

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر وتهيئة الساحل
École Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
D'INGENIEUR ET DE MASTER EN SCIENCES DE LA MER

OPTION : Biotechnologie marine

Thème :

**Elaboration d'un adsorbant à partir des
coproduits de la mer : Application à la rétention
des colorants textiles**

Présenté par : GASMI Anouar

Soutenu le 29/12/2020 devant le jury composé de :

M, Mme. AMROUCHE L.	Maitre assistante A	(ENSSMAL)	Présidente
M, Mme. KHELIFA N.	Maitre de conférence B	(ENSSMAL)	Promotrice
M, Mme. CHEKIR N.	Maitre de conférence A	(USTHB)	Examinatrice
M, Mme. LAHMER N.	Maitre assistante A	(ENSSMAL)	Examinatrice
M, Mme. CHIOUKH S.	Ingénieur de laboratoire	(ENSSMAL)	Invitée

Année universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENTS

Je remercie DIEU tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Je remercie ma promotrice KHELIFA NEDJMA pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet et d'avoir dirigée ce mémoire. Je lui exprime ma plus profonde gratitude pour ses conseils et son aide à la réalisation des expériences avec patience et efficacité.

Je présente mes sincères remerciements à :

Mme AMROUCHE L pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Mme CHEKIR et Mme LAHMAR pour avoir accepté d'examiner et d'apporter leurs vives contributions à l'enrichissement de ce travail par leurs commentaires constructifs, leur bon sens et leur expérience.

Mme CHIOUKH S, de m'avoir aidé tout le long dans mon travail au sein du labo, et pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de faire partie de ce jury.

Comme je remercie infiniment Mme GUERROUNI HOUDA, ingénieur à ENSSMAL qui m'a aidé à la réalisation des analyses.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce projet.

DÉDICACE

A ma lumière du jour et mes étoiles de la nuit. A ma source de bonheur et de joie, a ce qui m'ont mis au monde et ne m'ont privé de rien : mes très chers parents, qui m'ont tant aimé, tant encouragé et soutenu à chaque seconde, Votre présence à mes côtés a toujours été ma source de force. Aucune dédicace, ni aucun mot ne sauraient exprimer mon respect, mon amour éternel, et ma considération pour les sacrifices que vous avez accordé pour mon instruction et mon bien-être. Que dieu vous garde pour moi et vous apporte tout le bonheur, la santé et la bénédiction. Que le fruit de ce travail soit l'exaucement de vos vœux et vos prières formidables. J'espère que je serai toujours à la hauteur de vos attentes.

MERCI à vous

Je dédie ce mémoire de fin d'études

A mon frère ANIS et sa femme qui m'ont soutenu à tout moment, à leur fille, ma très chère nièce Salsabil Jouri, que dieu les protège,

A mes chers amis qui m'ont aidé et conseillé ; WALID, ZAKI, YOUSRI, AMINE, OMAR, AYMENE, ISLAM, PIDRO, SARAH 1, SARAH 2, SOUHILA, et HOUDA.

A tous ceux qui m'aiment.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....	2
<i>Partie I : Généralités</i>	5
Chapitre I- Pollution de l'eau.....	6
I.1. Définition	6
I.2. Les différents types de pollution.....	6
I.2.1. La pollution organique	6
I.2.2. La pollution chimique.....	6
I.3. Les sources de pollution de l'eau	7
I.3.1. L'activité humaine	7
I.3.2. L'activité industrielle.....	7
I.4. Les conséquences de la pollution de l'eau.....	7
I.4.1. Conséquences sur le milieu aquatique	7
I.4.2. Conséquences sur la santé humaine et ses activités	7
I.4.3. Conséquences sur l'économie.....	8
I.5. Les solutions pour lutter contre la pollution de l'eau	8
Chapitre II : Généralité sur Le phénomène d'adsorption.....	9
II.1. Généralités sur l'adsorption	9
II.1.1. L'adsorption physique	9
II.1.2. L'adsorption chimique.....	9
II.2. Les facteurs influençant l'adsorption	9
II.2.1. Les paramètres physico-chimie de la solution	9
II.2.2. Facteurs temps.....	10
II.2.3. Facteur concentration des adsorbants.....	10
II.2.4. Nature de l'adsorbat.....	10
II.2.5. Nature de l'adsorbant	10
II.3. Les critères de choix d'adsorbants industriels.....	11
II.3.1. Structure poreuse de l'adsorbant	11
II.3.2. Surface Spécifique	12
II.4. Cinétique d'adsorption en phase liquide.....	13
II.4.1. Approche théorique de la cinétique d'adsorption	13

II.5. Isothermes d'adsorption	15
II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption	15
II.5.2. Modélisation des isothermes	16
Chapitre III : le charbon actif	19
III.1. Le charbon actif comme adsorbant	19
III.2. Préparation des Charbons Actifs (CA)	19
III.2.1. La carbonisation	19
III.2.2. L'activation	20
III.3. Chimie de surface d'un charbon actif	21
III.4. Applications	23
Chapitre IV : colorants et leur impact environnemental	24
IV.1. Généralités sur les colorants	24
IV.2. Classification des colorants	24
IV.3. Propriétés physico-chimiques du Bleu de méthylène	25
IV.4. Toxicité de bleu de méthylène	26
IV.5. Les dangers potentiels	26
IV.6. Les dangers à long termes	27
Chapitre V : Généralité sur les crevettes	28
V.1. Présentation des espèces utilisées	28
V.2. Position systématique des crevettes des coproduits utilisés	28
V.3. Données générales sur les crevettes	29
V.4. Les coproduits de crevette	30
<i>Partie II: Matériel et méthodes</i>	31
VI.1. La description des produits, matériels et appareillages utilisés	32
VI.1.1 Les produits utilisés	32
VI.1.2. Matériels et appareillages utilisés	32
Chapitre VII- Elaborations des matériaux	34
VII-1- Les préalables	34
VII-2- Carbonisation de la matière première	35
VII.2.2. Carbonisation physique sous flux d'azote dans le four tubulaire	35
VII.2.3. Carbonisation physique dans le four à moufle	36
VII.3. Activation	36
Chapitre VIII- Préparation des solutions de BM et procédure d'adsorption	38
VIII-1- Le Colorant étudié	38
VIII-2- Préparation des solutions	38

VIII-3- Évaluation de la quantité adsorbée.....	38
VIII-4-Principe de la loi de beer Lambert	39
VIII-5-Procédure d'adsorption	40
VIII-5-1- Effet de masse.....	40
VIII-5-2- Cinétique d'adsorption.....	40
VIII-5-3- Isotherme d'adsorption	41
VIII-5-4- Effet de la température.....	41
VIII-5-5- Effet du pH	41
Chapitre IX- Techniques de caractérisation des matrices solides	42
IX .1. Taux d'Humidité.....	42
IX .2. Taux de cendre	42
IX.3. PH au point de charges nulle (pHpzc).....	43
IX.4. Microscopie électronique à balayage.....	43
<i>Partie III : Résultats et discussion</i>	44
Chapitre X : Caractérisation des adsorbants.....	45
X-1-Taux d'Humidité et de cendre	45
X-2-Concentration de quelques minéraux composants la carapace de crevettes	46
X-3- pH de point de charge nulle (pH _{pzc}).....	46
X-4- Microscopie à Balayage Electronique (MEB)	47
Chapitre XI : Etude de l'adsorption	49
XI-1-Introduction	49
XI-2-Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale	49
XI-3-Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène	49
XI-4-Influence de la dose de l'adsorbant.....	50
XI-5- Cinétique d'adsorption du polluant sur les différents adsorbants	52
XI.6. Etudes des isothermes d'adsorption.....	53
XI.7. Etude Paramétrique.....	54
XI.7.1 Influence du pH.....	54
XI.7.2. Influence de la température	54
XI.8. Etude thermodynamique.....	55
XI.9. Modélisation des données d'adsorption	57
XI.9.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption	57
XI.9.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	59
<i>Conclusion générale</i>	61

Liste des figures

Figure II.1 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant (MANOLE, 2007).....	12
Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al (1974).....	16
Figure III.3 : diagramme schématique de processus de la production du charbon actif. (DEMIRBAS, 2009).....	21
Figure III.4 : Structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif.	22
Figure III.5 : Fonctions basiques de surface dans le charbon actif (BOEHM et VOLL, 1970).	22
Figure IV.6 : Structure chimique du bleu de méthylène.	25
Figure V.7 : Aspet général d'Aristeus antennatus (Crevette rouge) et Parapenaeus longirostris (Crevette blanche).....	28
Figure VII.8 : Etapes de préparation du matériau de base. (Lavage, séchage, broyage).....	34
Figure VII.9 : Dispositifs de rinçage des matériaux.....	36
Figure VII.10 : Carbonisation physique dans le four tubulaire sous jet d'azote.....	36
Figure VII.11 : Dispositif pour l'activation à l'acide chlorhydrique.	37
Figure VII.12 : Carbonisation physique dans le four à moufle.....	37
Figure VIII.13 : Spectrophotomètre d'UV-Visible (UV-1800).....	39
Figure VIII.14 : Agitateur muni d'un bain thermostaté (modèle Memmert SV 1422).	40
Figure IX.15 : Un pH-mètre (modèle inoLab).....	43
Figure X.16 : composition biochimique globale des coproduits de crevette brute exprimés en (%) par rapport au poids sec.....	46
Figure X.17 : Point isoélectriques des adsorbants.....	47
Figure X.18 : Microscopie à balayage Electronique (MEB) pour CB et CCZA.....	48
Figure XI.19 : spectre de bleu de méthylène.....	49
Figure XI.20 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	50
Figure XI.21 : pourcentage d'adsorption.	51

Figure XI.22 : Effet de la dose de l'adsorbant.....	51
Figure XI.23 : cinétique d'adsorption du BM sur les différents adsorbants.....	52
Figure XI.24 : Isothermes d'adsorption (à T=25°C) du BM sur les différents adsorbants élaborés	53
Figure XI.25 : Effet du pH sur l'adsorption du BM sur les différents matériaux.....	54
Figure XI.26 : Effet de la température sur l'adsorption du BM sur les différents matériaux.....	55
Figure XI.27 : Etude thermodynamique sur l'adsorption du BM sur les différents matériaux.	56
Figure XI.28 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM sur les différents adsorbants élaborés .	58
Figure XI.29 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur l'ensemble des matériaux élaborés	60

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Répartition des pores d'un adsorbant (DUBININ, 1955).....	12
Tableau VIII.2 : les caractéristiques du bleu de méthylène.....	38
Tableau VIII.3 : Les concentrations et les volumes prélevés.....	38
Tableau X.4 : L'humidité et le taux de cendre des matériaux.....	45
Tableau X.5 : Concentration en quelques éléments minéraux des carapaces de crevettes.....	46
Tableau XI.6 : Paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du.....	56
Tableau XI.7 : Paramètres des modèles utilisés pour décrire les cinétiques d'adsorption.....	59
Tableau XI.8 : Paramètres des modèles utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption.....	60

Listes des abréviations

1A° : Un ångström.

AgNO₃ : Nitrate d'argent.

APE : l'Agence de Protection de l'Environnement.

BM : Bleu de méthylène.

CA : Coproduits activé.

CB : Coproduits Brute.

CCA : Coproduits Calciné et activé.

CCZA : Coproduits Calciné et activé par ZnCl₂.

CMA : Concentrations Maximales Admissibles.

CNRA : Centre National de Recherche d'Alger.

CNRDPA : Centre Nationale de Recherche et Développement de la Pêche et de l'Aquaculture.

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

FTIR : Infrarouge à transformation de Fourier.

H₃PO₄ : Acide phosphorique.

HCL : Chlorure d'Hydrogène (acide chlorhydrique).

HNO₃ : Acide nitrique.

H₂SO₄ : Acide sulfurique.

KJ : kilo joule.

KOH : Hydroxyde de potassium.

MEB : Microscopie à balayage Electronique.

m³ : Mètre Cube.

nm : Nanomètre.

NaOH : Hydroxyde de Sodium.

OMS : l'Organisation Mondiale de la Santé.

pH : Potentiel d'Hydrogène.

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

UE : l'Union Européenne.

UV : Ultra-violet.

ZnCl₂ : Chlorure de Zinc.

Introduction générale

Introduction générale

Les effluents rejetés par les usines et l'utilisation à grande échelle de pesticides, d'engrais et de carburants difficilement biodégradables s'accompagnent forcément d'une pollution de l'atmosphère et des eaux, : pour éviter la catastrophe, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) donnent des recommandations qui tiennent compte des risques et fixent alors un seuil de tolérance et des concentrations maximales admissibles (CMA), d'autres instances internationales telles que l'Agence de Protection de l'Environnement (APE) et l'Union Européenne (UE) sont chargées de surveiller, d'inspecter, et de protéger les milieux naturels en fixant des lois pour la sauvegarde de l'environnement et des ressources en eau douce.

De leur côté, les chercheurs (chimistes, géologues, agronomes, médecins, ...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des polluants générant des déséquilibres au niveau des écosystèmes et de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

D'après notre ministère de l'environnement ; chaque année plus de 100 millions de m³ d'eaux usées contenant des colorants sont rejetées dans l'environnement en Algérie.

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) qui utilisent des colorants organiques synthétiques sont d'énormes consommatrices d'eau et leurs eaux de rejet posent un gros problème pour notre environnement. De plus, la couleur a psychologiquement un impact négatif sur la population, même si la solution est dans la limite de la norme autorisée ; une unité de décoloration en plus d'une filière de traitement adaptée est toujours nécessaire (KIRANJIT, 2014).

Le bleu de méthylène peut être utilisé pour les poissons en prévention contre les maladies dues à un champignon (par exemple l'ichtyophiriose et les points blancs), contre l'intoxication aux nitrites et à l'ammoniacale ou comme antistress lors de l'introduction de nouveau poisson dans un nouveau milieu. Mais, à long terme et à des concentrations élevées, le bleu de méthylène s'avère très toxique pour la faune. La dose limite ne doit surtout pas dépasser les 2 mg/L.

La faible biodégradabilité de ce genre de polluant rend plusieurs traitements (biologiques, ozonation, coagulation, floculation-décantation) inapplicables (WILLEM, 2014) À ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace pour le traitement des eaux de rejets chargées de ces micropolluants organiques est le procédé d'adsorption.

En effet, l'introduction du processus d'adsorption sur du charbon actif (CA) a rempli depuis longtemps les conditions exigées dans la filière de traitement des eaux, mais le prix du CA et le coût de sa régénération ont remis en cause son utilisation.

L'enjeu économique a motivé les scientifiques à chercher de nouvelles matrices adsorbantes peu chères et abondantes à travers le monde et même à élaborer des combinaisons ; créant une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable au charbon.

C'est ainsi que de nombreux laboratoires de différents horizons se sont intéressés à la recherche et à l'élaboration de nouvelles matrices adsorbantes à base de matériaux naturels.

Les crevettes font partie des espèces marines les plus importantes économiquement. Dans les entreprises de transformation (étêtage, décorticage, cuissons...), la partie rejetée représente près de 40% du poids de la crevette entière (RANDRIAMAHATODY, 2011). Même si ces déchets renferment plusieurs substances (protéines, des lipides, de la chitine, de l'astaxanthine (LEE et al, 1999 et BABU et al, 2008). Des micro-nutriments tels que les vitamines A et D, le calcium, le magnésium et le phosphore (LIASET et al, 2000 et ASPMO et al, 2005). Méritant d'être valorisées, la transformation des crevettes génèrent des quantités considérables de déchets dont le devenir est problématique, en effet la majeure partie est rejetée, soit directement dans l'environnement, ce qui présente des risques pour la pollution et la santé ; soit par incinération sans récupération de chaleur (ARCHER et RUSSEL, 2007).

Il nous a donc semblé intéressant comme voie de valorisation biotechnologique des coproduits de la crevette d'élaborer des matrices adsorbantes à bases de ses déchets selon différents traitements en vue de les appliquer à l'élimination à la dépollution de l'eau, dans cette étude nous avons opté pour un colorant basique intensément utilisé dans différentes industrie (textile, pharmaceutique...).

Ce travail est structuré en trois parties :

La première partie se subdivise en cinq chapitres, le chapitre (I) donne un aperçu sur la pollution des eaux, dans le chapitre (II) seront décrites des généralités sur le phénomène d'adsorption en phase aqueuse, nous passerons en revue dans le chapitre (III) les nombreuses informations sur le charbon actif où seront expliqués les modes de préparation d'un charbon actif le chapitre (IV) exposera une étude bibliographique sur les colorants de textile et leur impact environnemental. Le chapitre (V) donne des généralités sur les crevettes.

La deuxième partie sont présentées les méthodes d'élaborations des matériaux, la description des appareillages et produits utilisés, les techniques de caractérisation des matrices solides, les procédés de quantification du soluté. Les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude seront détaillés.

La dernière partie est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus concernant :

- la caractérisation des matériaux

- l'adsorption du Bleu de méthylène.
- la modélisation des cinétiques et isothermes d'adsorption.

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

Partie I : Généralités

Chapitre I- Pollution de l'eau

I.1. Définition

Le dictionnaire Larousse (2018) définit La pollution comme une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques et des déchets industriels ou naturels, la notion de pollution appelle donc celle de contamination d'un ou plusieurs composants des écosystèmes (air, eau, sol), d'un ou plusieurs organismes ayant une incidence sur l'écosystème au-delà d'un seuil ou norme.

La pollution des eaux se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous laquelle peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.
- Une prolifération anarchique d'algues déclenchant le processus d'eutrophisation.
- Une modification physique du milieu récepteur : turbidité, température, et salinité.
- La présence de bactéries ou virus dangereux.
- La présence de produits toxiques provoquant une toxicité immédiate ou différé par accumulation au cours du temps des substances chez certains organismes (EMILIAN, 2004).

I.2. Les différents types de pollution

I.2.1. La pollution organique

Elle concerne les microorganismes pathogènes présents dans l'eau comme les bactéries et les virus. Cette pollution bactériologique se caractérise par un taux élevé de coliformes fécaux, cette pollution provient principalement des excréments, des ordures ménagères et des déchets végétaux

I.2.2. La pollution chimique

Elle concerne les nitrates et les phosphates contenus dans les pesticides, les médicaments humains et vétérinaires, les produits ménagers, la peinture, les métaux lourds (mercure, cadmium, plomb, arsenic...), les acides, ainsi que les hydrocarbures et colorants utilisés dans l'industrie (BOUZIANI, 2000).

I.3. Les sources de pollution de l'eau

I.3.1. L'activité humaine

Les différentes activités humaines recourent à des dizaines de milliers de produits chimiques. Les eaux usées produites par les artisans, les commerçants, les établissements de soin, les collectivités mais également par les particuliers.

I.3.2. L'activité industrielle

Cette activité génère des rejets polluants organiques (matières en suspension, produits azotés et phosphorés), la quasi-totalité des rejets toxiques (métaux, hydrocarbures, acides, matières) et déséquilibre l'écologie en réchauffant les eaux.

I.3.3. Les transports maritimes

Le transport maritime peut être à l'origine de pollutions chimiques. Elles sont souvent causées par des rejets d'hydrocarbures, volontaires ou non, directement dans l'océan. Les marées noires en sont l'exemple le plus frappant (LABED *et al*, 2017).

I.4. Les conséquences de la pollution de l'eau

I.4.1. Conséquences sur le milieu aquatique

La qualité de l'eau a un impact direct sur l'état des milieux aquatiques, tant sur la faune que sur la flore : La présence d'engrais et de fertilisants (d'origine agricole) dans l'Océan provoque le phénomène de prolifération sur certaines plantes. L'utilisation massive d'hormones de synthèse tant dans l'agriculture (élevages) que dans la vie quotidienne (médicaments) a pour effet la féminisation de certaines espèces aquatiques (poissons, reptiles...).

I.4.2. Conséquences sur la santé humaine et ses activités

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

I.4.3. Conséquences sur l'économie

La pollution peut avoir de lourdes conséquences sur les activités économiques. La qualité des eaux littorales est primordiale pour les stations balnéaires. Toute fermeture de plage pour cause de pollution entraîne un impact économique important. Quel que soit le type de pollution, l'appauvrissement d'un milieu naturel engendre une baisse de son attractivité (CLAIRE, 2016).

I.5. Les solutions pour lutter contre la pollution de l'eau

Il est indispensable de recycler les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau exige d'évaluer les moyens de sauvegarder les ressources, de lutter contre les gaspillages, d'en protéger la qualité, et notamment de développer les technologies de contrôler et d'épuration les plus appropriées et les moins onéreuses.

Les procédés d'épuration par voie biologique ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité ou de leur très faible biodégradabilité. Ceux par voie chimique sont généralement utilisés en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. Néanmoins ils génèrent des pollutions et ne sont pas toujours efficaces pour le traitement des polluants persistants. Dans ce cas, on fait appel aux méthodes physico-chimiques (KISS et *al*, 1969).

Chapitre II : Généralité sur Le phénomène d'adsorption

II.1. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui résulte d'un champ de forces attractif : Ce champ est généré par le transfert des molécules de gaz ou de liquide situées au voisinage immédiat (1\AA) de l'interface d'un solide.

Selon la nature des forces mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption :

II.1.1. L'adsorption physique

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (SENESI *et al*, 1989) ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible, elle est du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation (40 kJ/mol) (FERRO-GARCIA *et al*, 1998). Etant un phénomène physique, ce type d'adsorption est, en général, réversible par des changements de température, de pression..., l'adsorption se fait en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour ceux de la deuxième).

II.1.2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée qui met en jeu la formation de liaisons chimiques, ce qui suppose que la chaleur d'adsorption est de l'ordre de grandeur des chaleurs de réaction (200 à 400 kJ/mol) (FERRO-GARCIA *et al*, 1998) ; il y a formation d'une seule couche (monocouche), ce type d'adsorption se développe à haute température et est généralement irréversible.

II.2. Les facteurs influençant l'adsorption

II.2.1. Les paramètres physico-chimie de la solution

II.2.1.1. Le pH

Le pH du milieu représente un paramètre agissant grandement sur la capacité de fixation des adsorbants naturels. Une molécule neutre est mieux adsorbée, qu'une autre chargée et le pH très acide, diminue l'adsorption des particules.

Le rôle du pH est caractérisé par une compétition entre les ions H^+ et les cations métalliques, et d'une fixation par échange d'ions sur la surface d'un adsorbant (SERGE, 2003).

II.2.1.2 La température

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi l'opération d'adsorption, est moins efficace à température élevée. Pour cette raison, il est préférable d'effectuer l'opération d'adsorption à des températures basses. Des températures inférieures à 40°C sont préconisées (TAZEROUTI, 2012).

II.2.2. Facteurs temps

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court (AZIRI, 2012).

II.2.3. Facteur concentration des adsorbants

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables BOUCIF et EPOUSE., 2009)

II.2.4. Nature de l'adsorbat

L'adsorption d'un soluté est liée à sa nature (solubilité, taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation) ; La règle de LUNDELIUS indique que : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Pour qu'un soluté puisse être adsorbé, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant, considération d'où découlera la théorie solvophobic (BOUGDAH, 2016).

La taille de la molécule (ou la masse molaire) est également à prendre en compte, puisque l'encombrement de la molécule peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les plus petits pores. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile (MANOLE, 2007)

II.2.5. Nature de l'adsorbant

Les premiers adsorbants utilisés, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs.

La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A côté de ces adsorbants

utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés (MING SUN et MEUNIER., 2003).

L'adsorption dépend de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat. Un des effets de l'activation chimique est l'élargissement des pores afin de faciliter l'accès de l'adsorbat.

La quantité adsorbée dépend également de la surface de l'adsorbant accessible à l'adsorbat qui est souvent différente de la surface spécifique totale du matériau. L'adsorption n'est donc souvent pas proportionnelle à la surface spécifique du solide. L'adsorption dépend donc de la surface accessible du matériau qui est parfois difficile à estimer.

La chimie de surface du matériau aussi, conditionne l'adsorption, on peut citer le pH_{pzc} (pH de point de charge nulle) ainsi que les groupements fonctionnels de surface.

II.3. Les critères de choix d'adsorbants industriels

Le choix d'un matériau se fait en fonction de son pouvoir de rétention. Néanmoins ce matériau devrait posséder le maximum de caractéristiques à prendre en compte une haute capacité d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants avec des cinétiques d'adsorption rapides, une grande efficacité, une sélectivité élevée, une résistance physique, une versatilité en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique et dans l'industrie, plus d'exigences sont requises à savoir, l'aptitude à être régénéré, un prix peu élevé et une grande disponibilité (BOUCIF et EPOUSE., 2009).

II.3.1. Structure poreuse de l'adsorbant

La classification des pores proposée par DUBININ (1955) est adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.), elle est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- Les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- Les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Pendant le processus d'adsorption les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores, lesquels représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (tableau II.1).

Tableau II.1 : Répartition des pores d'un adsorbant (DUBININ, 1955).

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

II.3.2. Surface Spécifique

La surface spécifique ou aire massique est généralement exprimée en m².g⁻¹. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption monocouche (qm) de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat **donné** (MANOLE, 2007). Cette aire comprend la surface des macropores et mésopores désignée par la surface externe et celles dite surface interne microporeuse (**figure II.1**) accessibles aux molécules (MING SUN et MEUNIER., 2003).

La surface microporeuse S_m (m²/g) [relation (1)], représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Elle est liée au volume du pore W_0 (cm³/g), et à la largeur du pore L (nm) par une simple relation géométrique (MING SUN et MEUNIER., 2003).

La surface externe, ainsi que la surface non poreuse de l'adsorbant, varient entre 10 et 200 m².g⁻¹ environ.

$$S_m(m^2g^{-1}) = 2 \cdot 10^3 \frac{W_0}{L} \quad (1)$$

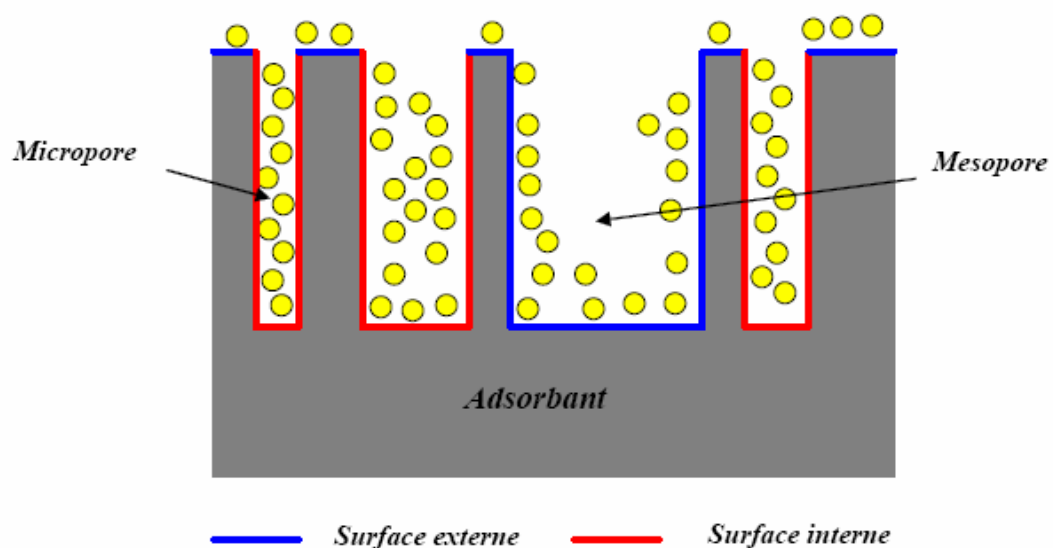


Figure II.1 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant (MANOLE, 2007)

II.4. Cinétique d'adsorption en phase liquide

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. C'est une expérience qui précède l'étude des phénomènes d'équilibre, elle permet de déterminer la durée minimale d'agitation des expériences d'adsorption (et /ou désorption) permettant d'atteindre un équilibre.

L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption. A chaque fois qu'un liquide est en contact avec un solide, la rétention de ce liquide en fonction du temps peut comprend quatre étapes :

1. le transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de translation d'un liquide dans un adsorbant ;
2. la diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
3. la diffusion des solutés à l'intérieur des pores ;
4. la réaction (physique ou chimique) des solutés à la surface interne de l'adsorbant une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile (MANUEL FERNANDO *et al*, 2007).

II.4.1. Approche théorique de la cinétique d'adsorption

La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Selon la nature du système étudié, la littérature rapporte un certain nombre de modèles mathématiques basé sur la représentation que l'on se fait du mécanisme du processus d'adsorption.

Plusieurs modèles ont été établis par des chercheurs pour interpréter le mécanisme du processus d'adsorption, nous présentons ci-dessous deux des modèles que nous avons testés ce sont les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides (SUBBAIAH *et al*, 2009) :

La cinétique d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption q_t (mol.g⁻¹) en fonction du temps [relation (2)]. La capacité d'adsorption au temps t est calculée selon l'équation suivante :

(On note que tous les modèles de la cinétique sont des équations qui donnent la quantité adsorbé q_t en fonction du temps t).

$$q_t(\text{mol. g}^{-1}) = V \frac{C_0 - C_e}{m} \quad (2)$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant (solution de BM).

C_e : Concentration résiduelle à l'instant t de l'adsorbant.

m : masse de l'adsorbant utilisé

V : volume de l'adsorbant.

II.4.1.1. Le modèle de pseudo-premier ordre (PPO)

Les molécules d'adsorption à partir d'une phase liquide à une phase solide peuvent être considérées comme un procédé réversible avec l'équilibre étant établi entre la solution et

La phase solide. (RIVARD, 2011) :

L'expression de pseudo premier ordre est présentée ci-dessous :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t). \quad (3)$$

Avec :

- K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}) ;
- q_t : la capacité d'adsorption à l'instant « t » et q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_e$ à

$t = t$, devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \left(\frac{K_1}{2.303} \right) \cdot t \quad (4)$$

II.4.1.2. Le modèle pseudo-second-ordre (PSO)

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre.

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbant et l'adsorbant solide.

Il obéit à la relation suivante (HO et MCKAY, 1998) :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Avec :

K_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption (mg/g.min),

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

q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g),

t : temps de contact en (min).

En intégrant l'équation (5) pour les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$,

On trouve :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

II.5. Isothermes d'adsorption

Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Plusieurs auteurs, entre autres GILES et *al* (1974), ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale.

II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et *al* (1974).

La Figure II.2 représente la classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al* (1974).

On distingue quatre classes principales nommées : L (Langmuir), S (Sigmoide), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

Les isothermes de type L : (dites de Langmuir), sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbât sont orientées à plat ;

Les courbes de Types S : (Sigmoide) s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement ;

Les courbes de type H : (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant ;

Les isothermes de type C : (partition Constante) sont sous forme de ligne droite, Ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. (Giles et *al*, 1974)

II.5.2. Modélisation des isothermes

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbé.

Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

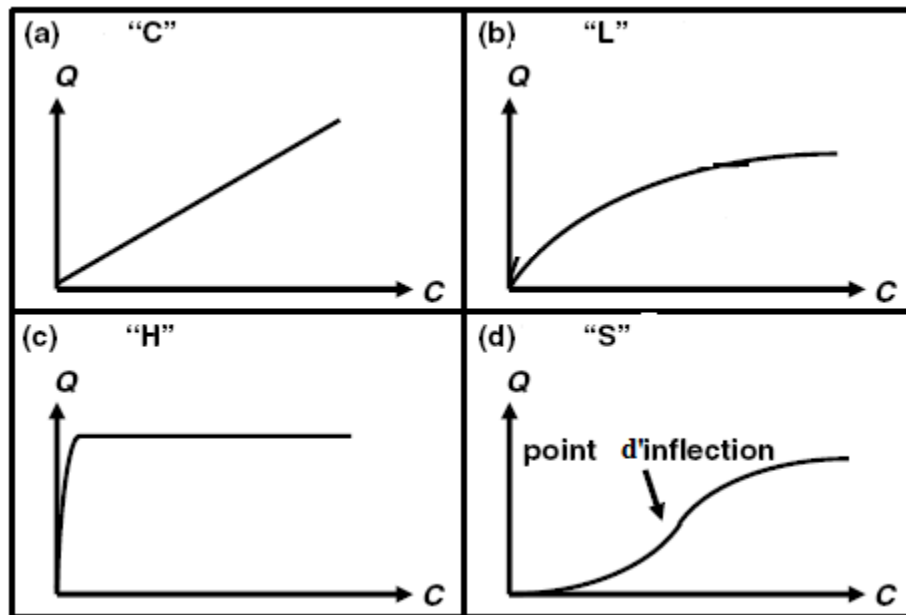


Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al* (1974).

II.4.2.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies (BENAVENTE, 2008 et COULSON, 1954) :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins (il ne doit exister aucune interaction latérale entre les molécules d'adsorbé).

L'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation (7) suivante (HINZ, 2001) :

$$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} \quad (7)$$

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbant dans la solution, (mg / L) ou (mol / L).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant, (mg / g) ou (mol / g).

q_m : Constante empirique de Langmuir (capacité maximale d'adsorption (mg/g) ou (mol/g)).

K_1 : Constante empirique de Langmuir qui représente la concentration pour laquelle le taux d'adsorbant fixé sur l'adsorbant égale à $\frac{q_m}{2}$ (L/mg) ou (L/mol).

La linéarisation de l'équation précédente donne l'équation :

Il est décrit par l'expression (8) suivante (QIUHONG et al, 2007) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_1 * q_m} \right) \quad (8)$$

Les valeurs de q_m et K_1 sont déterminées respectivement à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$

II.4.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes et exprime une adsorption physique en mode multicouche (SHEINDORF et al, 1981 et SARKAR et al, 2007).

L'isotherme de Freundlich empirique s'exprime comme suit (BACCAR et al, 2012) :

Il est décrit par l'équation (9)

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n} \right) C_e \quad (9)$$

Où :

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

k_f : Un paramètre constant indiquant la capacité maximale.

$1/n$: Un paramètre constant lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La représentation graphique de cette équation linéarisée permet de déterminer $\ln k_f$ et $1/n$ qui correspondent respectivement à la pente de la courbe et son ordonnée à l'origine présente les deux représentations graphiques des isothermes de Langmuir et Freundlich (HO et MCKAY ; 1998) ;

qui correspondent à l'isotherme de type L (avec et sans plateau strict, respectivement), selon la classification de Giles et *al* (1974) et (WILKE, 2001).

Chapitre III : le charbon actif

III.1. Le charbon actif comme adsorbant

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles notamment dans les domaines de la purification de l'eau et de l'air (LANGERGREN, 1898). Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...etc.). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. Ils sont pratiquement inertes, thermiquement stables et leurs conditions d'utilisation sont très simples et faciles (il peut être employé sous diverses conditions de pH). De même, il a été démontré que le charbon actif est un matériau non sélectif, il adsorbe physiquement les contaminants, principalement, par des forces de van der Waals (MASSCHELEIN, 1992 et CARROTT *et al*, 2003)

De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, les noyaux de (datte, olive et autres), le charbon naturel, les résidus d'agricultures... sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs (BABEL et KUMIAWAN., 2003)

III.2. Préparation des Charbons Actifs (CA)

La fabrication des CA peut se faire selon deux procédés d'activation :

- (1) deux attaques thermiques successives : une carbonisation suivie d'une activation thermique,
 - (2) une seule attaque thermique où la carbonisation et l'activation se font simultanément,
- (JAGTOYEN et DERBYSHIRE, 1998 et KHELIFA *et al*, 2017), l'activation permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

III.2.1. La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) (KHELIFA *et al*, 2017), Les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite,

plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices. De manière générale, lors de la carbonisation, le matériau initial est décomposé en trois parties : une fraction solide (charbon), les liquides et les gaz (JAGTOYEN et DERBYSHIRE, 1998 et KHELIFA *et al*, 2017).

III.2.2. L'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques.

III.2.2.1. L'activation physique

Avec l'activation physique la préparation se fait en deux étapes distinctes, d'abord la carbonisation à des températures comprises entre 400-700°C (BANSAL *et al*, 1988 et PREAU, 2007). Sous atmosphère inerte suivie de l'activation à des températures comprises entre 700 à 1000°C sous un gaz oxydant comme l'oxygène, la vapeur d'eau, le dioxyde carbone ou la combinaison des deux derniers (PANDHARIPADE *et al*, 2012)

III.2.2.2. L'activation chimique

L'activation chimique se fait en une seule étape, car la carbonisation et l'activation se font de façon simultanée. Dans ce type d'activation, le précurseur est imprégné avec des agents chimiques tels que $ZnCl_2$, H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , $NaOH$, ou KOH (JAGTOYEN et DERBYSHIRE, 1998) et (PANDHARIPADE *et al*, 2012), puis carbonisé sous atmosphère inerte à des températures modérées (400 à 800 °C). La **Figure III -3** représente le processus de la production du charbon actif.

III.2.2.3. Comparaison des deux modes d'activation

L'activation chimique apparaît être une méthode plus avantageuse que l'activation physique pour les raisons suivantes : Vu leurs températures d'activation, l'activation physique occasionne un coût énergétique plus important. De plus, avec l'activation chimique le rendement de charbon actif est meilleur puisque la carbonisation à très haute température est évitée. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans les traitements de lavage, indispensables pour l'élimination de l'agent activant, qui constituent des étapes supplémentaires dans le procédé d'élaboration des charbons actifs. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé le procédé d'activation chimique pour la fabrication d'un de nos charbons actifs.

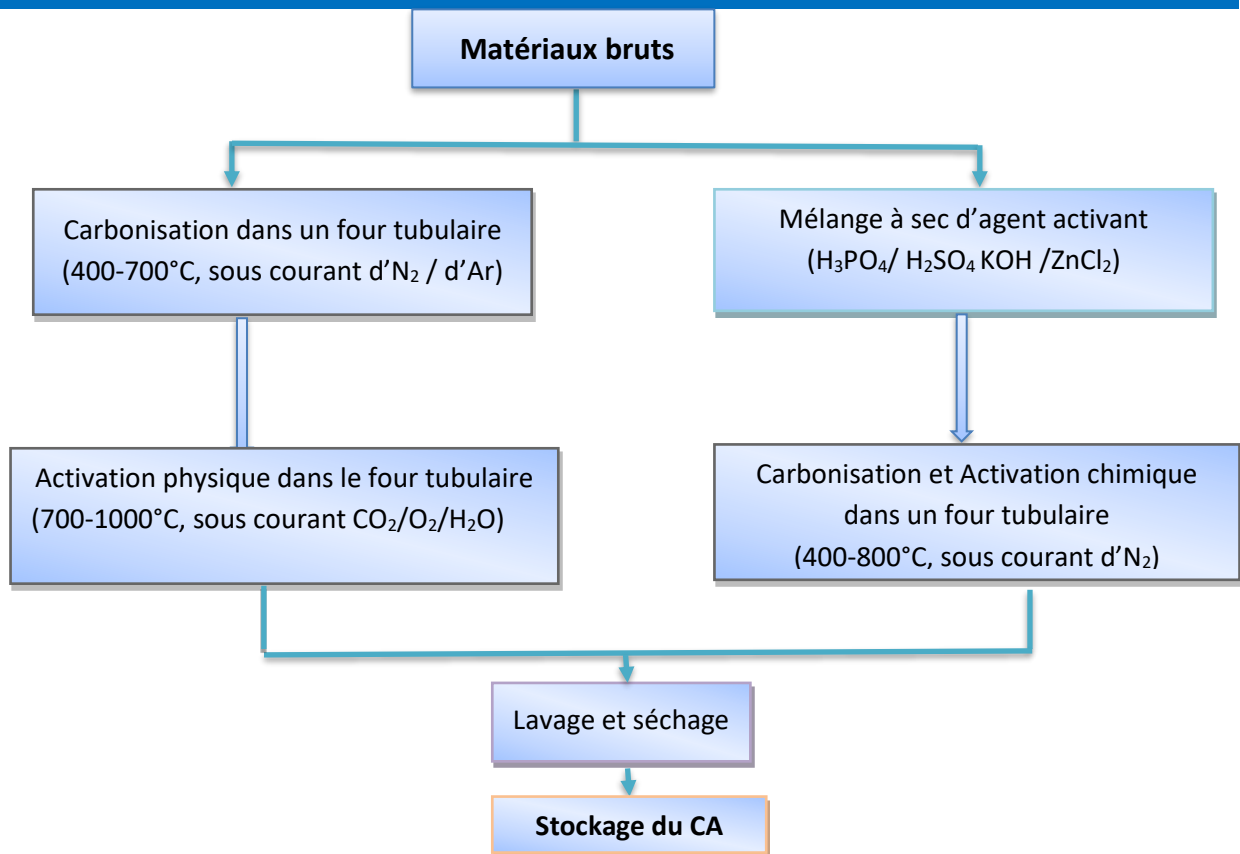


Figure III.3 : diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif. (DEMIRBAS, 2009)

III.3. Chimie de surface d'un charbon actif

La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe, soit hydrophile, ceci dépend du mode de préparation. Le matériau pourra ainsi présenter un caractère acido-basique.

On associe le caractère acide d'un charbon (favorisé par une activation à haute température suivie d'un refroidissement à l'air) à la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), lactoniques et anhydrides (Figure III.4). Ces fonctions (en particulier les groupements carboxyliques) rendent la surface du charbon plus polaire et augmentent son-affinité pour l'eau par formation de liaisons hydrogène, diminuent le *pH* en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface (BANSAL et al, 1988 et BAKER et al, 2001)

Quant au caractère basique, favorisé par une activation à haute température suivie d'un refroidissement effectué sous atmosphère inerte. Certains auteurs attribuent cette basicité à des fonctions de surface. C'est le cas de (GARTEN et al, 1957) ou (BANSAL et al, 1988), qui suggèrent la présence de fonctions du type chromène, alors que (BOEHM et VOLL., 1970) proposent la fonction pyrone (Figure III.5.).

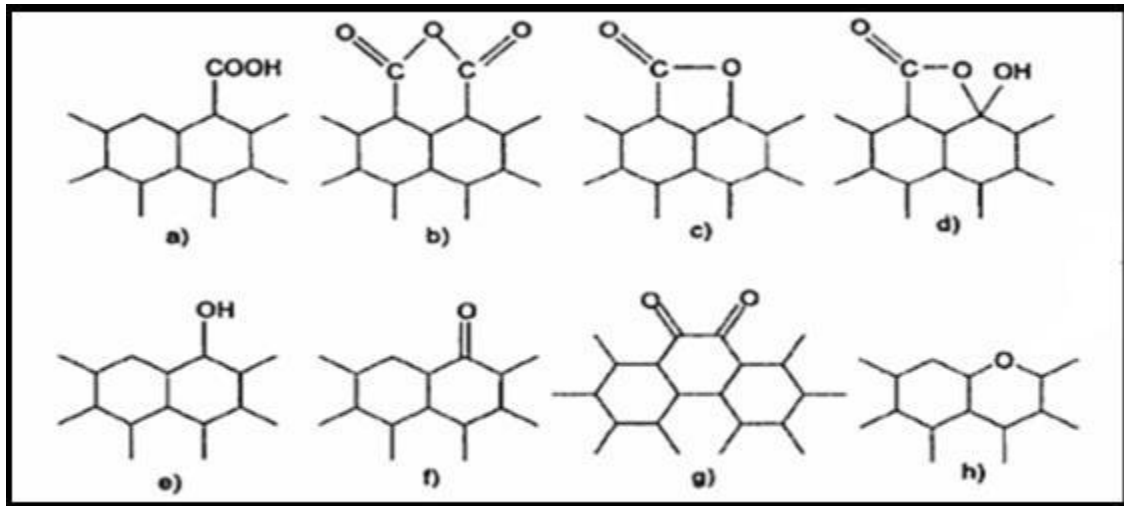


Figure III.4 : Structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif.

[(a) acide carboxylique, (b) anhydride carboxylique, (c) lactone, (d) lactol, (e) hydroxyle, (f) carbonyle, (g) quinone et (h) type éther (xanthène)].

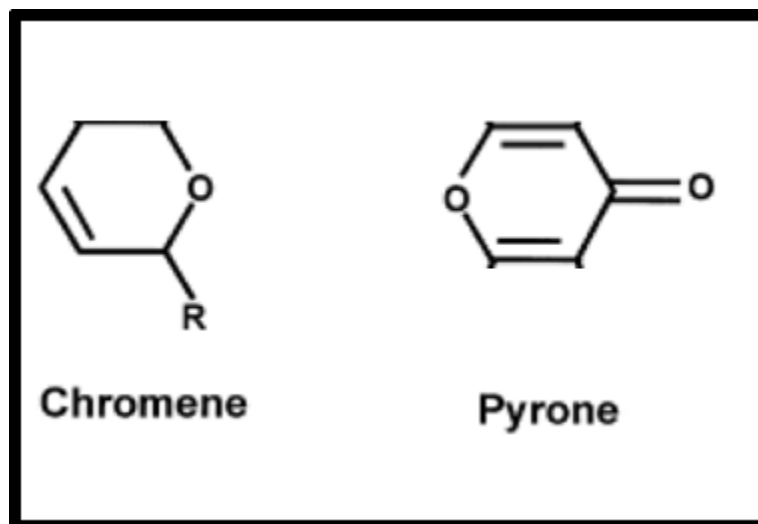


Figure III.5 : Fonctions basiques de surface dans le charbon actif (BOEHM et VOLL, 1970).

III.4. Applications

Les différentes caractéristiques du CA expliquent son large spectre d'applications. Il a été utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, hydratation, isomérisation et polymérisation (COUGHLIN, 1969 et RODRIGUEZ-REINOSO, 1998), comme il a été employé dans les séparations chromatographiques (DIAZ *et al*, 2005) ou en tant que tamis moléculaire à grande sélectivité pour la purification de gaz (BAKLANOVA *et al*, 2003).

Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le CA a été d'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques. Cependant, comme le précisent Dabrowski (DABROWSKI *et al*, 2005), l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat).

Il y a plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs Synthétisés à partir de biomasse, on cite :

KHELIFA *et al* (2005) ont préparé des charbons actifs préparés à partir de terre à diatomées par pyrolyse et activation chimique ou activation physique, les résultats ont montré que les adsorbants sont efficaces pour l'élimination des colorants anioniques et cationiques.

REFFAS *et al* (2010) Ont adsorbé le bleu de méthylène et rouge nylosan sur un charbon actif préparé à partir du résidu du café ; par pyrolyse et activation avec H₃PO₄.

EVBUOMWAN *et* SODJE (2020) Ont activé la poudre de plumes de poule et des coquilles d'œufs avec de l'H₃PO₄ puis ont procédé à leur carbonisation à 800°C dans un four à moufle pour en faire des charbons actifs qu'ils ont appliqué à l'adsorption d'ions métalliques (Hg²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ et le Zn²⁺).

Chapitre IV : colorants et leur impact environnemental

IV.1. Généralités sur les colorants

L'élaboration des textiles chimiques a poussé à la naissance de l'industrie des colorants synthétiques. Ces derniers, doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie du textile. Exclusivement composés de produits organiques (aromatiques) ces colorants sont peu disposés à la biodégradation et très difficile à traiter (PAGGA et BROWN, 1986).

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), la molécule colorante étant le chromogène, contient des groupes d'atomes appelés chromophores et d'autres groupes appelés auxochromes. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée résulte de l'absorption sélective d'énergie par les chromophores et les auxochromes peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore (BEN MANSOUR et *al* 2011).

IV.2. Classification des colorants

Alors qu'il n'existe qu'une dizaine de colorants naturels, on dénombre environ 8000 colorants synthétiques répertoriés dans le Colour Index (BURDETT, 2008) sous 40000 dénominations commerciales. Cet ouvrage de référence en termes de colorants et pigments, publié par la Society of Dyers and Colourists se décline en différents volumes et fait l'objet d'une mise à jour régulière. Un nom générique (C.I. Generic Name) y est attribué à chaque colorant, incorporant sa classe d'application ainsi qu'un nombre relatif à sa structure chimique (C.I. Number).

La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique (classes chimiques) ou selon les domaines d'applications (classes tinctoriales). Le fabricant de matières colorantes est plus intéressé par la classification chimique, quant au teinturier, lui, favorise le classement par domaines d'application. Préférant ainsi être renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation.

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (azoïques, anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc.).

La classification tinctoriales est définies cette fois par les auxochromes (Les colorants au soufre, dispersés, développés ou azoïques, réactifs, directs, les colorants de cuve ,colorants à complexe, à mordants, métallifère type 1:1 : colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire, Colorants à complexe métallifère type 1:2 : deuxième génération des colorants acides

traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome, Les colorants basiques ou cationiques, Les colorants acides ou anioniques...)

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué.

- Les colorants acides ou anioniques sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laines et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamides) en bain légèrement acide. Ces colorants appartiennent, en outre, aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques.

L'affinité colorants - fibres est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles (SHORE. 1990).

IV.3. Propriétés physico-chimiques du Bleu de méthylène

Notons que plus de 60% de la production mondiale en colorant est utilisé par l'industrie textile et plus de la moitié de cette quantité est déversée dans les eaux réceptrices plus ou moins sans traitement, (KHADRAOUI et al, 2009) Plus de 53% de colorants azoïques utilisés sont identifiés comme étant des composés stables, non biodégradables, (PAGGA et BROWN., 1986)

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un colorant commercial largement utilisés dans l'industrie de textile et de la tannerie. Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionium), colorant cationique, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines dont la formule chimique est bis-(diméthyl-amino) - 3,10 phenaza thionium chlorure, de formule brute : C₁₆H₁₈ClN₃S (**Figure IV.6**) (WANG et al, 2005). Sa masse molaire est de 319,852 g/mol. Il est soluble dans l'eau (50 g/L à 20 °C) et plus légèrement dans l'alcool (10 g/L dans l'éthanol à 20 °C), presque inodore, sa masse volumique est entre 400 et 600 kg/m³ la surface occupée par molécule de bleu de méthylène : 130 Å²

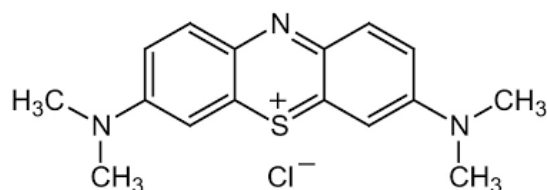


Figure IV.6 : Structure chimique du bleu de méthylène.

Le bleu de méthylène est utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduite est incolore ;
- Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique) ;
- Il est employé comme antiseptique en aquariophilie ;
- Il est employé comme moyen de lutte contre la méthémoglobine.
- Il est nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau
- Cette molécule est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne (1,43 x 0,1 x 0,40 nm³). C'est une molécule qui est utilisée pour tester les pouvoir adsorbants des solides (BARTON, 1987 et AERDIZZONE et *al*, 1993) et pour déterminer leur surface spécifique (KAEWPRASIT et *al*, 1998).

IV.4. Toxicité de bleu de méthylène

Il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques etc. (SPECHT et PLATZEK., 1995), que les colorants basiques sont plus toxiques pour les algues (GREENE et BOUGHMAN., 1996) et (LITTLE et CHILLINGWORTH., 1974) et que les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides (CLARKE et ANLIKER, 1980).

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

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

IV.5. Les dangers potentiels

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielle et colorations anormales.

Willmott et *al* (1998), ont montré qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5.10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les colorants sous l'action des microorganismes

libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits dans un milieu aquatique en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable.

La consommation de ces agents colorants accélère la prolifération anarchique d'algues et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse (CORNIC *et al*, 1989)

Manahan, (1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

IV.6. Les dangers à long termes

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle (COOPER, 1995), Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique. Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes. Les Sous-Produits Chlorés sont responsables du développement du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (MILLES *et al*, 2000).

Chapitre V : Généralité sur les crevettes

V.1. Présentation des espèces utilisées

Les deux familles de crevettes : la *Parapenaeus longirostris* (Lucas, 1846), et la crevette *Aristeus antennatus* qui est rouge (**figure V.7**) sont connu en Algérie sous le nom de crevette blanche et rouge respectivement.

le corps d'une crevette comprend deux parties: -le céphalothorax, communément nommé la «tête» ; là se trouvent les pattes-mâchoires, les organes sensitifs (yeux et antennes) et quatre paires de pattes marcheuses qui lui permettent de se déplacer sur les fonds sableux ; la première paire de ces pattes se termine par des pinces plus ou moins développées selon les espèces ; - l'abdomen, que l'on appelle habituellement la « queue » : c'est la partie comestible ; il est articulé et muni de deux pattes nageuses. Le tout est recouvert d'une carapace dont la couleur varie selon les espèces.



Figure V.7 : Aspect général d'*Aristeus antennatus* (Crevette rouge) et *Parapenaeus longirostris* (Crevette blanche)

V.2. Position systématique des crevettes des coproduits utilisés

En 1997, Pérez-Farfante et Kensley (SOBRINO et al, 2005) ont présenté la taxonomie de l'espèce *Parapenaeus longirostris* (crevette blanche) et Bowman et Abele (1982) en ont proposé une taxonomie de l'espèce *Aristeus antennatus* (crevette rouge), ce qui a permis de différencier ces deux espèces par leur genre et leur famille :

Règne : Animal

Embranchement : Arthropodes

Classe : Crustacés

Sous-classe : Malacostracés

Ordre : Décapodes

Famille : Penaeidées / Aristeidées

Genre : *Parapenaeus* / *Aristeus*

Espèce : *Longirostris* / *Antennatus*

V.3. Données générales sur les crevettes

La crevette fait l'objet d'une pêche intense et industrielle. Elle est tout aussi intensément élevée en aquaculture et l'investissement dans ce domaine, économiquement très porteur est très encouragé par les autorités concernées. Avec une production totale de 6 millions de tonnes en 2006, la crevette constitue le produit le plus valorisé sur le marché mondial des produits de la mer, pêche et aquaculture confondues (FAO, 2009).

L'Algérie produit déjà des crevettes et comptant agrandir sa production construit en 2009 une ferme de crevetticulture : ferme de la Marsa implantée à l'extrême Est de Skikda sur une superficie de 15 hectares comprenant 8 grands bassins dont quatre réalisés par des algériens et autres des sud-coréens pour une capacité de production global de près de six tonnes de crevettes par an. En effet ; Selon des données rapportées sur son site, cette ferme a permis une production en captivité artificielle d'environ 30 000 larves de crevette blanche dont des reproducteurs avaient été importés des Etats-Unis d'Amérique, comme elle avait auparavant réussi à produire plus de 200 000 larves de crevette locale, communément appelée « Matsagoune » lâchées en août 2018 le long du littoral d'Annaba et Skikda, destinée à repeupler ces côtes. Entrée en phase de production en avril 2011, cette ferme est un des importants projets stratégiques "réussis" dans le cadre du partenariat entre l'Algérie et la Corée du Sud. Elle est placée sous la tutelle du Centre national de recherche et développement de la pêche et de l'aquaculture de Bou Ismaïl (Tipaza) et assure l'approvisionnement des autres fermes notamment celle d'Ouargla en larves de crevettes pour engraissement (FAO, 2009).

V.4. Les coproduits de crevette

Les coproduits de crevettes sont définis comme les parties non utilisées et récupérables lors des opérations traditionnelles de production. Ils sont issus de la transformation des crevettes pour la consommation humaine et sont constitués des têtes des carapaces et des queues. Ces coproduits constituent 40% des produits entiers et leur valorisation a attiré depuis plusieurs années l'attention des industriels pour un souci de rentabilité économique et de développement durable. La carapace des crevettes, une fois transformée, pourrait être utilisée comme matière première ou matière intermédiaire pour la production d'autres produits comme les protéines, les substances antimicrobiennes, les lipides, la chitine, l'astaxanthine et éléments minéraux...

(HEU et *al*, 2003) peuvent aussi être utilisées dans la nutrition humaine et animale, la pharmaceutique, la cosmétique ainsi qu'en agriculture comme engrais après compostage et en alimentation animale après séchage.

Bien que la valorisation des coproduits permet de maximiser le profit des entreprises et le respect de l'environnement, néanmoins ; cette opération présente des contraintes d'ordre technique et réglementaire, par conséquent, La majeure partie de ces déchets est rejetée, soit directement dans l'environnement, ce qui présente des risques pour la pollution et la santé ; soit par incinération sans récupération de chaleur (ARCHER et *al*, 2007)

Partie II: Matériel et méthodes

Cette partie est réalisée au laboratoire pédagogique de L'ENSSMAL à ALGER, nous avons fait une étude expérimentale sur les différents paramètres qui jouent un grand rôle sur l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse sur les coproduits de crevettes.

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des adsorbants à partir un déchet animal « Les carapaces de crevette » afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

VI.1. La description des produits, matériels et appareillages utilisés

VI.1.1 Les produits utilisés

- Hydroxyde de sodium (NaOH) ;
- Acide chlorhydrique (HCL) ;
- Acide Sulfurique (H₂SO₄) ;
- Nitrate de potassium (KNO₃) ;
- Nitrate d'argent (AgNO₃) ;
- Bleu de méthylène (C₁₆H₁₈ClN₃S) ;
- Eau distillée.

VI.1.2. Matériels et appareillages utilisés

VI.1.2.1. Matériels utilisés

- Fiole jaugée ;
- Béchers ;
- Eprouvette ;
- Erlenmeyer ;
- Entonnoirs ;
- Cuve de spectrophotomètre ;
- Pipette graduée ;
- Micropipette ;
- Pissette d'eau distillée ;
- Burette ;
- Membrane 0.45 µm.

II.1.2.2. Les appareillages utilisés

- Four a moufle (modèle WiseTherm) ;
- Four tubulaire ;
- Bains marie memment (agitateur en batch) ;
- Agitateur muni d'un bain thermostaté (modèle Memmert SV 1422)

- pH mètre (modèle inoLab) ;
- Etuve ;
- La hotte ;
- Centrifugeuse (SIGMA) ;
- Spectroscopie UV visible (UV 1800) ;
- Dessiccateur ;
- Dispositif de rinçage ;
- Dispositif pour l'activation.

Chapitre VII- Elaborations des matériaux

En général les charbons actifs sont produits à partir de précurseurs organiques riches en carbone. Un des objectifs de cette étude est la préparation d'adsorbants carbonés à base de déchets de crevettes, par trois voies de synthèse distinctes afin de les appliquer dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

VII-1-Les préalables

Les déchets de crevettes ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une eau de rinçage claire. Le séchage s'est déroulé au CNRDPA, les coproduits ont été séchés pendant 10 à 12 heures dans un séchoir à ventilation réglé à 37°C **Figure VII-8**.

Ce séchoir permet de sécher la carapace grâce aux phénomènes de convection et de conduction, éliminant ainsi l'humidité tout en préservant sa valeur. À la fin, l'échantillon est broyé dans un mortier afin d'obtenir une poudre fine.

Le matériau Brute (nommé : CB) est ensuite stocké dans un dessiccateur avant de subir les traitements.

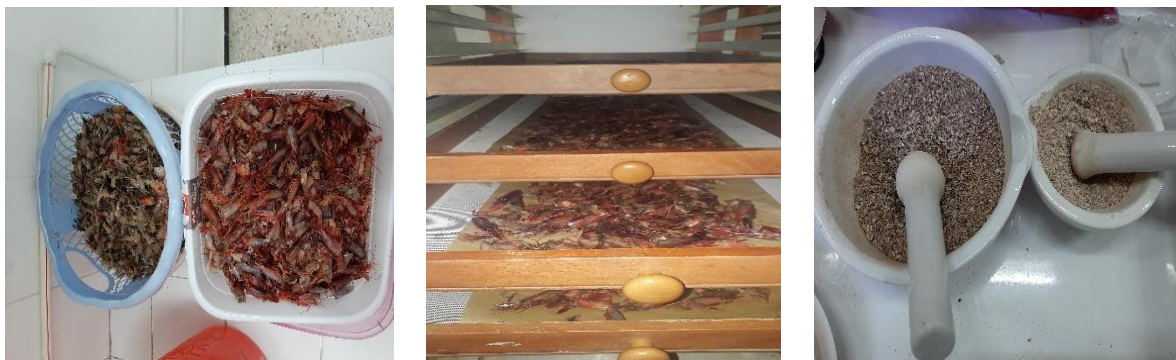


Figure VII.8 : Etapes de préparation du matériau de base. (Lavage, séchage, broyage)

Le matériau Brut (CB) subira trois traitements différents :

- **Soit un traitement unique** : Carbonisation par attaque chimique par action d' H_2SO_4 concentré suivi d'un rinçage abondant à l'eau (**Figure VII-9**), l'échantillon est nommé (CA).
- **Soit deux traitements simultanés suivi d'un troisième traitement** : la carbonisation (dans un four tubulaire sous jet d'azote (**Figure VII-10**)) et l'activation chimique (avec du ZnCl_2) se font en une seule étape, puis l'échantillon subi une seconde activation chimique par l'acide chlorhydrique **Figure VII-11** : qui sera suivie d'un rinçage abondant à l'eau (**Figure VII-9**). L'échantillon est nommé (CCZA).
- **Soit deux traitements successifs** : Carbonisation dans un four à moufle (**Figure VII-12**) puis une activation à l'acide sulfurique (1N) suivie d'un rinçage abondant à l'eau distillée (**Figure VII-9**), cet échantillon est nommé (CCA).

VII-2- Carbonisation de la matière première

La carbonisation est la transformation plus ou moins rapide d'une substance organique en charbon sous l'effet de la chaleur ou par action de l'acide sulfurique.

VII-2-1 Carbonisation chimique

L'attaque par action d' H_2SO_4 permet la polymérisation, Cette technique consiste à introduire dans un réacteur, un mélange contenant une masse déterminée de la fraction choisie avec l'acide sulfurique glacial dans un rapport massique solide-acide de 1/1. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant un temps de contact suffisant pour une bonne homogénéisation. L'échantillon est récupéré pour être rincé abondamment (**Figure VII-9**) à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage affiche un pH neutre puis séché. Ce charbon nommée «CA » est stockée jusqu'à son utilisation comme adsorbant.

VII.2.2. Carbonisation physique sous flux d'azote dans le four tubulaire

Le four tubulaire dispose d'une entrée de gaz et d'une sortie des différents gaz susceptibles d'être formés sous l'effet de la chaleur (IOANNIDOU et ZABANIOTOU., 2007) en laissant place à un squelette carboné.

Cette technique consiste à carboniser le mélange (ZnCl_2 et matériau brute dans un rapport massique de 6/1) (**figure VII-10**), mis dans une nacelle et introduit dans le four en l'exposant à un flux d'azote à faible débit pendant une heure avant de programmer son mode de chauffe qui est défini comme suite: La programmation de température est réglée avec une vitesse de chauffe modéré égale à $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à atteindre une température de 400°C qui sera maintenu pendant 1h, le système est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante toujours sous atmosphère inerte, le

débit d'azote reste inchangé tout le long de l'opération. Les cendres de carbonisation sont éliminées par un lavage abondant à l'eau distillée

VII.2.3. Carbonisation physique dans le four à moufle

Le matériau brut est carbonisé dans ce four (**figure VII-12**) sans activant à 600°C pendant 1.30h puis le four sera éteint et n'est ouvert qu'après refroidissement total.

VII.3. Activation

L'activation a pour objectif de créer des pores dans le charbon pour lui donner une grande porosité et des capacités d'adsorption très élevées. Après l'étape de carbonisation physique les matériaux subiront une activation chimique :

-celui sorti du four tubulaire sera activé par introduction du carbonisât dans un réacteur avec un volume fixé d'acide chlorhydrique à 0,1N (le ratio liquide /solide est de 10 ml/g). Le réacteur (**figure VII-11**) est muni d'un thermostat, d'un réfrigérant, d'un thermomètre de contrôle et d'une agitation en continu.

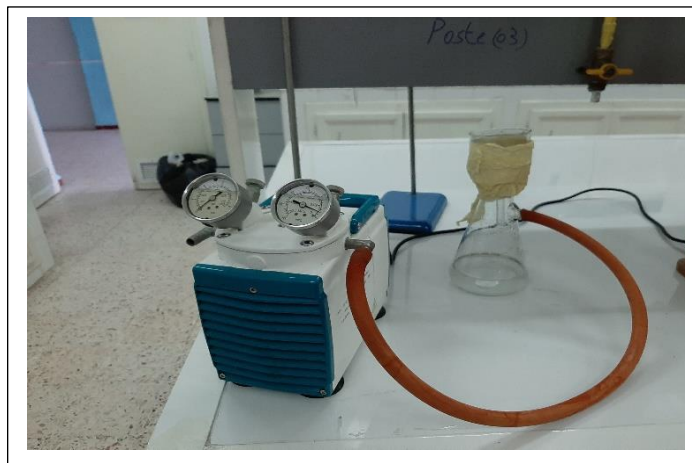


Figure VII.9 : Dispositifs de rinçage des matériaux



Figure VII.10 : Carbonisation physique dans le four tubulaire sous jet d'azote.



Figure VII.11 : Dispositif pour l'activation à l'acide chlorhydrique.



Figure VII.12 : Carbonisation physique dans le four à moufle

Le carbonisât est maintenu à 100°C pendant un temps de contact de 3 heures. Une fois activé, le matériau est récupéré du réacteur pour être lavé abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorures, séché à l'étuve à 105°C pendant 24 heures, puis conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement jusqu'aux essais d'adsorption. L'adsorbant récupéré après ces deux étapes sera nommé « **CCZA** ».

-celui sorti du four à moufle sera activé par introduction du carbonisât dans un bécher avec un volume fixé d'acide sulfurique (1N) (le ratio liquide /solide est de 10 ml/g). Le carbonisât est maintenu à température ambiante pendant 24 heures, puis, le matériau est lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage atteignent un pH neutre, par la suite le charbon est séché à l'étuve à 105°C pendant 24 heures, puis conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement jusqu'à son utilisation comme adsorbant. L'adsorbant récupéré après ces deux étapes sera nommé « **CCA** »

Chapitre VIII- Préparation des solutions de BM et procédure d'adsorption

VIII-1- Le Colorant étudié

Le colorant étudié est le Bleu de méthylène (BM) à caractère cationique. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau VIII.2

Tableau VIII.2 : les caractéristiques du bleu de méthylène.

Colorant	λ_{\max}	Masse molaire g/mol	Formule
« Bleu de méthylène » (BM) (Cationique)	664 nm	319.86	$C_{16}H_{18}ClN_3S$

VIII-2- Préparation des solutions

Une solution mère (de pH= 6,6) de concentration ($1g.L^{-1}$) du BM, est préparée à partir du sel correspondant à savoir, le chlorure de méthylthioninium. La solution étudiée est obtenue par dilutions successives de la solution mère jusqu'à l'obtention des concentrations désirées.

La préparation des solutions étalons a servi à l'établissement des courbes d'étalonnage permettant ainsi la lecture des concentrations.

Tableau VIII.3 : Les concentrations et les volumes prélevés.

	Solution Mère	Solution 1	Solution 2	Solution 3	Solution 4	Solution 5	Solution 6
Volume(ml)	1000	50	50	50	50	50	50
Volume prélevé de SM (ml)	0	7.5	5	3.75	2.5	1.25	0.625
Concentration (mg/l)	1000	15	10	7.5	5	2.5	1.25

VIII-3- Évaluation de la quantité adsorbée

Les concentrations des échantillons des expériences cinétiques et isothermes sont déterminées par spectroscopie UV-Visible (UV-Visible) présenté sur l'image de la (**Figure VIII.13**) à une longueur d'onde correspondante au maximum d'absorbance du spectre d'absorption visible du polluant en solution aqueuse.

La longueur d'onde utilisée pour le dosage du Bleu de Méthylène est ; $\lambda = 664 \text{ nm}$.

VIII-4-Principe de la loi de beer Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur L (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu (WILLIAMS et FLEMING., 1973).

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

$$A = DO = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon L \dots \dots \dots (1)$$

$$A = C. L. \varepsilon \dots \dots \dots (2)$$

Avec :

A : Densité optique ou absorbance ;

I_0 : Intensité de l'énergie lumineuse transmise ;

I : Intensité de l'énergie lumineuse émise ;

C : Concentration de l'élément à doser ;

L : Longueur de trajet ;

ε : Coefficient d'adsorption atomique.

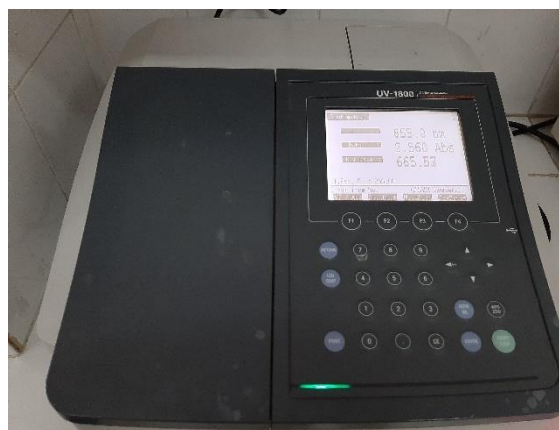


Figure VIII.13 : Spectrophotomètre d'UV-Visible (UV-1800)

VIII-5-Procédure d'adsorption

Les divers procédés d'élaboration et d'activation des matériaux adsorbants induisent des modifications dans leurs propriétés structurales et texturales. Ainsi, dans le but d'évaluer leur différence, nous avons suivi la cinétique d'adsorption, afin de déterminer le temps nécessaire à l'équilibre et de réaliser l'étude des équilibres d'adsorption, afin d'apprécier les capacités des charbons à adsorber les polluants.

Pour étudier les isothermes d'équilibre et les cinétiques d'adsorption, différents flacons contenant la solution en présence d'adsorbant sont agités en régime statique (technique de « batch » : agitateur muni d'un bain thermostaté (**Figure VIII.14**).

La vitesse d'agitation pour l'ensemble des opérations a été fixée de façon à ce-que l'homogénéité du mélange soit suffisante.



Figure VIII.14 : Agitateur muni d'un bain thermostaté (modèle Memmert SV 1422).

Avant chaque expérience d'adsorption, les adsorbants sont soumis à un séchage dans une étuve pendant 24 heures afin d'éliminer l'eau physisorbée en surface de ces adsorbants. Une fois l'adsorption en solution terminée, les solutions sont séparées du solide par centrifugation, le filtrat est récupéré pour être analysé.

VIII-5-1- Effet de masse

Pour étudier l'effet de masse sur l'adsorption, nous avons introduit 25ml de solution de bleu de méthylène de concentration connue (10mg/L) avec différentes masses d'adsorbant dans chaque erlenmeyer (0.1g, 0.15g, 0.20g, 0.25g, 0.30g et 0.35g ; après 24heures d'agitation les suspensions sont filtrées puis dosées par spectrophotomètre UV-Visible.

VIII-5-2- Cinétique d'adsorption

Les essais sont menés en fonction du temps (15min ; 30min ; 60min ; 120min ; 180min ; 240min ; 300min ; 360min), pour déterminer le temps nécessaire à la saturation (temps d'équilibre). Nous

disposons de plusieurs flacons de 100 ml. Dans chaque flacon, sont versés 0,1g du matériau adsorbant et 25 ml de la solution polluantes à 10 mg. L-1. Les flacons sont placés sur l'agitateur à température fixe de 298 K. Nous filtrons au moment voulu le mélange, le filtrat est analysé par spectrophotomètre UV visible.

VIII-5-3- Isotherme d'adsorption

Les isothermes ont été déterminées par agitation de 25ml de solutions à différentes concentrations de BM (1mg/l ; 1.5mg/l ; 2mg/l ; 4mg/l ; 6mg/l ; 8mg/l ; 10mg/l ; 15mg/l ; 20mg/l ; 30mg/l ; 40mg/l ; 50mg/l) avec 0,1g d'adsorbant pendant 24heures (temps, déterminé à partir des courbes cinétiques). Le filtrat est aussitôt récupéré puis analysé par spectrophotomètre UV visible pour déterminer la concentration à l'équilibre.

VIII-5-4- Effet de la température

Dans chaque flacon qui sera agité pendant 2h, à une température distincte (25 °C ; 35 °C ; 45 °C ; 55 °C) seront introduit : 25 ml de solution de BM à 30 mg/L et 0.1g d'adsorbant.

- La masse de charbon actif, temps de contact, la concentration sont sélectionnés des expériences passées. L'influence de la température sur la quantité adsorbée a été développée afin d'accéder à la chaleur d'adsorption.

VIII-5-5- Effet du pH

Pour étudier l'effet de pH sur le phénomène d'adsorption, nous avons introduit 25ml de solution de bleu de méthylène de concentration connue (30mg/L) avec différentes pH (4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9) avec 0,1g d'adsorbant pendant 2h.

La masse de charbon actif, temps de contact, la concentration et la température sont sélectionnés des expériences passées. Le filtrat est aussitôt récupéré puis analysé par spectrophotomètre UV visible.

Chapitre IX- Techniques de caractérisation des matrices solides

IX .1. Taux d'Humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve Dans ce processus, l'eau s'évapore tout en préservant la matière organique (AHMED et DHEDAN., 2012).

- Mode opératoire

On met 2 g d'échantillons dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 105°C pendant 24h. A sa sortie de l'étuve, on le place l'échantillon dans un dessiccateur afin de le refroidir sans réhumidification puis on le repese.

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

$$\% H = \frac{M_3 - M_2}{M_1} * 100 \dots \dots \dots (1)$$

Où :

M1 : la masse initiale de l'adsorbant utilisée en (g).

M2 : La masse du creuset rempli après séchage en (g).

M3 : La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

IX .2. Taux de cendre

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite en littérature (AHMED et DHEDAN., 2012). Elle est basée sur l'incinération dans un four à moufle à 600°C pendant au moins 4h, jusqu'à calcination complète. La matière perdue est ma matière organique qui rentre en combustion à partir de 375°C, tandis que la matière minérale se précipite sous forme de cendres blanches

Mode opératoire

On met 2 g d'échantillon sec dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on l'a calcinée dans un four à moufle à 600°C pendant au moins 4h, A sa sortie de four à moufle, on le place l'échantillon dans un dessiccateur afin de le refroidir sans réhumidification puis on le repese.

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

$$\% C = \frac{M_3 - M_2}{M_1} * 100$$

Où :

M1 : la masse initiale de l'adsorbant utilisée en (g).

M2 : La masse du creuset avant carbonisation en (g).

M3 : La masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

IX.3. PH au point de charges nulle (pHpzc)

Le pHPCZ ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle (WIBOWO *et al*, 2007). Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

- Mode opératoire

Une façon simple et rapide pour déterminer le pHpzc est de préparer un volume de 20 ml d'une solution de KNO₃ (1N) est placé dans plusieurs erlenmeyers flask (50ml), le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'acide chlorhydrique (HCl) [0.1 M] ; 0,1 g d'adsorbant est ensuite ajouté aux solutions de KNO₃. Après 24 heures d'agitation les suspensions sont par la suite filtrées. Les valeurs des pH initiaux et finaux sont déterminées avec un pH-mètre de marque inoLab (**Figure IX.15**).

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

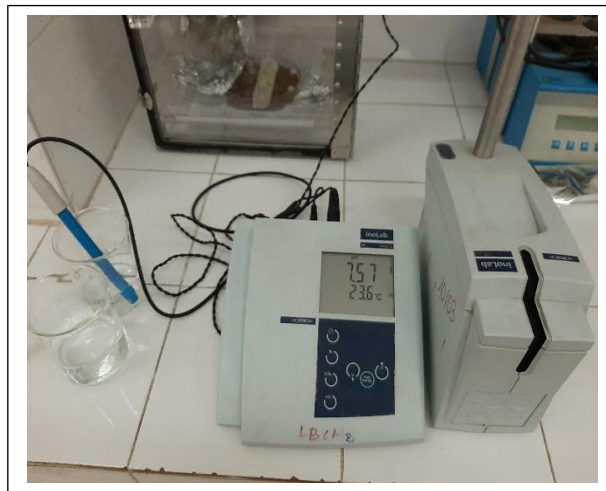


Figure IX.15 : Un pH-mètre (modèle inoLab)

IX.4. Microscopie électronique à balayage

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui fournit des informations sur l'aspect morphologique et textural local de matériaux solides qu'ils soient massifs ou divisés. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons - matière. L'interaction génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont amplifiés puis accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires et convertis en signal électrique. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

Cette caractérisation a été faite au Centre National de Recherche d'Alger (CNRA).

Partie III : Résultats et discussion

Chapitre X : Caractérisation des adsorbants

La caractérisation par les différentes techniques permet d'apprécier le pouvoir adsorbant des matériaux.

X-1-Taux d'Humidité et de cendre

Ces caractéristiques sont résumées dans le **Tableau X-4**

Les résultats obtenus montrent que ces caractéristiques varient d'un échantillon à l'autre. Le CCZA possède le plus faible taux de cendre et d'humidité alors que le CB révèle le plus élevé en humidité et le CCA le plus élevé en cendre.

Tableau X.4 : L'humidité et le taux de cendre des matériaux

Echantillon	CB	CA	CCA	CCZA
%Humidité	15,58	0,84	3,72	0,95
%Cendre	29,31	30,5	8	5

Ces résultats montrent les caractéristiques des charbons préparés dépendent des conditions opératoires (température et agent oxydant). (KHELIFA et al, 2015).

En effet ; l'attaque thermique sans activant et sans milieu inerte produit des taux de cendre élevés et des taux d'humidité bas comme c'est le cas pour CCZA alors que l'attaque par l'acide sulfurique élimine automatiquement les molécules d'eau du milieu tel est le cas pour le CA.

Les résultats de la caractérisation biochimique des carapaces et des têtes de crevettes (carapaces brute) sont présentés sur la **Figure X.16**.

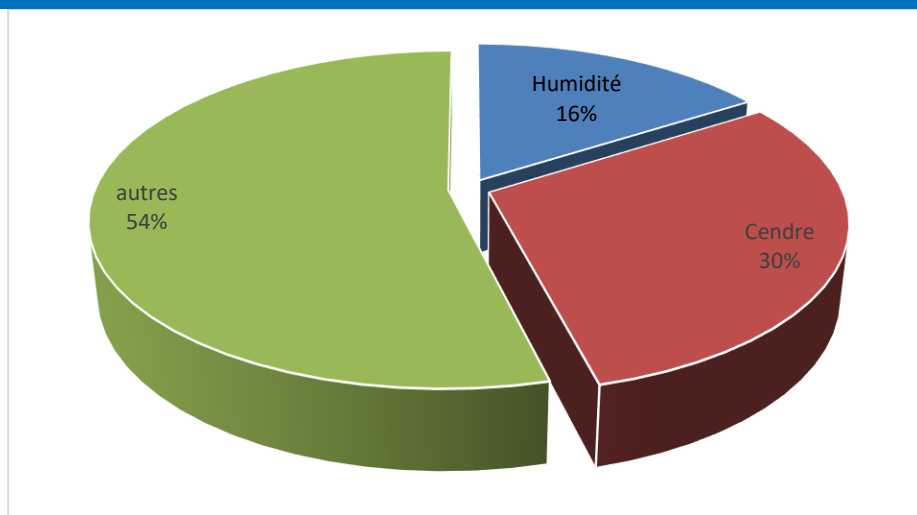


Figure X.16 : composition biochimique globale des coproduits de crevette brute exprimés en (%) par rapport au poids sec.

X-2-Concentration de quelques minéraux composants la carapace de crevettes

Le **tableau X-5** révèle que la carapace de crevettes est majoritairement formée de calcium puis de phosphore, ce qui fait de cette carapace une matière d'épandage à promouvoir dans le domaine de la fertilisation des sols agricoles.

Tableau X.5 : Concentration en quelques éléments minéraux des carapaces de crevettes.

Minéral	Masse (g/Kg)
Calcium	387,55
Phosphore	66,84
Chlore	21,52
Magnésium	17,01
Soufre	15,42
Potassium	10,31

X-3- pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH de point de charge zéro (pH_{pzc}) est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface de l'adsorbant. La charge électrique d'un bio adsorbant dépend du pH du milieu, du fait de l'ionisation de ces groupements fonctionnels de surface.

Le **Figure X.17** montre que les valeurs de pH_{PZC} de CB, CCA, CA et CCZA sont égales à 9.6, 9.0, 8.2, et 7.6 respectivement. La charge globale de la surface de ces matériaux, est positive pour les solutions de pH inférieur à ces valeurs et elle est négative lorsque le $\text{pH}_{\text{SOLUTION}}$ est supérieurs.

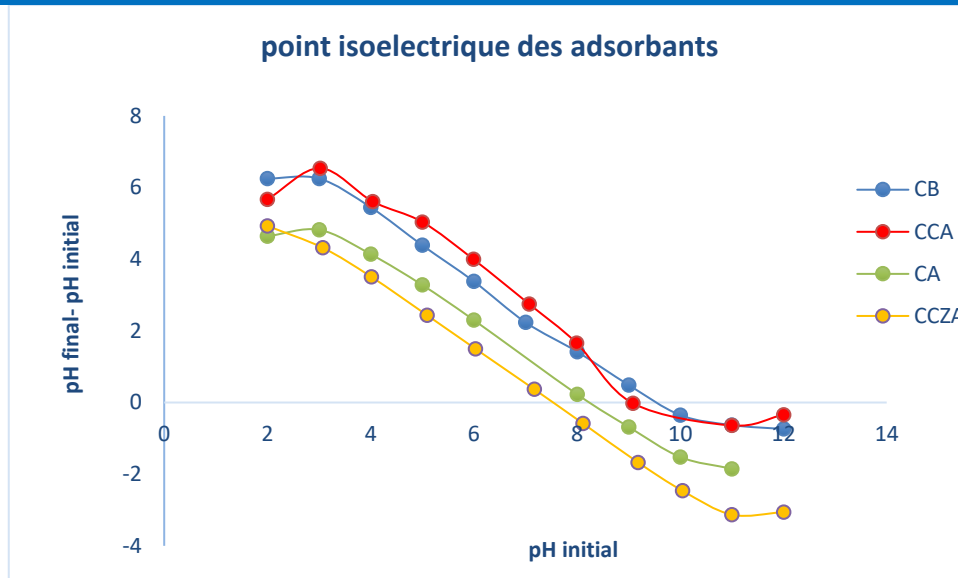


Figure X.17 : Point isoélectriques des adsorbants.

($m=0.1g$, $V=20ml$, $vit=250tr/min$ et $t=24h$).

La Figure X.17 révèle que tous les adsorbants préparés dans cette étude ont un caractère acide.

X-4- Microscopie à Balayage Electronique (MEB)

On remarque une différence significative entre Les images de la microscopie électronique à balayage de la surface des matériaux brut (CB) et traité CCZA (**Figure X.18**) ; en effet la surface du CCZA présente une surface relativement hétérogène, ainsi qu'une distribution aléatoire de cavités résultant des traitements thermiques à haute température et de l'agent activant ($ZnCl_2$) sur la surface du CB (**Figure X.18** à $100\mu m$). Il faut noter que le cliché à $5\mu m$ du CCZA (**Figure IX.18** à $5\mu m$) révèle que la forme a été totalement modifiée, ce qui a montré différents types, tels que des flocons et des mèches avec une surface lisse ou ondulée. C'est parce que le CB a complètement fondu et carbonisé en charbon.

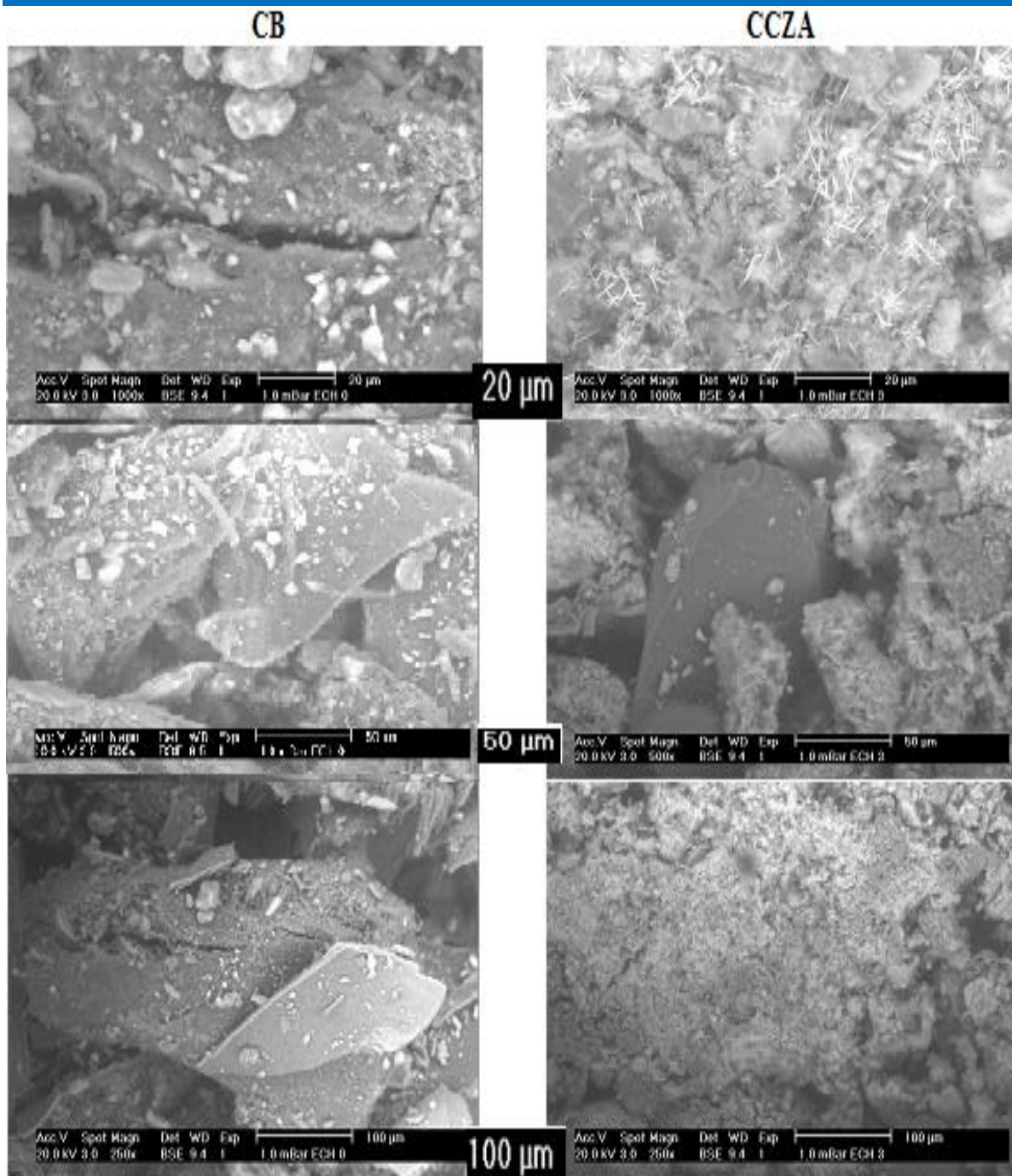


Figure X.18 : Microscopie à balayage Electronique (MEB) pour CB et CCZA

Chapitre XI : Etude de l'adsorption

XI-1-Introduction

Au début de notre travail deux colorants (un cationique et l'autre anionique), ont été choisis comme modèles représentatifs des polluants organiques de taille moyenne, mais la pandémie mondiale de la covid-19 nous a contraint à nous contenter que d'un seul.

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de l'efficacité des différents matériaux préparés à base des déchets de crevettes pour l'élimination du Bleu de Méthylène dans l'eau.

Dans la première partie, nous avons suivi et étudié les cinétiques et isothermes d'adsorption. Dans une deuxième partie, nous avons appliqué différents modèles mathématiques, lesquels ont été comparés aux résultats expérimentaux des cinétiques et isothermes d'adsorption des polluants sur les adsorbants. Plusieurs fonctions d'erreurs ont été utilisées pour évaluer la validité des modèles théoriques (mathématiques).

XI-2-Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

La longueur d'onde maximale de l'absorption du colorant bleu de méthylène est $\lambda_{\max}=664\text{nm}$

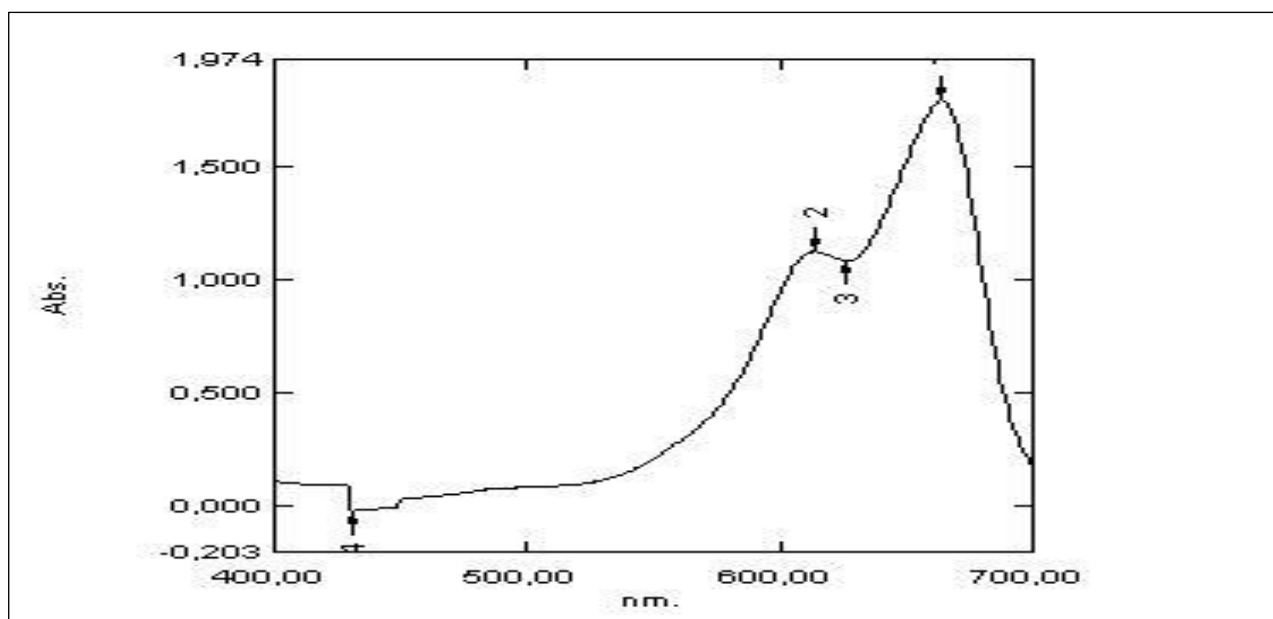


Figure XI.19 : spectre de bleu de méthylène

Le pic d'absorption du bleu de méthylène se situe à 664 nm, les analyses seront réalisées à cette Longueur d'onde.

XI-3-Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

Les solutions étalons ont été préparées à partir d'une solution mère de BM à 1000mg/l. La concentration de solutions étalons varie de 0 à 15mg/l. La Figure XI.20 présente la courbe d'étalonnage obtenue à la longueur d'onde maximale de 664 nm.

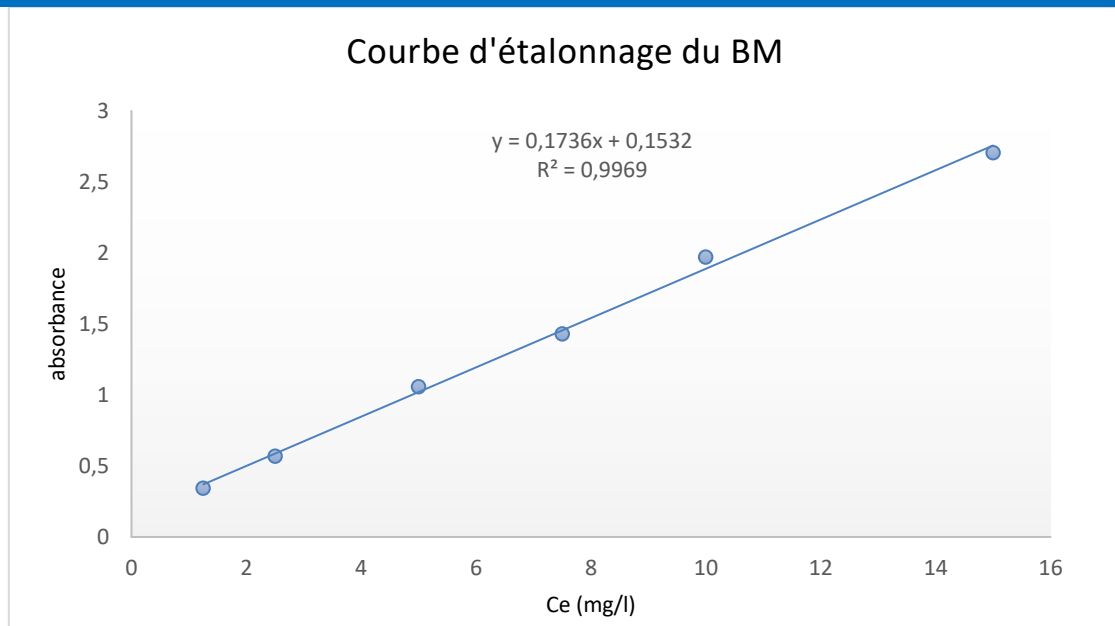


Figure XI.20 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

XI-4-Influence de la dose de l'adsorbant

Les courbes de la **Figure XI-21** montrent que, le pourcentage d'élimination des polluants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente : ce phénomène s'explique par la disponibilité des sites libre qui augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant ce qui donne la possibilité à un plus grand nombre de molécules de polluants de s'adsorber à la surface (HAMEED, 2010).

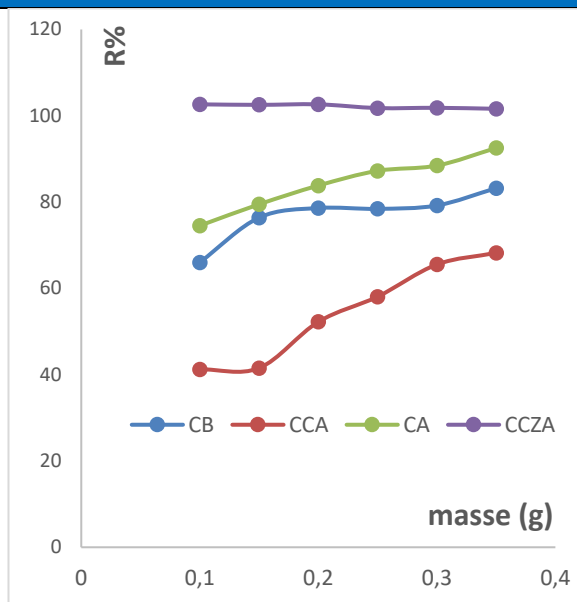


Figure XI.21 : pourcentage d'adsorption.

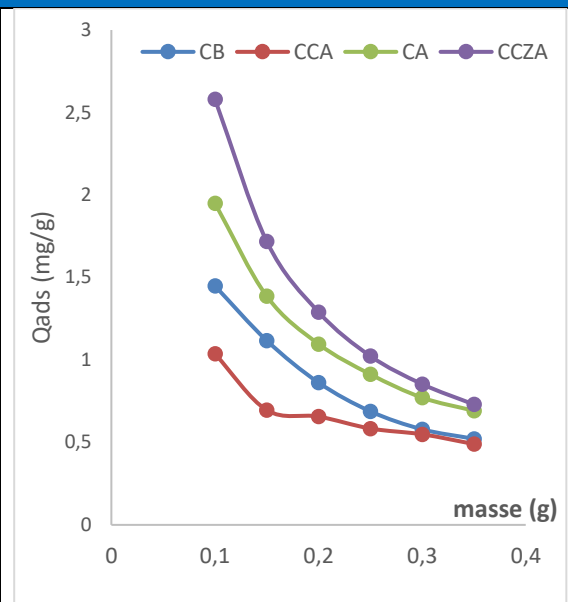


Figure XI.22 : Effet de la dose de l'adsorbant.

Quant à la diminution de la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) observée sur la Figure XI-22, elle peut s'expliquer par la saturation des sites d'adsorption (PATIL et SHRIVASTAVA., 2010).

Les courbes des **Figures XI-21 et XI-22** montrent une plus grande élimination du BM sur une masse de 0,1g d'adsorbant.

XI-5- Cinétique d'adsorption du polluant sur les différents adsorbants

Les courbes de la **Figure XI-23** montrent que la capacité de rétention du colorant diffère d'un adsorbant à un autre.

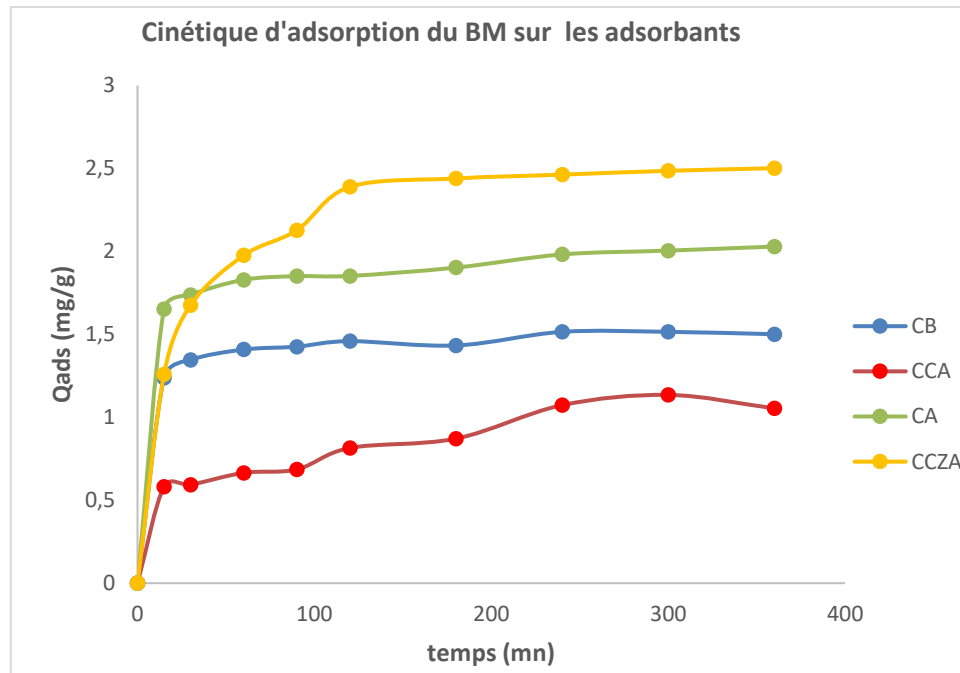


Figure XI.23 : cinétique d'adsorption du BM sur les différents adsorbants.

($m=0.1\text{g}$, $V=25\text{ml}$, $[MB]=10\text{mg/l}$ et $\text{vit}=250\text{tr/min}$).

Les courbes de **La Figure XI-23**, montrent que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente jusqu'à l'équilibre pour deux des adsorbants (CB et CA), le temps d'équilibre d'adsorption est de 15 minutes. En revanche pour le (CCA et le CCZA), la vitesse d'adsorption est plus lente et l'équilibre a lieu après un temps de contact adsorbant-adsorbant de deux heures et 2heures 40mn respectivement.

La capacité de rétention du colorant peut être expliquée par le fait que la surface positive du matériau de base soit couverte d'une couche de charbon qui a permis le recouvrement des groupes qui empêchaient l'adsorption du colorant sur le matériau de base facilitant ainsi aux cations l'accessibilité et la diffusion au sein des pores des matériaux élaborés, ce qui engendre une meilleure adsorption.

Le CCZA préparé après un traitement thermique du mélange (CB + ZnCl_2) suivi d'un traitement acide (HCl) a un pouvoir adsorbant plus important que celui de base (CB) et celui qui subit le traitement acide (CA). Pour le (CCA) Il en résulte que la calcination du matériau de base nécessite un autre traitement pour une meilleure activation en vue d'améliorer sa capacité de rétention vis à vis de ces colorants.

XI.6. Etudes des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du BM (**Figure XI.24**), révèlent sur trois des matériaux (CB, CA et CCZA) une adsorption progressive jusqu'à atteindre un plateau de saturation. D'après la classification de Giles et *al* (1974), ces isothermes sont de type L (Langmuir), ce type d'isothermes indique une faible adsorption du solvant, qui induit une faible compétition avec le soluté pour les sites actifs. L'adsorption du soluté se fait en monocouche (GILES et *al*, 1974) et (LIN et TENG, 2002), localisée sur des sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées, tandis que l'isotherme d'adsorption du BM sur le CCZA est une droite passant par zéro, l'adsorption est proportionnelle à la concentration, ce type d'isotherme est selon la classification Giles de classe « C » : correspondant à un isotherme linéaire, ce qui veut dire que le nombre de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption (LIMOUSIN et *al*, 2007).

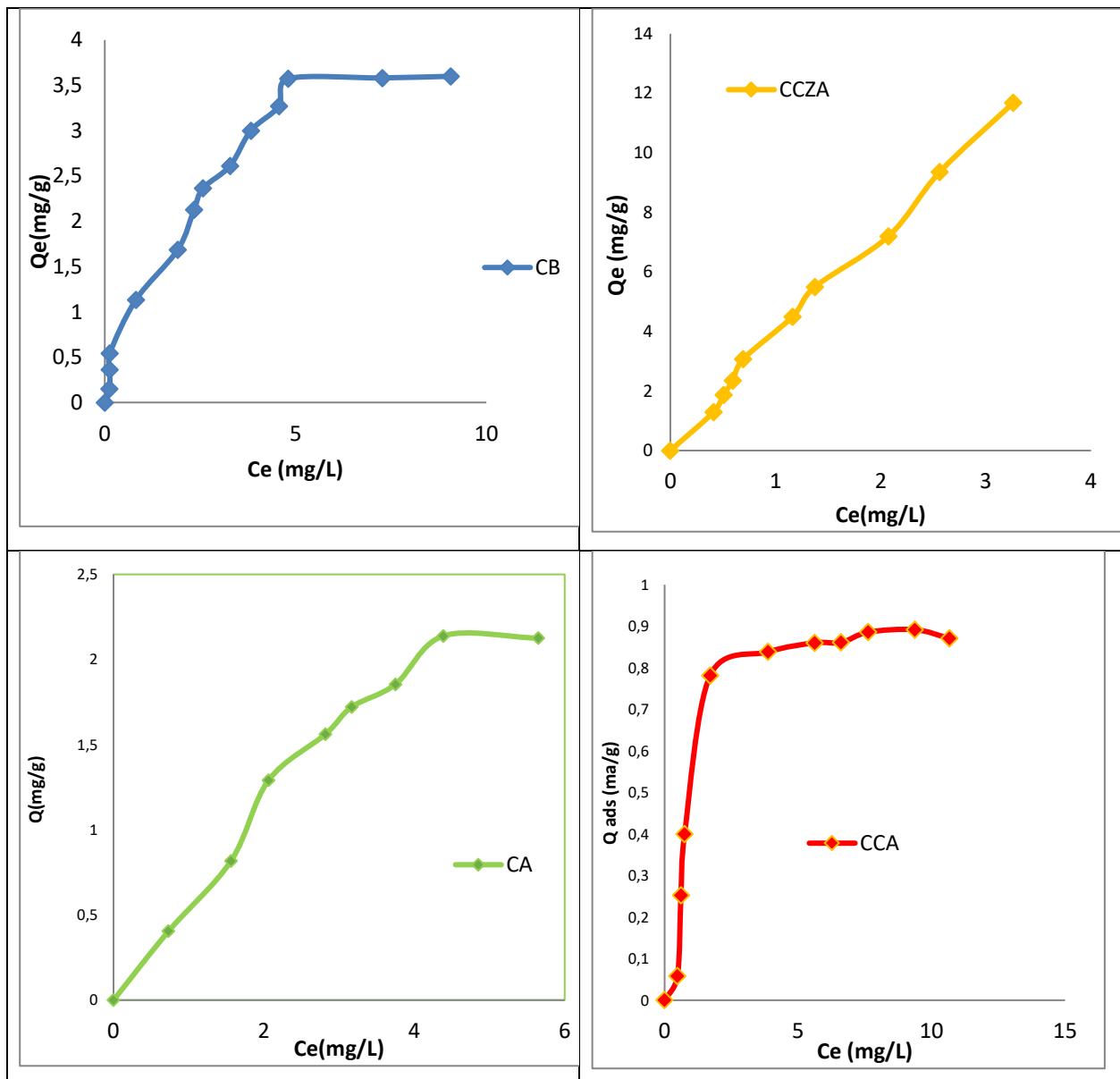


Figure XI.24 : Isothermes d'adsorption (à T=25°C) du BM sur les différents adsorbants élaborés (m=0.1g, V=25ml, t= 24h et vit=250tr/min).

XI.7. Etude Paramétrique

XI.7.1 Influence du pH

OFOMAJA (2007) a remarqué que la rétention du bleu méthylène sur un bioadsorbant augmente avec l'augmentation de la charge négative de la surface. Ce que confirment nos courbes de la **Figure XI- 25** ; plus le pH de la solution diminue plus l'adsorption est meilleurs sur les adsorbants préparés.

La perte d'efficacité en adsorption du BM, au plus haut pH, montre que la réaction est plutôt complexe et loin d'être une simple attraction électrostatique entre espèces de charge opposées ELBARIJI *et al.* (2006) ont rapporté le même constat quand l'adsorption du BM sur la cellulose. Cette hypothèse laisse à supposer que dans le cas où le milieu devient très basique, une compétition est probable entre les cations Na^+ plus de NaOH, plus petits et plus mobiles que ceux du colorant, les empêchant ainsi d'accéder à la surface de l'adsorbant.

Nous constatons une perte d'efficacité aux pH_{PZCS} de l'adsorbant CCZA, cela peut être interprété par le fait que sa surface à ce pH n'est pas du tout chargée ce qui supprime toute attraction électrostatique.

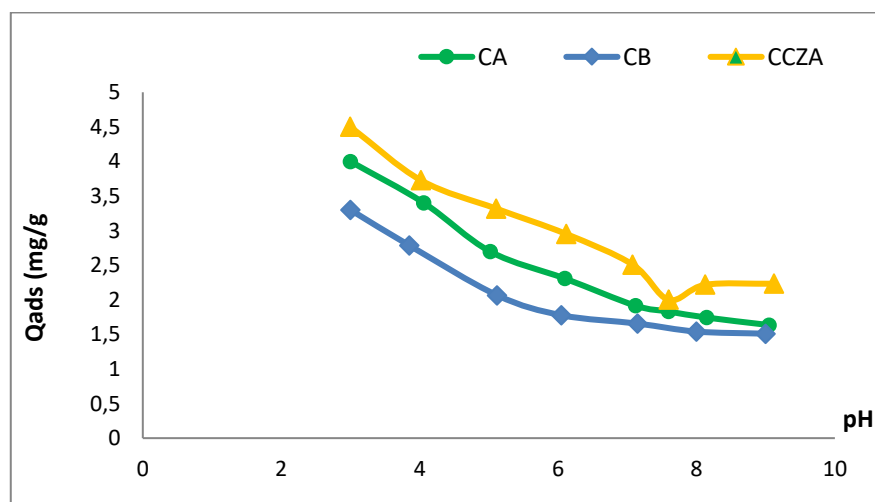


Figure XI.25 : Effet du pH sur l'adsorption du BM sur les différents matériaux.

XI.7.2. Influence de la température

L'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de la diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des particules d'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution (DOGAN *et al.*, 2006).

La Figure XI-26 révèle que l'augmentation de la température du système de 25°C à 55°C favorise l'adsorption du BM sur CCZA ce qui prédit une adsorption endothermique. Alors que sur le CB et le CA une diminution d'adsorption du BM est observée, donc l'adsorption est de nature exothermique.

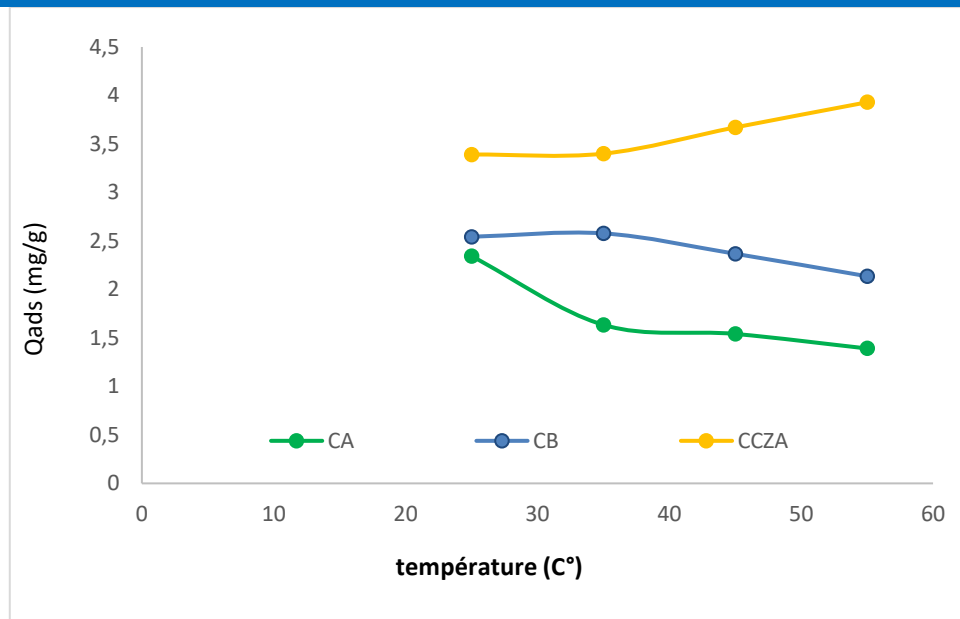


Figure XI.26 : Effet de la température sur l'adsorption du BM sur les différents matériaux.

XI.8. Etude thermodynamique

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG° , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° on utilise les équations suivantes (COLAK et al, 2009) :

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

$$\text{Log} \left(\frac{Q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S^\circ}{2.303 * R} + \frac{-\Delta H^\circ}{2.303 * R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Où : ΔH° : l'enthalpie (kJ/mol), ΔS° : l'entropie en (J/mol. K), T : la température en kelvin

R : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ mol*K),

qe : la quantité adsorbée (mg/g) et Ce : la concentration à l'équilibre (mg/l).

A partir du graphe $\text{Log} (Q_e/c_e) = f (1/T)$, on trouve une droite de pente $-\Delta H^\circ /2.303R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ/2.303R$.

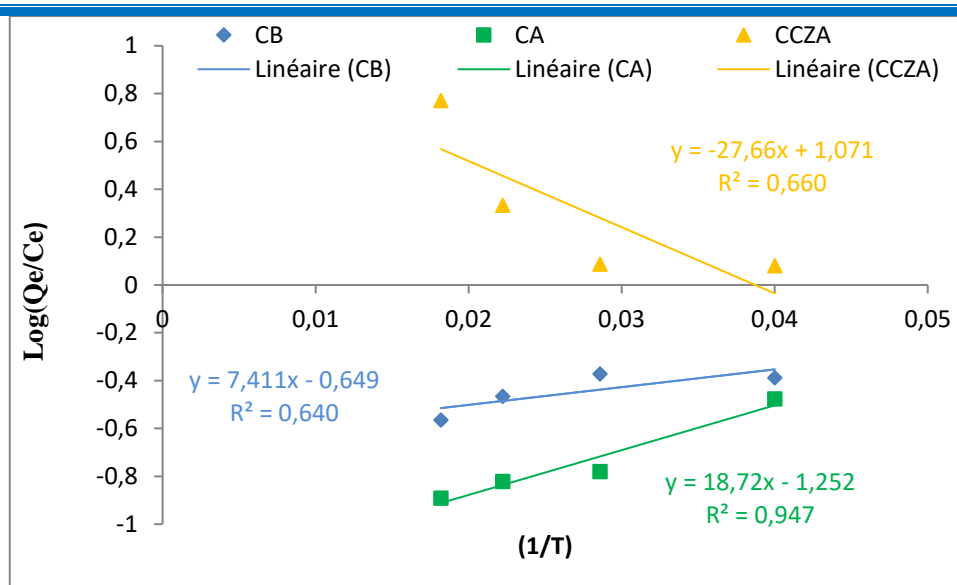


Figure XI.27 : Etude thermodynamique sur l'adsorption du BM sur les différents matériaux.

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le **tableau XI-6**.

D'après ces résultats, on constate que

-l'énergie libre (ΔG°) d'adsorption sur le CCZA est négative. Ceci indique que l'adsorption du BM sur ce matériau est spontanée quelque soit la température (LEI et YONG-MING., 2014) et (KUSHWAHA et *al*, 2011).

L'enthalpie est positive, ce qui implique que le processus de l'adsorption est endothermique ainsi qu'une température plus élevée facilite l'adsorption, ΔS° est positive, cela veut dire que les molécules du BM restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution au cours du processus d'adsorption (COLAK et *al*, 2009 et NASUHA et HAMEED., 2011).

-les énergies libres (ΔG°) d'adsorption sur le CB et le CA sont positives donc l'adsorption n'est pas spontanée, la ΔH° et ΔS° sont négatives donc le processus d'adsorption est exothermique et les molécules de BM restent ordonnées à l'interface de l'adsorbant.

Le tableau affiche des valeurs de ΔH° toutes inférieures à 20 KJ/mol (AHMED et KUMAR., 2010) et (ZHANG et *al*, 2013) ; ce qui indique une physisorption du BM sur l'ensemble des adsorbants.

Tableau XI.6 : Paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du BM sur les adsorbants élaborés.

		CB	CA	CCZA
T(K)	ΔH° (J/mol)	-141,899469	-358,434498	529,609948
	ΔS° (J/mol*K)	-12,4264952	-23,9722218	20,5065891
298	ΔG° (J/mol)	3561,19609	6785,28759	-5581,3536
308	ΔG (J/mol)	3685,46104	7025,00981	-5786,41949
318	ΔG (J/mol)	3809,72599	7264,73203	-5991,48538
328	ΔG (J/mol)	3933,99094	7504,45425	-6196,55127

XI.9. Modélisation des données d'adsorption

L'application de chacun des modèles (exposés dans la partie bibliographique) aux résultats, a été réalisée en utilisant les modèles non linéaires en se servant de solveur dans l'Excel.

Solveur nous permet de suivre la régression non linéaire afin de déduire les paramètres du modèle. En plus du coefficient de corrélation qui est un très bon indicateur de l'efficacité d'un modèle mathématique (théorique) à représenter le phénomène d'adsorption, plusieurs fonctions d'erreurs sont aussi utilisées dans la littérature pour estimer la précision de la quantité adsorbée à l'équilibre ; par conséquent évaluer la validité du modèle qui a servi à déduire les résultats théoriques d'adsorption par rapport aux résultats expérimentaux. Dans ce contexte, nous avons choisis une des fonctions d'erreur les plus utilisées dans la littérature

Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le processus d'adsorption pour des coefficients (R^2) supérieurs ou égaux à 95 % et la plus faible valeur calculée de (somme). (SHILA et *al*, 2016).

$$somme = \sum_{i=1}^n (q_{cal} - q_{exp})$$

XI.9.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption étudiée dans la section (XI.4). La cinétique d'adsorption a été réalisée en utilisant deux modèles de cinétique ; pseudo premier ordre et le modèles de pseudo second ordre. Les cinétiques tracées avec ces modèles sont présentées dans la **Figure XI.28** et les paramètres de ces modèles sont regroupés dans le **tableau XI.7**

Les courbes de la **Figure XI.28** montrent sur l'ensemble des matériaux élaborer, une meilleure superposition de la courbe tracée par le modèle de Pseudo second ordre sur la courbe cinétique expérimentale.

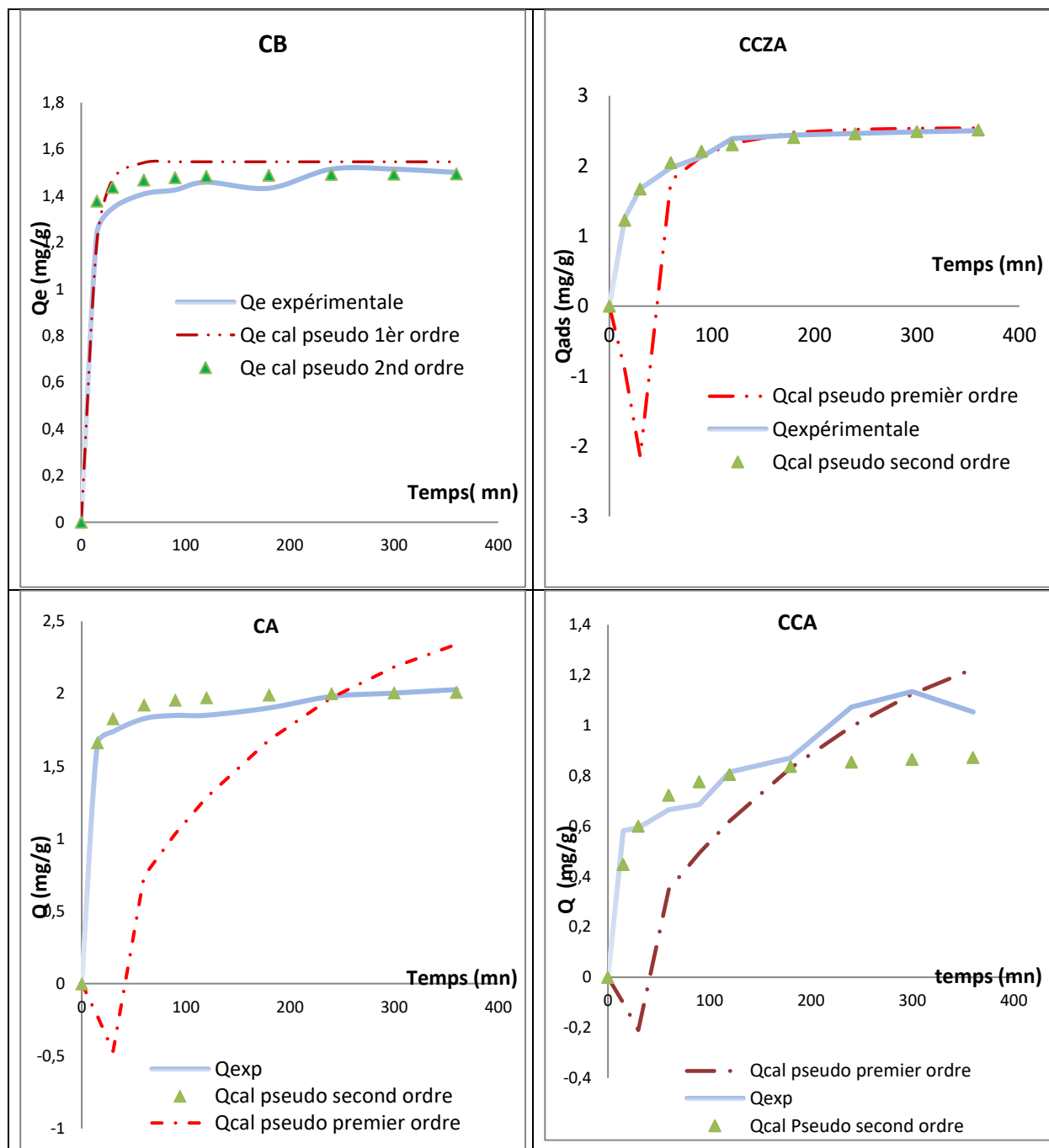


Figure XI.28 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM sur les différents adsorbants élaborés

D'après les résultats du **tableau XI.7**, nous constatons que la valeur du coefficient de corrélation (R^2) la plus proche de 1 ainsi que la valeur la plus faible de l'erreur (somme) entre la quantité d'adsorption expérimentale et celle calculée sont donnés par le modèle cinétique de Pseudo second Ordre. Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois, le cas d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible et celui d'une fixation rapide du soluté sur les sites les plus réactifs, comme il suggère l'existence d'une chimisorption.

Tableau XI.7 : Paramètres des modèles utilisés pour décrire les cinétiques d'adsorption.

		CB	CCA	CA	CCZA
Pseudo premier ordre	K ₁	0.1	0.0042	0.0052	0.0204
	Q _e	1.5463	1.5770	2.767	2.5410
	R ²	0.9937	0.8217	0.5505	0.6679
	Somme	0.0736	1.3241	10.7336	0.04626
Pseudo second ordre	K ₂	0.5	0.071	0.15	0.022
	Q _e	1.5	0.91	2.03	2.6341
	R ²	0.9937	0.9349	0.9965	0.9981
	Somme	0.038	0.1839	0.054	0.022

XI.9.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

La Figure XI.29 et les résultats du tableau XI.8 montre que les courbes du modèle de Langmuir ajustent l'isotherme d'adsorption du BM sur trois des matériaux élaborés comme c'est confirmé par les valeurs de R² de la somme et de Q_{max} qui est proche de la valeur expérimentale dans sa forme linéaire. En ce qui concerne le CCZA aucun des deux modèles n'est adéquat ce qui est montrée par la valeur des paramètres de chacun des deux modèles, ceci était prévisible vu le résultat trouvé par l'expérience où on a trouvé une isotherme linéaire de type C.

La validité du modèle de Freundlich exige que la valeur de la constante (1/n) soit comprise entre 0,3 et 0,5 (KHELIFA et al, 2015). Toutes les valeurs (1/n) rassemblées dans le tableau XI.8, ne sont pas comprise dans ce domaine, cependant, toutes ces valeurs (1/n) sont inférieures à l'unité indiquant une bonne adsorption sur les matériaux CB, CA et CCA.

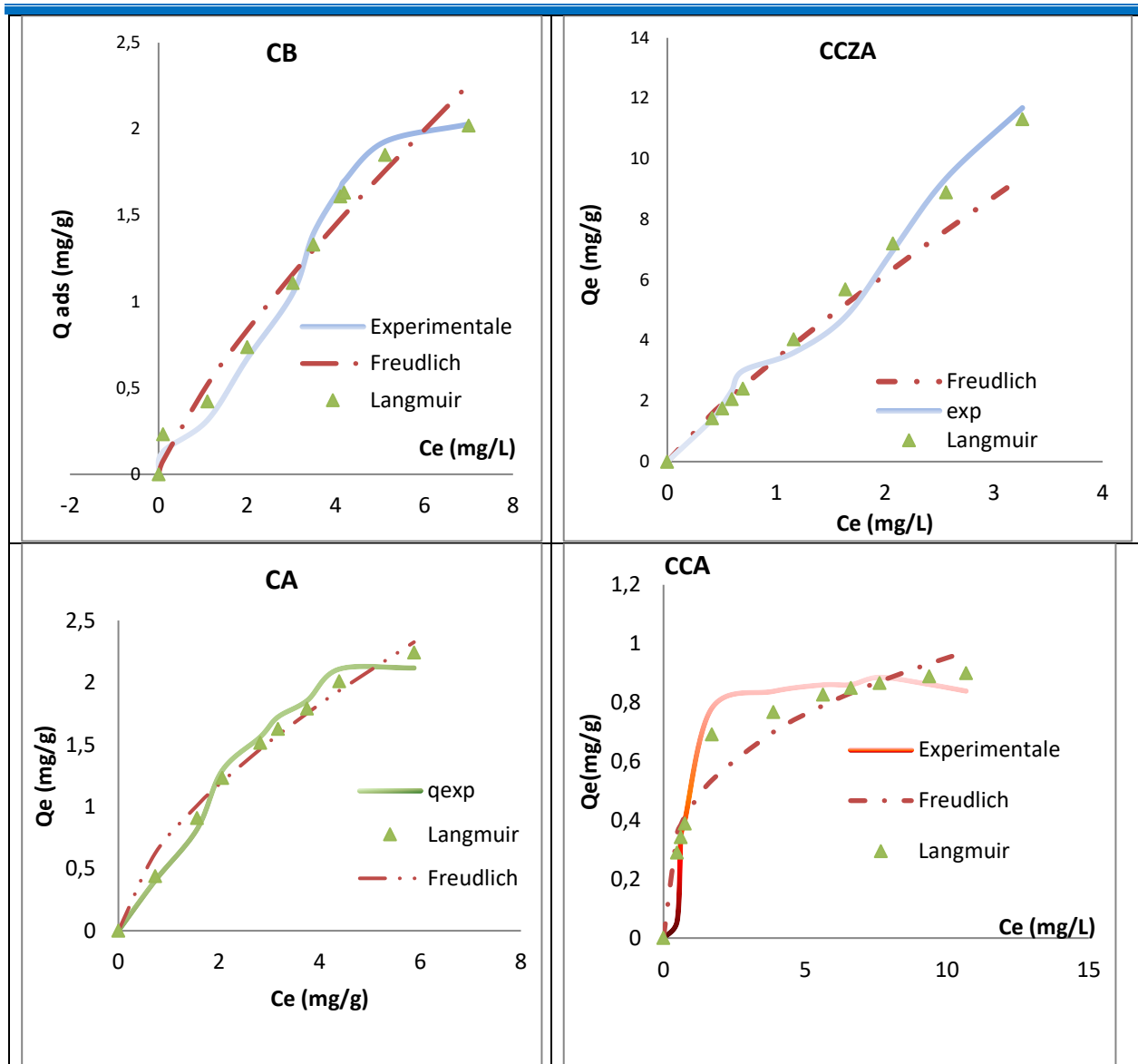


Figure XI.29 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur l'ensemble des matériaux élaborés

Tableau XI.8 : Paramètres des modèles utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption.

Modèle	Paramètre	CB	CCA	CA	CCZA
Langmuir	K_L	0.0755	0.85	0.2133	0.00117
	Q_{max}	1.4585	1.0003	4.0315	3491
	R^2	0.9864	0.9586	0.9872	0.9901
	Somme	0.155	0.1	0.1421	2.48
Freundlich	K_F	0.478	0.4509	0.7607	3.4
	$1/n$	0.795	0.3245	0.6311	1.05
	R^2	0.9688	0.8654	0.9634	0.9877
	Somme	0.248	0.1980	0.2084	9.1322

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude s'inscrit dans le cadre général de valorisation biotechnologique des coproduits de la mer.

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

Les colorants sont utilisés dans nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques, le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Les procédés utilisant l'adsorption ont constitué alors souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base.

La première partie de ce travail a été consacrée à la préparation et la caractérisation de quatre adsorbants à partir des coproduits de crevettes moyennant différents modes de traitements et d'activations.

La deuxième partie a été consacrée à l'application de ces matériaux à la rétention du Bleu de méthylène.

Cette étude a montré que le matériau de base (CB) et les charbons actifs issus de CB sont capables d'adsorber efficacement le BM. La valeur d'adsorption est la plus élevée pour le CB traité thermiquement avec le $ZnCl_2$ comme agent activant à $600^\circ C$ sous courant d'azote puis activé à sa sortie du four par de l' HCl afin de débarrasser les pores crée à la surface du solide , tandis que pour le CCA où le CB a subi une calcination puis une activation à l' H_2SO_4 et le CA où le CB a subi une seule attaque à l'acide sulfurique leur capacité d'adsorption est plus faible. Pour mieux connaitre les adsorbants préparés, on a calculé leurs taux d'humidité et de cendre, leur pH_{pzc} et on a observé leur cliché par MEB.

L'étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants montre que le modèle du pseudo deuxième ordre est le plus adéquat. Les valeurs de q_e calculées à partir de ce modèle sont proches de celles trouvées expérimentalement.

Le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du BM sur le CB CA et CCA et les valeurs de $n > 1$ dans le cas de l'isotherme de Freundlich indiquent que l'adsorption est favorable sur l'ensemble des matériaux.

L'effet du pH a révélé que plus le pH de la solution diminue plus l'adsorption est meilleurs sur les adsorbants préparés.

L'effet de la température sur l'élimination du BM par les adsorbants préparés à montré que le processus est spontané ($\Delta G < 0$) et endothermique ($\Delta H > 0$) sur le CCZA et non spontanée ($\Delta G > 0$) et exothermique ($\Delta H < 0$) sur le CB et le CA

Cette étude permet de montrer qu'un matériau peu coûteux, tel que les coproduits de crevettes peut être valorisé en vue de leur utilisation dans le traitement des eaux polluées par du bleu de méthylène.

Perspectives :

Il est possible d'utiliser d'autres coproduits de la mer tel que les algues, les moules, les coproduits de crabes...

Il serait intéressant d'explorer d'autre activations afin d'améliorer la capacité d'adsorption, comme il serait important d'essayer l'adsorption d'autres polluants tel que les métaux lourds les polluants organiques apolaires tel que le phénol et d'autres colorants anioniques.

Références bibliographiques

References bibliographiques.

- **AERDIZZONE, S. GABRIELLI, G. LAZZARI, P. (1993).** “Adsorption of methylene blue at solid/liquid and water/air interfaces”. *Colloids Surface*. 76, 149-157 p.
- **AHMAD. R, KUMAR. R, (2010).** Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Appl. Surf. Sci.* 257, 1628-1633 p.
- **AHMED. M. J, DHEDAN. S. K, (2012).** Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*. 317p, 9-14.
- **ARCHER, M.R. ; RUSSEL, D., (2007).** Crustacea processing waste management. SEAFISH Research and Development, United Kingdom, 23p.
- **ASPMO, S.I., HORN, S.J., EIJSINK, V.G.H., (2005).** Enzymatic Hydrolysis of Atlantic cod (*Gadus morhua* L.) Viscera. *Process Biochemistry* 40, 1957– 1966 p.
- **AZIRI, SABRINA, (2012).** " étude de l’adsorption du nickel par des biosorbants." thèse de Magister. Chimie de l’Environnement. Tizi-Ouzou : mouloud mammeri, pp, 12-20.
- **BABEL, S. & KUMIAWAN, T.A., (2003)** Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1), 219-243 p.
- **BABU, C.M. ; CHAKRABARTI, R. ; SURYA SAMBASIVARAO, K.R., (2008).** Enzymatic isolation of carotenoid-protein complex from shrimp head waste and its use as a source of carotenoids. *LWT - Food Science and Technology*, 41, 227-235 p.
- **BACCAR. R, SARRA. M, BOUZID. J, FEKI. M, BLANQUEZ. P. (2012).** Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by – product. *Chem. Eng. J.p.* 211-317 p.
- **BAKER, F S. MILLER, C E. REPIK, A J. TOLLES, ED. (2001).** “Active carbon”. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th, ed: John Wiley & Sons 4, 741p.
- **BAKLANOVA, ON. PLAKSIN, GV. DROZDOY, VA. DUPLYAKIN, VK. CHESNOKOV, NV. KUZNETSOY, BN. (2003).** “Preparation of microporous sorbents from cedar nutshells and hydrolytic lignin”. *Carbon*. 41,1793-1800 p.
- **BANSAL. R. C, DONNET. J.B, STOECKLI. F. (1988).** Active Carbon, New York : Marcel dekker, 482 p.
- **BARTON, S. (1987).** “The adsorption of methylene Blue by active carbon”. *Carbon*. 25, 243-350 p.
- **BEN MANSOUR, H. BOUGHZALA, O. DRIDI, D. BARILLIER, D. CHEKIR-GHEDIRA, L. MOSRATI, R, (2011).** Les colorants textiles sources de contamination de l’eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau*, vol. 24, n° 3, 209-238 p.
- **BENAVENTE, M, (2008).** Adsorption of metallic ions onto chitosan: equilibrium and kinetic studies. 16,17p.
- **BOEHM, HP. VOLL, M. (1970).** “Basic surface oxides on carbon: 1 Adsorption of acids”. *Carbon*. 8, 227-240 p.
- **BOUCIF ASSIA, EPOUSE ALLAM, (2009).** " Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Métribuzine) sur un charbon actif en poudre." thèse de Magister. Génie de l’Environnement. Alger : Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, 11-14 p.
- **BOUGDAH, N. (2016).** Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels. Doctorat en sciences. Option : Pollution Chimique et Environnement, Université du 20 Août 1955-Skikda. 29 p.
- **BOUZIANI. M, (2000).** L’eau de pénurie aux maladies, Tlemcen : édition Ibn Khaldoun., 247 p.

- **BOWMAN, T.E., ABELE L.G. (1982).** Classification of the recent crustacea. En : The Biology of Crustacea, vol.1 : Systematics, the fossil record, and biogeography. Ed. L.G. Abele, Academic Press. p. 1-27.
- **BURDETT, B. C. (2008).** The Colour Index : The Past, Present and Future of Colorant Classification. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 98(4), 114–120 p.
- **CARROTT, P., CARROTT, M.R, MOURAO, P. & LIMA, R, (2003).** Preparation of activated carbons from cork by physical activation in carbon dioxide. *Adsorption Science & Technology*, 21(7), 669-681 p.
- **CLARKE. AE. ANLIKER, R. (1980).** “Organic dyes and pigments, in the handbook of environmental chemistry”. *Hutzinger*. Berlin: Editor. Springer-Verlag.
- **COLAK. F, ATAR. N, OLGUN. A, (2009).** Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 122-130 p.
- **COOPER, P. (1995).** “Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists”. Oxford. Aden Press. 9-21 p.
- **CORNIC, G. LE GOUALLEC, JL. BRIANTAIS, JM. HODGES, M. (1989).** “Effect of dehydration and high light on photosynthesis of two C3 plants (*Phaseolus vulgaris* L. and *Elatostema repens*(Lour.)”*Halt f. Planta.* 177, 84-90 p.
- **COUGHLIN, RW. (1969).** “Carbon as adsorbent and Catalyst”. *Ind. Eng. Chem, Prod. Res. Dev* 8: 12-23 p.
- **COULSON, 1., (1954),** *JF Richardson 3Chemical Engineering.* Pergamon Press, London.
<https://doi.org/10.1002/ange.19550672128>
- **DABROWSKI, A. PODKOSCIENLNY, P. HUBICKI, Z. BARCZAK, M. (2005).** “Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review”. *Chemosphere.* 58. 1049-1070 p.
- **DEMIRBAS. A. (2009).** Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions : à review, *Journal of Hazardous Materials* 167 p. 1–9 p.
- **DIAZ, E. ORDONEZ, S. AUROUX, A. (2005).** “comparative study on the gas-phase adsorption of hexane over zeolites by calorimetry and inverse gas chromatography”. *Chromatogr J.* 1095, 131-137 p.
- **DOGAN. M, ALKAN. M, DEMIRABAS. O, OZEDEMIE. Y, OZEMETIN. C. (2006).** Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 124 ; 89-101 p.
- **DUBININ M. M, (1955).** Study of porous structure of active carbons using complex methods *Uspekhi Khim.*, 24, 3 p.
https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=&journal=Uspekhi%20Khimii&volume=24&publication_year=1955&author=Dubinina%20M.%20M.
- **ELBARIJI S., M. ELAMINE, H. ELJAZOULI, H. KABLI, A. LACHERAI et A. ALBOURINE (2006).** Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *C.R. Chimie*, 9, 1314-1321 p.
- **EMILIAN K. (2004).** Traitement des pollutions industrielles, Édition. Paris Dunod L'Usine nouvelle. 1-24 p.
<https://bibliotheque.bordeaux.fr/in/details.xhtml?id=mgroup%3A9782100070060>

- **EVBUOMWAN. B, O AND SODJE.J. O, (2020).** “Performance of Hen Feather and Eggshell as Non-ConvectioanLow-Cost Sorbent”, American Journal of Engineering Research, 9,4, 232-238 p.
- **FAO, (2009).** The state of world fisheries and aquaculture 2008. In : F.F.a.A. Department (Ed.), Rome.
- **FERRO-GARCIA. M. A, RIVERA-UTRILLA. J, BANTISTA-TELEDD. I, MORENO-CASTILLA. A. C, LANGMUIR. (1998).** Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous 14, 1880-1886 p.
<https://doi.org/10.1021/la970565h>.
- **GARTEN, VA. WEISS, D E. WILLIS, J B. (1957).** “The chromene-carbonium ion couple in carbon”. Australian Journal of chemistry.10, 309-328 p.
- **GILES, C.H., SMITH, D. & HUITSON, A, (1974).** A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. 1. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765 p.
- **GREENE, JC. BAUGHMAN, GL. (1996).** “Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*”. Text. Chem. Color. 28, 23-30 p.
- **HAMEED, BH. (2010).** "Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue". *J. Hazard. Mater.* 162, 939-994 p.
- **HEU, M.S., KIM, J.S., SHAHIDI, F., JEONG, Y. AND JEON, Y.J. (2003).**
Extraction, fractionation and activity characteristics of proteases from shrimp processing discards. *J. Food Biochem.*, 27 : 221-236 p.
DOI : 10.1111/j.1745-4514. 2003.tb00278.x
- **HINZ, C., (2001).** Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99(3), 225-243 p.
- **HO, Y.-S.& MCKAY, G, (1998).** Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Pro cess Safety and Environmental Protection*, 76(2), 183- 191 p.
- **IOANNIDOU. O AND ZABANIOTOU. A, (2007).** “Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, no. 9, pp. 1966 – 2005.
- **JAGTOYEN, M, DERBYSHIRE. F. (1998),** Activated carbons from yellow poplar and white oak by H3PO4 activation, *Carbon*, 36 1085-1097 p.
- **KAEWPRASIT. C, HEQUET. E, ABIDI. N, GOURLOT.J. P (1998).”** Quality measurements, Application of methylene blue adsorption to cotton fiber; specific surface area measurements. Part I. Methodology”. *The Journal of Cotton Sciences*. 2, 164-173 p.
- **KHADHRAOUI, M. TRABELSI, H. KSIBI, M. BOUGUERRA, S. ELLEUCH, B., (2009).** « Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse” *Journal of Hazardous Materials*. 161, 974-981 p.
- **KHELIFA. N– BENSEBA, (2017).** Thèse de doctorat « Utilisation de nouvelles matrices adsorbantes à base de terre à diatomée dans la dépollution de l’eau ».
- **KHELIFA. N, BASLY. J-P, HAMDY. B, BAUDU. M, (2015)** « Preparation of novel diatomite-based composites: applications in organic effluents sorption», *Desalination and Water Treatment*,
DOI: 10.1080/19443994.2015.1052994

- **KIRANJIT S, (2014).** L'impact de la couleur des chiffres sur la perception de l'offre promotionnelle. Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en sciences de la gestion. Université du quebec à montréal.
- **KISS, ALEXANDRE CHARLES. LAMBRECHTS, CLAUDE, (1969).** La lutte contre la pollution de l'eau en Europe occidentale, Annuaire français de droit international. 55. 718-736 p.
- **KUSHWAHA. A. K, GUPTA. N, CHATTOPADHYAYA. M. C, (2011).** Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. Journal of Saudi Chemical Society.
- **LABED MOHAMMED LAMINE ; CHEKIMA SMAIL ; LABRI SMAIL, (2017).** Dépollution par charbon actif d'une eau contaminée par bleu de méthylène. " thèse de master académique en Sciences et Technologies. Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued, 5, 6, 7 p.
- **LANGERGREN, S. (1898).** Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga svenska, vetenskapsakademiens Hanadlingar, 24 1-39 p.
- **LAROUSSE, (2018).** Dictionnaire Larousse poche 2018, Paris. Anniversaire bicentenaire Pierre Larousse. XVII-1067 p.
- **LEE, S.H; ROH., S K; PARK, K. H; YOON, K R, (1999).** Effective extraction of astaxanthin pigment from shrimp using proteolytic enzymes. Biotechnology and bioprocess engineering, 4, 199- 204 p.
- **LEI YU, YONG-MING LUO, (2014).** The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J. Environ. Chem. Eng. 2, 220-229 p.
- **LIASET, B., LIED, E., ESPE, M, (2000).** Enzymatic Hydrolysis of by-Products from the Fish-Filleting Industry : Chemical Characterisation and Nutritional Evaluation. Journal of Science and Food Agricultural 80(5), 581–589 p.
- **LIMOUSIN, G., GAUDET, J-P., CHARLET, L., SZENKNECT, S., BARTES, V., ET KRIMISSA, M, (2007).** Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied geochemistry, 2(2), 249-275 p.
- **LIN, Y.R, TENG, H, (2002).** "Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration". *Micropor, Mesopor, Mater*, 54, 167-174 p.
- **LITTLE, LW. CHILLINGWORTH, M A. (1974).** "Selected dyes and their effect" Editor American Dye Manufacturers Institute. New York.
- **MANAHAN, S E. (1994).** "Environmental chemistry". Ed (6). Lewis publisher.U.S.A.
- **MANOLE. C. C., (2007).** Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, France : Polytechnique de Toulouse
- **MANUEL FERNANDO R, JOSÉ J.M. ORFAO, JOSÉ L. FIGUEIREDO. (2007).** Les charbons actifs dans le traitement des eaux. In: Grégoria Crini., Pierre-Marie Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, Presses universitaires de Franche-Comité, université de Franche-comité. 283 p.
- **MASSCHELEIN, W.J. (1992).** Unit processes in drinking water treatment, in Environmental science and pollution control series., Marcel Dekker.
- **MILLS CJ, BULL RJ, CANTOR K.P., REIF J, HRUDEY SE, HUSTON PEUGD., (2000).** "Risque pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable" : rapport d'un groupe d'experts. Maladies chroniques au Canada, editor. 19.

- **MING SUN. L, MEUNIER. F, (2003).** Adsorption : aspects théoriques ; technique de l'ingénieur, -Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, 1-8 p.
- **NASUHA. N, HAMEED. B. H. (2011).** Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chem. Eng. J.* 166, 783-786 p.
- **OFOMAJA A.E. (2007).** Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre. *Proc. Biochem.*, 42, 16-24 p.
- **PAGGA, U. BROWN, D. (1986).** "The degradation of dyestuffs. Part II. Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests". *Chemosphere.* 15. 479-491 p.
- **PANDHARIPADE. L, YOGESH MOHARKAR, AND RAJ THAKUR, (2012).** "Synthesis of Adsorbents from Waste Materials Such as Ziziphus Jujube Seed & Mango Kernel," *India*, pp. 1337–1341 p.
- **PATIL, AK. SHRIVASTAVA, VS. (2010).** "Alternanthera bettzichiana plant powder as low-cost adsorbent for removal of congo red from aqueous solution". *Int. J. Chemtech Res.* 2, 842-850 p.
- **PREAU. A, (2007).** "Etude de la pyrolyse des composés lignocellulosiques et modélisation de ce processus," Institut National Polytechnique de Lorraine. 97p.
- **QIUHONG. H, ZHIPING. X, SHIZHANG. Q, HAGHSEH. F, MICHAEL-WILSON. G, QING. L. (2007).** A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308 : 191-199 p.
- **REFFAS. A, (2010)** Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir d marc du café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-constantine, 12 p.
- **RIVARD. G., (2011).** Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines, mémoire présenté à l'université du Québec à trois. 51,52 p.
- **RODRIGUEZ-REINOSO, F. (1998).** "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis". *Carbon* 36, 159-175 p.
- **SARKAR, M., SARKAR, A & GOSWAMI, 1., (2007).** Mathematical modeling for the evaluation of zinc removal efficiency on clay sorbent. *Journal of hazardous materials*, 149(3), 666-674 p.
- **SENESI. N, CHEN. Y, GERSTL. Z, CHEN. Y, MINGELGRIN. U, YARON. B, (1989).** Editors, springer-Verlag, Berlin, 37-90 p.
- **SHEINDORF, C., REBHUN, M. & SHEINTUCH, M., (1981).** A Freundlich-type multicomponent isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79(1), 136-142 p.
- **SHILA JAFARI., BEATA TRYBA., EWELINA KUSIAK-NEJMAN., JOANNA KAPICA-KOZAR, (2016).** "The role of adsorption in the photocatalytic decomposition of Orange II on carbon-modified TiO₂" *Journal of Molecular Liquids* 220, 504–512 p.
- **SHORE, J. (1990).** "colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties". Volume 1- colorants. BTTG-shirley, society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre.
- **SOBRINO I., SILVA C., SBRANA M., KAPIRIS K., (2005).** A review of the biology and fisheries of the deep water rose shrimp *Parapenaeus longirostris* in European Atlantic and Méditerranéan waters (Decapoda, Dendrobranchiata, Penaeidae). *Crustaceana* 78 (10) : 1153-1184 p.

- **SPECHT, K. PLATZEK, T. (1995).** "Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects". Deut. Lebensm. -Rundsch. 91, 352-359 p.
- **SUBBAIAH M. V., VIJAYA Y., KUMAR N. S., REDDY A. S. AND KRISHNAIAH A. (2009).** Biosorption of nickel from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark: Kinetics and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74 p.
- **TAZEROUTI, NASSIMA., (2012).** "Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. " thèse de magister en génie tannerie. Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, 16 p.
- **WANG, S. ZHU, ZH. COOMES, A. HAGHSERESHT, F. LU, GQ. (2005).** "The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from waste water." *J. Colloid Interface Sci.* 284, 440–446 p.
- **WIBOWO. N, SETYADHI. L, WIBOWO. D, SETIAWAN. J, ISMADJI. S, (2007).** Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 146, 237-242 p.
- **WILKE, A., (2001).** Optimierung der biosorptiven Schwermetallentfernung unter Verwendung von immobilisierter Algenbiomasse.
- **WILLIAMS D.H AND FLEMING I, (1973).** Spectroscopic method in organic chemistry. New York : 2nd Edition John Wiley.
- **WILLMOTT, N.J. GUTHRIE, JT. NELSON, G. (1998).** "The biotechnology approach to colour removal from textile effluent" *JSDC*, 114, 38-41 p.
- **ZHANG. Z. Y, O'HARA. I. M, KENT. G. A, DOHERTY. W. O. S. (2013).** Comparative study on adsorption of tow cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind. Crops Prod.* 42 ;41- 49 p.

Références électroniques

- **CLAIRE., (2016).** La pollution de l'eau. Consulté le [18/06/2020]. Disponible sur le web: <https://fr.oceancampus.eu/cours/7Mc/la-pollution-de-leau>.
- **SERGE. MOREAU., (2003)** « l'adsorption et l'environnement ». ENS. Consulté le [29/06/2020]. Disponible sur le site web :
<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/thermodynamique-chimique/l-adsorption-et-l-environnement>
- **WILLEM, LUC., (2014).** L'association des aquariophiles du net Cyber Aqua, Consulté le [12/04/2020]. Disponible sur le web :
http://cyberaqua.free.fr/astuces/bleu_de_methylene.php.
- **RANDRIAMAHATODY ZO., (2011).**" Valorisation biotechnologique des co-produits de crevette : Utilisation de la protéolyse enzymatique pour application avicoles à Madagascar. Université d'Antananarivo, 76 p. Consulté le [23/05/2020]. Disponible sur le site web :
<https://archimer.ifremer.fr/doc/00043/15456/>.

RESUME

La valorisation des déchets de transformation des coproduits de la mer en charbons actifs est une solution au problème de gestion de ces déchets pour les industries de la transformation tout en leur permettant de fabriquer un produit à haute valeur ajoutée dont la demande mondiale est en forte croissance. En effet, le charbon actif est un matériau adsorbant qui trouve son application notamment dans la purification de fluides liquides ou gazeux. Dans ce cadre, quatre adsorbants ont été préparés à partir de coproduits de crevettes moyennant les conditions de traitement et d'activation. Les produits finaux sont caractérisés par différentes analyses physico-chimiques : le taux d'humidité, taux de cendres, le Point de charge nulle (pHpzc) et par microscopie électronique à balayage (MEB). L'influence de différents facteurs (temps de contact, effet de la masse, la température et le pH de la solution) sur le rendement d'adsorption du bleu de méthylène ont été étudiés. La modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène (BM) est aussi abordée.

Le mode d'activation semble influencer inégalement sur les différentes caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs obtenus. La cinétique d'adsorption du BM sur l'ensemble des matériaux est correctement décrite par le modèle pseudo-2^e-ordre. Concernant la modélisation de l'isotherme d'adsorption, parmi les deux modèles testés, celui de Langmuir s'avère le plus adéquat pour rendre compte des données expérimentales obtenues sur trois des matériaux élaborés. Alors que l'isotherme d'adsorption du BM sur le CCZA est de type C.

L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée et endothermique sur le CCZA et non spontanée et exothermique sur le CB et CA.

D'autre part, les charbons élaborés montrent une capacité intéressante d'adsorption du BM, estimée à 92.5% pour le CA à 83% pour le CB et à 68% pour le CCA et le CCZA élimine le BM à 100%.

Les résultats obtenus démontrent la possibilité de valorisation des coproduits de crevettes sous forme de Charbon Actif.

Mots clés : Adsorption, charbon actif, carapaces de crevettes, colorants de bleu de méthylène, isothermes, cinétiques

Abstract

The recovery of waste from the processing of sea by-products into activated carbons is a solution to the problem of managing this waste for the processing industries while enabling them to manufacture a high value-added product for which global demand is growing rapidly. Indeed, activated carbon is an adsorbent material which finds its application in particular in the purification of liquid or gaseous fluids. In this context, four adsorbents have been prepared from shrimp co-products under the conditions of treatment and activation. The final products are characterized by various physico-chemical analyses : moisture content, ash content, zero charge point (pHpzc) and by scanning electron microscopy (SEM). The influence of different factors (contact time, effect of mass, temperature and pH of the solution) on the adsorption efficiency of methylene blue was studied. The modeling of methylene blue (MWB) adsorption kinetics and isotherms is also discussed.

The mode of activation seems to influence unequally the different physico-chemical characteristics of the activated carbons obtained. The adsorption kinetics of BM on all materials is correctly described by the pseudo-2^e-order model. Concerning the modeling of the adsorption isotherm, among the two models tested, the Langmuir model proves to be the most adequate to account for the experimental data obtained on three of the elaborated materials. Whereas the BM adsorption isotherm on the CCZA is of type C. The thermodynamic study revealed that the adsorption is spontaneous and endothermic on CCZA and not spontaneous and exothermic on CB and CA.

On the other hand, the elaborated carbons show an interesting adsorption capacity of the BM, estimated at 92.5% for CA, 83% for CB and 68% for CCA and CCZA eliminates the BM at 100%.

The results obtained demonstrate the possibility of valorization of shrimp by-products in the form of Activated Carbon.

Key words :

Adsorption, activated carbon, shrimp shells, methylene blue dyes, isotherms, kinetics

الملخص

يعد استرداد النفايات من تحويل المنتجات المشتركة من البحر إلى الكربون المنشط حلاً لمشكلة إدارة هذه النفايات لصناعات المعالجة مع السماح لهم بتصنيع منتج ذي قيمة مضافة عالية بتزايد الطلب العالمي عليه بقوة. في الواقع، يعتبر الكربون المنشط مادة ماصة تجد تطبيقها على وجه الخصوص في تنقية السوائل أو السوائل الغازية. في هذا السياق، تم تحضير أربعة مواد ماصة من المنتجات المساعدة للروبيان تحت ظروف المعالجة والتفعيل. تتميز المنتجات النهائية بتحليلات فيزيائية كيميائية مختلفة: محتوى الرطوبة ومحتوى الرماد ونقطة الشحن الصفيرية (pHpzc) والمسح المجهري الإلكتروني (MEB). تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة (وقت التلامس، وتأثير الكتلة، ودرجة الحرارة، ودرجة الحموضة للمحلول) على كفاءة امتصاص الميثيلين الأزرق. كما تمت مناقشة نمذجة الخواص الحركية ومتساويات الامتزاز لأزرق الميثيلين (BM).

ان طريقة التنشيط لها تأثير غير متساوي على الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة للكربون المنشط الذي تم الحصول عليه. يتم وصف حركية امتصاص BM على جميع المواد بشكل صحيح من خلال النموذج الزائف من الدرجة الثانية. فيما يتعلق بنمذجة متساوي الامتزاز، من بين النموذجين اللذين تم اختبارهما، أثبت نموذج Langmuir أنه الأكثر ملاءمة لحساب البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها على ثلاثة من المواد التي تم تطويرها. في حين أن درجة حرارة امتصاص BM على CCZA هي من النوع C. كشفت الدراسة الديناميكية الحرارية أن الامتصاص تلقائي وممتص للحرارة على CCZA وغير تلقائي وطارد للحرارة على CA و CB. من ناحية أخرى، يُظهر الفحم المُنتج قدرة امتصاص مثيرة للاهتمام، تقدر بـ 92.5% بالنسبة لـ CA، و 83% بالنسبة لـ CB، و 68% لـ CCA، وتقدر نسبة الامتصاص لـ CCZA بـ 100%.

توضح النتائج التي تم الحصول عليها إمكانية تطوير المنتجات المشتركة للجمبري في صورة الكربون المنشط.

الكلمات الدالة:

الامتزاز، الكربون المنشط، قشور الجمبري، الأصباغ الزرقاء الميثيلين، متساوي الحرارة، الخواص الحركية