ✓ Réduction de l'empreinte de brosses à dents de plastique et carbone

9. les partenaires clés

- ✓ Les grandes usines de conservation de thon
- ✓ Les restaurants spécialisés de poissons et fruits de mer
- ✓ Les pêcheries
- ✓ Fournisseurs financiers : ANADE, les banques.
- ✓ Incubateur BLUE START

10. Segments clients

- ✓ Les supermarchés
- ✓ Parapharmacies

- ✓ Cosmétiques pour le dentifrice
- ✓ Les producteurs des brosses pour le poiles

Business Model Canvas

Unité de production de dentifrice et poils de brosse à dent à base de charbon actif tiré des coproduits de la mer(SARL)

Partenariats clés	Activités clés	Valeur ajoutée	Relations clients	Segment de client
<ul style="list-style-type: none"> • Les grandes usines de conservation de thon • Les restaurants spécialisés de poissons et fruits de mer • Les pêcheries • Fournisseurs financiers • ANADE, les banques. • l'incubateur blue Start 	<ul style="list-style-type: none"> • Production (charbon actif) • Production de dentifrice +poiles de brosse à dents à base de charbon extraits • 	<ul style="list-style-type: none"> • Valorisation des coproduits de la mer • Nouvelle proposition d'un charbon animale d'origine marin • Capacités d'adoption testés au laboratoire • Réduction de l'empreinte de carbone • Dentifrice riche en calcium 	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne communication et soyons transparents avec les clients ; • Service client attentif ; • Promotions 	<ul style="list-style-type: none"> • Les supermarchés • Parapharmacies • Cosmétiques • Les producteurs des brosses à dents biodégradables
	Ressources clés		Canaux de distribution	
	<ul style="list-style-type: none"> • Matière première (coproduits des espèces marines • Matérielles de production • La main d'œuvre qualifié 		<ul style="list-style-type: none"> • Distributeurs et grossistes • Vente direct au cosmétique et parapharmacies 	

	<ul style="list-style-type: none"> • Le local • Véhicule de livraison 			
Structure des coûts			Sources de revenus	
183,988 ,3 DA			1.880.544,7 DA	

