



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTÉ : TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MÉMOIRE DE MASTER

Présenté par : **BADER Souad Ihssane**

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIÈRE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

Thème

**Etude de l'adsorption du rouge
Congo par les coquilles d'œufs
traitées**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
BOUREZG Mohamed Tahar	MAA	Président
TAOUTI Mohamed Benabdallah	Pr.	Examinateur
BELHADJ Soraya	MCB	Rapporteuse Co-rapporteur ((s'il y a lieu)

Promotion : JUIN 2022



Remerciements

Je remercie en premier lieu **DIEU** le tout puissant pour m'avoir donné la santé, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Génie des Procédés de l'université Ammar TELIDJI-LAGHOUAT.

Le grand mérite revient à ma promotrice **Dr. BELHADJ Soraya**, qui a su me guider avec patience, me prodiguer conseils judicieux et orientations scientifiques. Je la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel.

Je n'oublie pas mes sincères remerciements pour les responsables, les ingénieurs, et les techniciens des laboratoires du département du Génie des Procédés.

Je tiens également à remercier **Pr. TAOUTI Mohamed Benabdallah**, pour m'avoir aidé à achever les analyses.

Je remercie tous les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail et qui ont fait part de leurs remarques constructives.

Un grand merci à nos enseignants et enseignantes pour leur efforts fournis et les conseils prodigués que nous avons obtenus tout au long des années d'études.

Merci à ma famille qui mon soutenu au long de cette période.

Finalement, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à vous tous.

Dédicace

A l'aide de **DIEU**, le tout puissant, ce travail est achevé, du profond de mon cœur, je dédie ce travail a :

La lumière de mes yeux, ma très chère mère, que DIEU me la garde et la protège : **ma chère mère.**

A **mon père**, qui j'aurai souhaité qu'il soit présent ce jour-là.

A ma sœur et mes frères : **Ines, Mohamed et Hamid.**

A Toute ma famille.

A tous mes amis, tout particulièrement; **Fadila, Khadidja, Fatima.**

À mes camarades de la promotion (2022/2021).

À tous ceux qui m'aiment et que j'aime.

Et à la fin je remercie **Dr. BELHADJ Soraya**, pour tous les conseils que vous avez donnés, que DIEU le fasse dans la balance de vos bonnes actions.

Merci à tous.

Bader Louad Ihcene

Liste des abréviations et symboles

<u>Ab/Sym</u>	<u>Signification</u>	<u>Unité</u>
BET	Brunauer, Emmett et Teller (méthode d'analyse de surface et de porosité).	/
C₀	Concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.	(mg/l)
CaCO₃	Carbonates de calcium.	/
CaO	Coquilles d'œufs traitées thermique.	/
CaO	Oxyde de calcium.	/
C_e	Concentration de l'adsorbat adsorbée à l'équilibre.	(mg/l)
CŒ	Coquilles d'œufs.	/
CŒ brut	Coquilles d'œuf brut.	/
CŒ H₃PO₄	Coquilles d'œufs traitées avec H ₃ PO ₄ .	/
CŒ NaOH	Coquilles d'œuf traitées avec NaOH.	/
CŒ ZnCl₂	Coquilles d'œuf traitées avec ZnCl ₂ .	/
DRX	Diffractomètre des rayons X.	/
EPA	Agence de protection de l'environnement des États-Unis.	/
FTIR	Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.	/
H₃PO₄	Acide phosphorique.	/
k₁	Constante de vitesse du modèle du pseudo-premier ordre.	(l/min)
k₂	Constante de vitesse de pseudo-second ordre.	(g/mg min)
k_c	Constante d'équilibre.	/
k_f	Constante de Freundlich.	(mg¹⁻ⁿ lⁿ g⁻¹)
k_j	Constante du coefficient de distribution.	/
k_i	Constante d'équilibre de Langmuir.	(l/mg)
m	Masse de l'adsorbant.	(g)

MEB	Microscope électronique à balayage.	/
n	Constante de Freundlich.	/
NaOH	Hydroxyde de sodium.	/
pH	Potentiel hydrogène.	/
q₀	Quantité de l'adsorbat initialement présente sur l'adsorbant.	(mg/g)
q_e	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre.	(mg/g)
q_{max}	Capacité maximale d'adsorption.	(mg/g)
q_t	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant a un temps t.	(mg/g)
R	Constante des gaz parfait $8,314 \cdot 10^{-3}$.	(J /mole K)
R (%)	Taux d'élimination.	/
R²	Coefficient de corrélation carrée.	/
RC	Rouge Congo.	
R_L	Paramètre d'équilibre.	/
t	Temps.	(h, min, s)
T	Température.	(K)
UV-Visible	Spectrophotomètre ultra-violet visible.	/
v	Volume de la solution.	(L)
X_p	Taux d'imprégnation.	/
ZnCl₂	Chlorure de zinc.	/
ΔG°	Energie libre.	(J/mole)
ΔH°	Enthalpie.	(J/mole)
ΔS°	Entropie.	(J/mole K)
λ	Longueur d'onde.	(nm)

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principales caractéristiques physico-chimiques du colorant RC.....	9
Tableau I.2: Comparaison entre l'adsorption physique et chimique.....	11
Tableau II.1: Caractéristiques des réactifs utilisés.	22
Tableau II.2: Conditions opératoires des essais d'adsorption.	27
Tableau II.3: Détermination des paramètres des modèles des isothermes d'adsorption.....	37
Tableau II.4: Détermination des paramètres des modèles cinétiques du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second ordre.....	39
Tableau II.5: Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du RC par les CCE.	42
Tableau II.6: Comparaison de la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination sur les adsorbants préparés.	43
Tableau II.7: Attributions des bandes IR existants dans les CCE étudiés.	45
Tableau II.8: Composition élémentaire des CCE ZnCl ₂	46

Liste des figures

Figure I.1: Structure du rouge Congo [7].....	9
Figure I.2: Schéma représentatif du phénomène d'adsorption [10].....	10
Figure I.3: Classification des isothermes d'adsorption [12].	14
Figure II.1: Coquilles d'œufs.....	22
Figure II.2: Composition des coquilles d'œufs.....	23
Figure II.3: Opération de lavage des coquille d'œufs.....	23
Figure II.4: Coquilles d'œufs séchées.....	24
Figure II.5: Broyage de coquille d'œuf.....	24
Figure II.6: Solution mère du RC.....	26
Figure II.7: Gamme d'étalonnage préparée du Rouge Congo.....	29
Figure II.8: Courbe d'étalonnage du RC.....	29
Figure II.9: Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du RC sur les C.Œ préparé dans les conditions ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=50\text{ ml}$, $C_0=10\text{ mg/l}$, $t=2\text{ h}$).....	30
Figure II.10: Effet de temps de contact sur la capacité d'adsorption du RC sur CŒ a différentes concentrations initiales du RC dans les conditions: ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=50\text{ml}$, $m=0.5\text{g}$, $t=2\text{h}$).....	31
Figure II.11: Influence de la température sur l'adsorption du RC sur les C.Œ préparé dans les conditions : ($m=0,2\text{ g}$, $V=50\text{ ml}$, $C_0=50\text{ mg/l}$, $t=2\text{ h}$).....	33
Figure II.12: Isotherme d'adsorption du RC sur CŒ.....	34
Figure II.13: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme de RC sur CŒ brut.	34
Figure II.14: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme de RC sur CaO	35
Figure II.15: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme de RC sur CŒ NaOH.....	35
Figure II.16: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme de RC sur CŒ H_3PO_4	36
Figure II.17: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme de RC sur CŒ ZnCl_2	36
Figure II.18: Modélisation de la cinétique du pseudo premier et deuxième ordre de CŒ brut.	37
Figure II.19: Modélisation de la cinétique du pseudo premier et deuxième ordre de CaO.....	38
Figure II.20: Modélisation de la cinétique du pseudo premier et deuxième ordre de CŒ traité avec NaOH.....	38
Figure II.21: Modélisation de la cinétique du pseudo premier et deuxième ordre de CŒ traité avec H_3PO_4	38

Figure II.22: Modélisation de la cinétique du pseudo premier et deuxième ordre des CŒ traité avec ZnCl ₂ .	39
Figure II.23: Relation entre la constante d'équilibre (ln Kc) et la température pour CŒ brut.	40
Figure II.24: Relation entre la constante d'équilibre (ln Kc) et la température pour CaO.	41
Figure II.25: Relation entre la constante d'équilibre (ln Kc) et la température pour CŒ NaOH.	41
Figure II.26: Relation entre la constante d'équilibre (ln Kc) et la température pour CŒ H ₃ PO ₄ .	41
Figure II.27: Relation entre la constante d'équilibre (ln Kc) et la température pour CŒ ZnCl ₂ .	42
Figure II.28: Rendement d'élimination du RC sur les supports adsorbant utilisé.	43
Figure II.29: Spectres IR pour les CŒ traité avec ZnCl ₂ avant et après l'adsorption.	45
Figure II.30: Diagramme de diffraction des rayons X des CŒ ZnCl ₂ .	46
Figure II.31: Images MEB des coquilles d'œufs brut (A) et traitées avec ZnCl ₂ (B).	47
Figure II.32: Images MEB avec différents agrandissements des CŒ traitées avec ZnCl ₂ avant adsorption (C,E,G) et après adsorption du colorant rouge Congo (D,F,H).	48

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Liste des abréviations et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I: Pollution des eaux par les colorants et phénomène d'adsorption	
I.1. Pollution des eaux par les colorants	5
I.1.1. Introduction	5
I.1.2. Pollution des eaux	5
I.1.2.1. Polluants chimiques présents dans l'eau	5
I.1.3. Généralités sur les effluents textiles	6
I.1.4. Matières colorantes	6
I.1.4.1. Définition des colorants	6
I.1.4.2. Classification des colorants.....	6
I.1.4.3. Utilisation des colorants.....	7
I.1.4.4. Aspects toxicologiques des colorants.....	7
I.1.4.5. Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées	8
I.1.5. Description générale du colorant Rouge Congo	8
I.1.5.1. Toxicité des colorants azoïques	9
I.2. Phénomène d'adsorption	9
I.2.1. Introduction	9
I.2.2. Définition de l'adsorption.....	10
I.2.3. Types d'adsorption.....	11
I.2.3.1. Physisorption	11
I.2.3.2. Chimisorption	11
I.2.4. Paramètres influents sur l'adsorption.....	11
I.2.4.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	11
I.2.4.2. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	12
I.2.4.3. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution	12

I.2.5.	Application de l'adsorption.....	12
I.2.6.	Approche cinétique	13
I.2.6.1.	Expression du pseudo-premier ordre de Lagergren	13
I.2.6.2.	Expression du pseudo-second ordre.....	13
I.2.7.	Approche expérimentale.....	13
I.2.7.1.	Isothermes d'adsorption.....	13
I.2.7.2.	Classification des isothermes d'adsorption.....	14
I.2.7.3.	Modélisation des isothermes d'adsorption	14
I.2.8.	Approche thermodynamique.....	16
I.2.8.1.	Constante d'équilibre K_c	16
I.2.8.2.	Enthalpie libre ΔG°	16
I.2.8.3.	Enthalpie ΔH° et entropie ΔS°	16
I.2.9.	Adsorption sur des supports biologique	17
I.2.9.1.	Définition de la biosorption	17
I.2.9.2.	Biosorbants d'origine agro-alimentaire	17
I.2.9.3.	Modification des biosorbants	17
	Références bibliographiques.....	18

Chapitre II: Partie expérimentale

II.1.	Introduction.....	21
II.2.	Matériels et méthodes	21
II.2.1.	Matériels et réactifs utilisés	21
II.2.2.	Présentation d'adsorbant et adsorbat étudié.....	22
II.2.2.1.	Colorant Rouge Congo	22
II.2.2.2.	Coquille d'œuf.....	22
II.2.3.	Préparation de l'adsorbant	23
II.2.3.1.	Lavage.....	23
II.2.3.2.	Séchage.....	24
II.2.3.3.	Broyage.....	24
II.2.4.	Activation de l'adsorbant.....	24
II.2.4.1.	Traitement thermique	24
II.2.4.2.	Traitement chimique.....	25
II.2.5.	Préparation de la solution mère du RC.....	25
II.3.	Etude Fondamentale de l'adsorption du RC sur les CŒ étudiée	26

II.3.1.	Paramètres influençant le processus d'adsorption	26
II.3.2.	Etude cinétique	27
II.3.3.	Etude isothermique.....	27
II.3.4.	Etude thermodynamique	28
II.4.	Résultats et discussions	28
II.4.1.	Introduction.....	28
II.4.2.	Dosage du RC par spectroscopie UV visible	28
II.4.3.	Résultats des essais d'adsorption.....	30
II.4.3.1.	Effet du rapport solide-liquide.....	30
II.4.3.2.	Effet de la concentration initiale et du temps de contact.....	31
II.4.3.3.	Effet de la température.....	32
II.4.4.	Isotherme d'adsorption.....	33
II.4.5	Modélisation des isothermes d'adsorption	34
II.4.6.	Modélisation cinétique d'adsorption.....	37
II.4.7.	Etude thermodynamique.....	40
II.4.8.	Etude comparative entre les différents CCE activés utilisés	43
II.5.	Caractérisation de biosorbant utilisé.....	44
II.5.1.	Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	44
II.5.2.	Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	46
II.5.3.	Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	47
II.5.4.	Détermination de surface spécifique par la méthode de BET.....	48
	Références bibliographiques	49
	Conclusion générale	52
	Annexe.....	55

Introduction Générale

De nombreux secteurs industriels tels que les tentures du textile, du papier, du cuir, les industries alimentaires et cosmétiques sont de gros consommateurs d'eau et de colorants [1]. En effets, les rejets textiles chargés en matières colorantes constituent une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés dans la biosphère sans traitement préalable, ce qui engendre des effets néfastes sur la flore et la faune aquatique, et entraîne aussi la contamination des populations humaines et animales lors de la consommation de ces eaux non traitées.

Les colorants utilisés par les industries textiles, même à des quantités très faibles, sont indésirables; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique [2].

La protection de l'environnement et la dépollution des eaux est devenue donc une préoccupation majeure de notre société, si le traitement n'est pas suffisamment efficace, les toxiques peuvent atteindre l'homme à travers la chaîne alimentaire. Des essais pilotes effectués par une équipe de biologistes de l'université d'Oran montrent que les légumes irrigués par les eaux provenant de l'industrie textile sont contaminés [3].

Pour cela, plusieurs procédés performants sont employés pour la dépollution des eaux. Ces procédés sont basés principalement sur des méthodes physiques, chimiques et biologiques, tels que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'échange ionique, les méthodes électrochimiques et l'adsorption sur des charbons actifs. Parmi ces techniques, l'adsorption paraît être la plus simple, la plus efficace et peu coûteuse pour la réduction d'une gamme large de polluants minéraux et organiques [4].

Le rouge Congo fait partie des colorants azoïques, cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [5].

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux issus de déchets agro-alimentaires, particulièrement les coquilles d'œufs (CŒ), afin d'éliminer le **rouge Congo**, par adsorption, et aussi améliorer leur capacité de rétention par activations thermiques et chimiques.

Introduction générale

Les coquilles d'œufs ont été activés chimiquement en présence de l'hydroxyde de sodium (NaOH), de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et du chlorure de zinc ($ZnCl_2$) comme agents activant. Ainsi que l'activation thermique à $900\text{ }^\circ\text{C}$ qui a été effectué.

L'objectif de notre travail est de simplifier le mode de traitement des eaux de rejets en vue de:

- ✓ Valoriser les déchets agro-alimentaires.
- ✓ Améliorer et optimiser le support adsorbant en utilisant deux méthodes d'activation à différents agents activant.
- ✓ Préserver l'environnement des effets nocifs des colorants restant dans les rejets industriels.

Le présent manuscrit est composé de deux parties:

La première partie consiste en une synthèse bibliographique. Le contexte général concerne essentiellement la pollution de l'eau. Ensuite, on donne des généralités sur les différents colorants textiles et leurs méthodes de traitement et finalement nous définissons le phénomène d'adsorption et bio-sorption, ainsi que les isothermes, les cinétiques, la thermodynamique d'adsorption et leurs modélisations.

Dans la deuxième partie, nous exposons la procédure expérimentale qui consiste à la préparation de nos charbons, ainsi qu'une étude complémentaire sur la cinétique, les isothermes et la thermodynamique d'adsorption du rouge Congo par les coquilles d'œufs.

Nous avons aussi effectué la caractérisation de notre matériau par :

- La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).
- La diffraction aux rayons X (DRX).
- L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).
- L'analyse structurale (BET).

Nous terminons par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1]. N. OUBAGHA, « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques », Mémoire magister, université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, (2011), P 10.
- [2]. T. MALOUM, S. FENEK, « Adsorption des colorants sur charbon actif issue des tiges de datte et la bentonite », mémoire de master, université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2016), p 1.
- [3]. S. KACHA, M.S. OUALI, S. ELMALEH, « Elimination Des Colorants Des Eaux Résiduaires De L'industrie Textile Par La Bentonite Et Des Sels D'aluminium », Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 10, n° 2, 1997, p. 233-248.
- [4]. D.J. Lee, Y.L. Cheng, R.J. Wong, X.-D. Wang, « Adsorption removal of natural organic matters in waters using biochar », Bioresource technology 260 (2018) 413-416.
- [5]. S. AMROUCHE, T. AROURI, « Adsorption des colorants textiles sur le minéral du phosphate noir de Kef Es Sennoun (Tébessa, Algérie) », mémoire de master, université Abderrahmane Mira-Bejaia, (2013), p 9.

**Chapitre I: Pollution des eaux par les colorants
et phénomène d'adsorption**

I.1. Pollution des eaux par les colorants

I.1.1. Introduction

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique.

Les industries textiles, parmi les secteurs les plus consommateurs d'eau et les plus générant d'une pollution importante en eaux résiduaires.

Les eaux usées de l'industrie textile varient considérablement en termes de composition en raison de l'impureté régulière des fibres et des produits chimiques utilisés dans les différents processus. Différents types de colorants sont produits dans le monde et sont utilisés dans diverses industries, telles que le textile, les cosmétiques, le papier, le cuir, l'industrie pharmaceutique et alimentaire. Il existe plus de 100000 colorants disponibles dans le commerce avec une production annuelle estimée à plus de 7105 tonnes [1].

De ce fait, l'objectif de ce chapitre est de présenter d'une part, quelques généralités sur la pollution des eaux, les effluents textiles, et d'autre part, les colorants et ses grandes familles qui constituent la grande part du marché des colorants industriels, ainsi que les effets toxiques des colorants vis-à-vis de l'environnement et l'humanité, puis nous allons intéresser sur la description générale du colorant Rouge Congo qui fait l'objectif de notre présent travail.

I.1.2. Pollution des eaux

La pollution des eaux est une modification de ses caractéristiques naturelles (physiques, chimiques, biologiques et bactériologiques) en y rejetant certaines substances soit à l'état solide (matières en suspension), soit à l'état dissous, susceptibles:

- De perturber, à plus ou moins longue échéance, l'équilibre biologique du milieu en rendant toute vie animale et végétale aléatoire ;
- De rendre l'eau impropre à toute réutilisation ultérieure (production d'eau destinée à la consommation humaine, usage industriel...) [2].

I.1.2.1. Polluants chimiques présents dans l'eau

On distingue plusieurs catégories de polluants tels que [3]:

- Les sels minéraux.
- Les acides et les alcalins.
- Les matières en suspension.

- Les matières organiques.
- Les matières inhibitrices.
- Les déchets solides divers.
- Les détergents synthétiques.
- Les matières colorantes.

I.1.3. Généralités sue les effluents textiles

Les eaux usées de l'industrie textile sont chargées de différents types contaminants dans lesquels il crée généralement des problèmes de couleur, de température, concentrations relativement élevées et de solides dans suspension hautement toxique et conductrice. Leurs caractéristiques peuvent être extrêmement variables en raison du large spectre de colorants, pigments, produits auxiliaires et procédés utilisés [4].

I.1.4. Matières colorantes

Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, et très chargés en grandes quantités de matières organiques en suspensions. Les traitements biologiques, se sont révélés inefficaces pour l'élimination des colorants synthétiques qui sont non biodégradables [4].

I.1.4.1. Définition des colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et la capacité d'être fixée sur un support. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses [4].

I.1.4.2. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique ou selon le domaine d'application. Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore, on distingue [5]:

- Les colorants azoïques.
- Les colorants anthraquinoniques.
- Les colorants indigoïdes.
- Les colorants xanthène.
- Les phtalocyanines.
- Les colorants nitrés et nitrosés.

- Les colorants triphénylméthanes.

I.1.4.3. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [3]:

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

I.1.4.4. Aspects toxicologiques des colorants

a. Toxicité sur les milieux aquatiques

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

Les sels présents dans l'effluent peuvent entraîner l'infertilité des sols et les dommages à la vie aquatique, ils peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité peut provoquer la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux et exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [6].

b. Toxicité sur la santé humaine

Les colorants synthétiques sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Les colorants de synthèse entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [6].

I.1.4.5. Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées

L'élimination des matières colorées des eaux usées a été jugée relativement plus importante que l'élimination des substances organiques incolores solubles, qui contribuent la majeure partie de la demande biochimique en oxygène [1].

Il existe plusieurs techniques de dépollution des colorants textiles dans les eaux usagées, se divisent en trois types :

a. Procédés physiques

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- Osmose inverse, filtration.
- Incinération.
- Adsorption.

b. Procédés chimiques

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂).
- Réduction (Na₂S₂O₄).
- Méthode complexométrique.
- Résine échangeuse d'ions.

c. Procédés biologiques

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie.

I.1.5. Description générale du colorant Rouge Congo

Le Rouge Congo (RC), appelé aussi acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique est un colorant qui fait partie de la catégorie des poly azoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués, Il n'est plus beaucoup utilisé, en raison de sa toxicité, (**figure I.1**) représente la structure du rouge congo.

Le rouge congo est toxique car:

- Il provoque des brûlures.
- Il est toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment: le RC est létal à 1,43 g/kg de poids humain.
- En solution à faible dose, il provoque une irritation de la peau et des yeux.

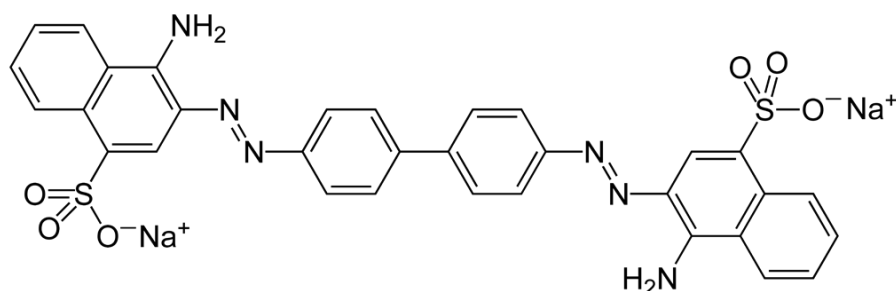


Figure I.1: structure du rouge Congo [7].

Le RC est un puissant colorant des fibres textiles. Le **tableau I.1** représente les principales caractéristiques physico-chimiques du colorant Rouge Congo.

Tableau I.1: Principales caractéristiques physico-chimiques du colorant RC [7].

Nom	Rouge Congo (RC)
Nom IUPAC	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
Famille	Azoïque
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol
λ_{max}	500 nm
Solubilité	25g/l dans l'eau à 20°C

I.1.5.1. Toxicité des colorants azoïques

L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérogènes pour l'homme et l'animal. Selon l'EPA l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable [8].

I.2. Phénomène d'adsorption

I.2.1. Introduction

L'adsorption est une des techniques très fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixés sur leurs surfaces certains polluants. Dans ce chapitre nous présentons un aperçu théorique sur le procédé

d'adsorption, les isothermes, la cinétique et la thermodynamique d'adsorption. Ainsi quelques généralités sur la biosorption.

I.2.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique dont lequel une substance est éliminée par une autre à l'interface de cette dernière.

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un « adsorbat », viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un « adsorbant ». Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [9].

Il existe cinq types d'interface selon la nature des deux substances: gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide.

Dans cette étude, nous nous intéresserons à l'adsorption qui se rapporte à l'interface liquide/solide, donc l'adsorption des liquides.

L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules à l'interface du solide, se fait essentiellement par les forces d'interactions de Van der Waals (**figure I.2**).

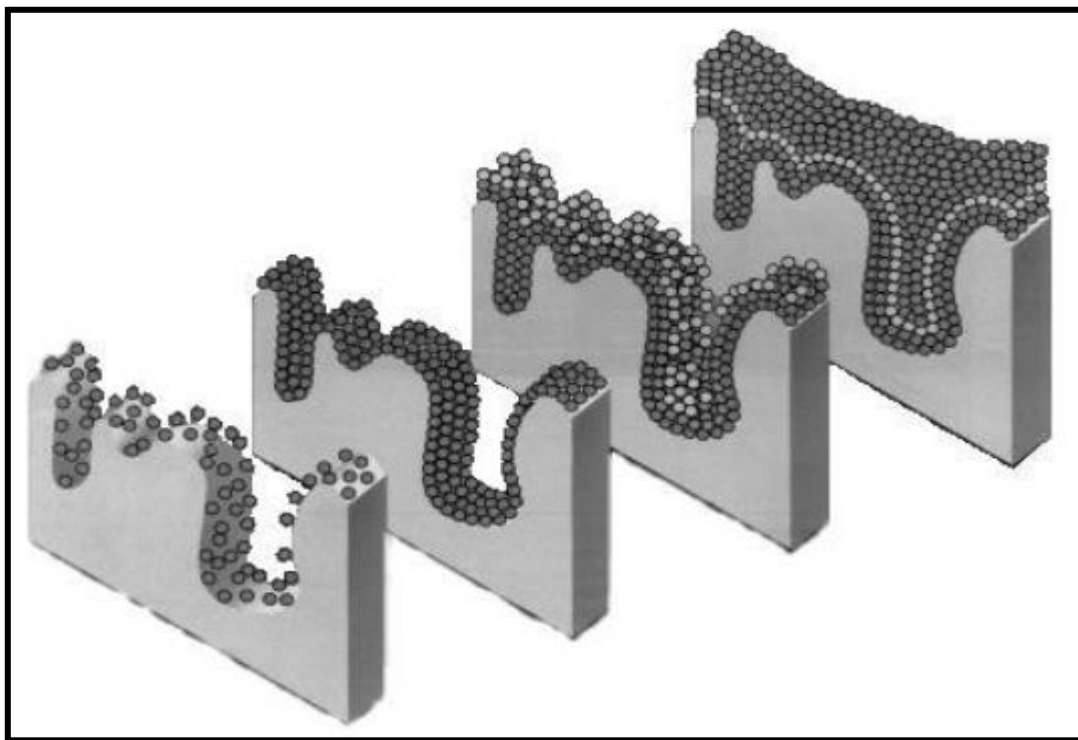


Figure I.2: Schéma représentatif du phénomène d'adsorption [10].

I.2.3. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption, selon la nature des interactions adsorbant-adsorbat : la physisorption et la chimisorption.

I.2.3.1. Physisorption

Dans l'adsorption physique, la liaison entre adsorbant et adsorbat est due aux forces Van der Waals. Ces forces ne sont pas sélectives et s'exercent sur n'importe quelle substance. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible [11].

I.2.3.2. Chimisorption

L'adsorption chimique met en jeu des liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [11].

On peut résumer la différence entre l'adsorption physique et chimique par le tableau suivant:

Tableau I.2: Comparaison entre l'adsorption physique et chimique [12].

Propriété	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 kcal/kmol	20 à 100 kcal/kmol
Température du processus	Inferieur a la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée a la température d'ébullition de l'adsorbat
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche
Désorption	Facile	Difficile
Energie mis en jeu	Faible	Elevée

I.2.4. Paramètres influents sur l'adsorption

Plusieurs paramètres doivent être considérés pour faciliter le processus d'adsorption, dont les principaux sont:

I.2.4.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Les principaux facteurs caractérisant L'adsorbant sont les suivants:

- La surface spécifique.
- La structure de l'adsorbant.
- Porosité.
- Polarité.

I.2.4.2. Facteurs caractérisant l'adsorbant

L'effet de la nature de l'adsorbant sur le processus d'adsorption est décrit par les règles suivantes [13]:

- «Moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée» (règle de **Lune Delius**).
- Un adsorbant polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant selon lequel est plus polaire.
- De façon générale, un adsorbant non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbant ionisé.

I.2.4.3. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution

La physico-chimie des solutions est décrite principalement par les deux paramètres principaux suivants:

- pH.
- Température.

I.2.5. Application de l'adsorption

De nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent, parmi eux, on cite:

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [14].

I.2.6. Approche cinétiques

La cinétique sert également à la description du phénomène d'adsorption. Elle constitue un aspect important dans l'évaluation de l'adsorption en tant qu'opération unitaire [15].

I.2.6.1. Expression du pseudo-premier ordre de Lagergren

L'équation I.1 ci-dessous représente l'expression du pseudo-premier ordre de Lagergren:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.1})$$

Avec:

k_1 : constante de vitesse du modèle du pseudo-premier ordre (l/min).

L'intégration de l'équation donne;

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{ln } q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{I.2})$$

I.2.6.2. Expression du pseudo-second ordre

L'équation I.1 ci-dessous représente l'expression du pseudo-second ordre:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.3})$$

Avec:

k_2 : constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg min).

L'intégration de l'équation donne:

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.4})$$

I.2.7. Approche expérimentale

I.2.7.1. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est représenté par la variation de la quantité adsorbé q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/l) du composé adsorbable à l'équilibre a une température constante, dont la quantité fixée à l'équilibre est déterminée par la relation suivante:

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{I.5})$$

Où:

- C_i : la concentration initiale de l'adsorbant (mg/l).
 C_e : la concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/l).
 V : le volume de la solution (l).
 M : la masse d'adsorbent (g).

I.2.7.2. Classification des isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs types d'isothermes, ils sont classés d'après Gilles et Coll en quatre principales classes (**figure I.3**)

- Isotherme L (Langmuir).
- Isotherme H (haute affinité).
- Isotherme C (partition constante).
- Isotherme S (sigmoïde).

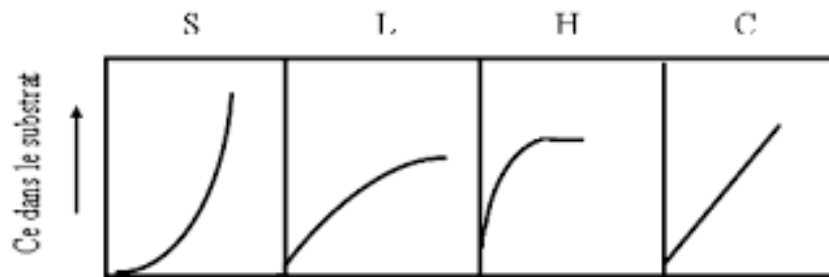


Figure I.3: classification des isothermes d'adsorption [12].

I.2.7.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe de nombreuses théories qui ont été développées pour décrire les isothermes d'adsorption, parmi les modèles les plus répandus on distingue:

a. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est décrite par la relation suivante:

$$q_e = \frac{q_m k_l c_e}{1 + k_l c_e} \quad (\text{I.6})$$

Avec:

- q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).
 k_l : constante d'équilibre de Langmuir (l/mg).

Des développements de l'équation conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir dont deux sont couramment utilisées:

• **Langmuir I**
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m k_l} \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{I.7})$$

• **Langmuir II**
$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_l q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (\text{I.8})$$

Ce modèle est caractérisé par un paramètre d'équilibre R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_l C_0} \quad (\text{I.9})$$

Où:

- $R_L = 0$: adsorption irréversible.
- $0 < R_L < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable.
- $R_L = 1$: adsorption linéaire (du type C).
- $R_L > 1$: adsorption thermodynamiquement défavorable [13].

b. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est le plus communément utilisée. On considère qu'il s'applique a de nombreux cas, notamment dans le cas d'adsorption multicouche avec possible interaction entre les molécules adsorbées. Il repose sur l'équation empirique suivante:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (\text{I.10})$$

Avec:

- K_F : constante de Freundlich, relative à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{1-n} \text{ l}^n \text{ g}^{-1}$).
- N : constante de Freundlich, relative à l'intensité de l'adsorption.

L'équation de Freundlich est plus exploitée sous sa forme logarithmique:

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e$$

Il est généralement admis que:

- $n < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable.
- $0.1 < n < 0.5$: bonne adsorption.

$0.5 < n < 1$:	adsorption modérée.	
$n = 1$:	adsorption linéaire (du type C).	
$n > 1$:	adsorption faible	[13].

I.2.8. Approche thermodynamique

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ($\Delta H > 0$) ou exothermique ($\Delta H < 0$), selon la matière adsorbante et la nature des molécules adsorbées [16].

L'étude thermodynamique d'un processus d'adsorption consiste en la détermination des constantes ci-dessous:

I.2.8.1. Constante d'équilibre K_c

Exprimée en concentrations, la constante d'équilibre prend la forme suivante:

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{I.11})$$

Où:

C_0	:	concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).
C_e	:	concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

I.2.8.2. Enthalpie libre ΔG°

Le processus d'adsorption est spontané lorsque la valeur de ΔG° est négative. Une valeur importante de ΔG° reflète une haute affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat [17].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{I.12})$$

Où:

R	:	constante des gaz parfait (8,32 J/mol.k).
T	:	temperature (K).
ΔG°	:	enthalpie libre standard (j/mol).
ΔS°	:	entropie (J/mol.K).
ΔH°	:	enthalpie (J/mol).

I.2.8.3. Enthalpie ΔH° et entropie ΔS°

Ces deux paramètres sont déterminés à partir de la pente et l'ordonnée de la courbe de variation de $\ln(K_c)$ en fonction de $1/T$.

$$\ln K_c = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (\text{I.13})$$

La valeur de ΔS° (J/mole.K) donne une indication sur le degré de liberté de la substance adsorbée à l'interface solide-liquide. La valeur et le signe de ΔH° (J/mole) décrivent l'aspect énergétique du processus d'adsorption [18].

I.2.9. Adsorption sur des supports biologique

I.2.9.1. Définition de la biosorption

La biosorption sert à décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à adsorber des ions métalliques, colorants ainsi que des éléments radioactifs. La biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu, l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses, et la capacité de fixation par certains matériaux déchets d'origine agro-alimentaire. Ces biosorbants sont efficaces pour le traitement des effluents industriels, à un coût économiquement acceptable [5].

I.2.9.2. Biosorbants d'origine agro-alimentaire

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Les déchets forestiers et agricoles constituent donc un gisement de biomasse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années. Plusieurs auteurs ont indiqué l'importance économique de leur exploitation potentielle. L'une des caractéristiques de ces déchets est leur richesse en composés organiques biodégradables, permettant leur valorisation éventuelle. Ainsi l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir des conséquences néfastes pour l'environnement et la santé [19].

I.2.9.3. Modification des biosorbants

En raison de la libération de substances et en vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs travaux ont examinés les possibilités de modification de leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble. Dans certains cas, la stabilisation des supports biologiques passe par une modification substantielle de leurs propriétés physico-chimiques. Les méthodes de modification les plus utilisées étant la pyrolyse et les traitements chimiques [19].

Références du chapitre I

- [1]. V. KHANDEGAR, Anil K. SAROHA, « Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent », *Journal of Environmental Management* 128 (2013) 949-963.
- [2]. J. C. BOEGLIN, « La pollution aqueuse, Analyse des eaux résiduaires - Mesure de la pollution », *TECHNIQUE DE L'INGENIEUR*, P4200, V1, (1997), Paris.
- [3]. N. OUBAGHA, « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques », *Mémoire magister, université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou*, (2011), P 10, 40.
- [4]. Y. ZIDANE, « Traitement des eaux résiduaires renfermant des colorants textiles par matériaux biodégradable », *mémoire de master, université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou*, (2013), P 8, 27.
- [5]. H. Ben Mansoura, O. Boughzalaa, D. Dridi, D. Barilliera, L. Chekir-Ghedirab, R. Mosrati, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement », *Revue des Sciences de l'Eau* 24(3) (2011) 209-238.
- [6]. N. BOUANIMBA, « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO_2 », *Thèse doctorat, université Constantine 1*, (2014), P 10.
- [7]. Thermo Fisher Scientific, <https://www.fishersci.fr/fr/fr/home.html>.
- [8]. IARC (International Agency for Research on Cancer), « monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans », V29, Lyon FRANCE, (1982), P 159.
- [9]. L. SUN, F. MEUNIER, « Adsorption - Aspects théoriques », *TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR*, j2730, (2003), Paris.
- [10]. R. BOUDIA, « Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active », *thèse de doctorat, Université Djilali Liabes*, (2021), p 27.
- [11]. P. WUITHIER, « Raffinage et génie chimique », tome I, (1972), 2eme édition Technip, Paris, P 652.
- [12]. N. BOUGDAH, « Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite », *mémoire de magister, université 20 Aout 55, Skikda*, (2007), p 18, 25.
- [13]. N. CHAOUCH, « Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées », *thèse de doctorat, Université Hadj Lakhdar-Batna*, (2014), P 36.
- [14]. E. KOLLER, « Aide-mémoire génie chimique », 3e édition, Dunod, Paris, (2009), P 339.

- [15]. A. K. MEENA «Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent», *Journal of Hazardous Materials B122*, (2005), 161-170.
- [16]. I. D. MALL, V. C. SRIVASTAVA, N. K. AGARWAL, I. M. MISHRA, «Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses», *Chemosphere*, 61, (2005), 492-501.
- [17]. C. CHEN, «Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes», *Industrial Engineering Chemistry Research* 45, (2006), 9144 - 9149.
- [18]. K.A. KRISHNAN, «Kinetic and equilibrium modelling of cobalt (II) adsorption onto bagasse pith based sulphurized activated carbon», *Chemical Engineering Journal* 137, (2008), 257 - 264.
- [19]. A. KHALFAOUI, «Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: Application aux peaux d'orange et de banane», thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, (2012), P 33, 22.

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, on présente l'expérimentation effectuée pour l'étude de l'adsorption d'un colorant synthétique choisi le rouge congo en milieu aqueux, sur un bio adsorbant (coquilles d'œuf) traité par voie chimique en utilisant trois différents agents activant, et par voie thermique pour le transformé en un matériau minérale valeureux connue à l'échelle industriel par la chaux vive.

L'étude expérimentale de ce travail a été réalisée au niveau du laboratoire du département du génie des procédés à l'université Ammar TELIDJI de Laghouat.

II.2. Matériels et méthodes

II.2.1. Matériels et réactifs utilisés

➤ Appareillage

- Agitateur magnétique.
- Balance analytique de précision OHAUS.
- Mortier pilon céramique.
- Etuve Memmert.
- Four a moufle.
- Spectrophotomètre UV/VIS OPTIZEN 2120UV (voir Annexe).
- Microscope électronique a balayage (MEB) (voir Annexe).
- Spectromètre infrarouge FTIR-4200, Jasco, Japan (voir Annexe).
- Diffractomètre des rayons X (voir Annex).
- Appareil de mesure de surface spécifique BET (voir Annexe).

➤ Accessoires

- Barreau magnétique.
- Béchers de capacité: 100, 250 ml.
- Fiole jaugée de capacité: 50, 100, 1000 ml.
- Pissette, spatule, pipette 10 ml, pro pipette, erlenmeyer, entonnoir.
- Tubes à essai 5 ml, support des tubes, flacons.
- Micropipette 100 µl, papier filtre, thermomètre.

➤ Réactifs chimiques

Les produits chimiques employés dans cette étude sont répertoriés dans le tableau suivant:

Tableau II.1: Caractéristiques des réactifs utilisés.

Nom	Hydroxyde de sodium	Acide phosphorique	Chlorure de zinc
Formule chimique	NaOH	H ₃ PO ₄	ZnCl ₂
Masse molaire (g/mol)	39,997	98	136,3
Pureté (%)		85	
Masse volumique (g/ml)	2,13	1,685	2,9

II.2.2. Présentation de l'adsorbant et de l'adsorbat étudiés

II.2.2.1. Colorant rouge congo

Dans le cadre de cette étude nous nous sommes intéressés plus particulièrement à un colorant appelé le rouge congo (RC), et aussi appelé acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique qui est un colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques. Son utilisation dans l'industrie chimique est multiple.

Ce colorant est un composé difficilement biodégradable par les microorganismes et il est toxique en cas d'ingestion.

II.2.2.2. Coquilles d'œuf

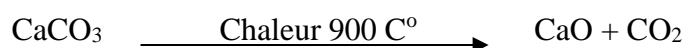
Une coquille d'œuf (figure II.1) pèse environ 6g, et elle est constituée essentiellement de cristaux de carbonates de calcium (CaCO₃) recouverts d'une cuticule organique. Elle est composée de 95% de matière minérale (carbonate de calcium sous forme de calcite), de 3,5% de matière organique ou matrice organique (protéines) et de 1,5% d'eau [9] (figure II.2).



Figure II.1: Coquilles d'œuf.

a. Oxyde de calcium ou chaux vive

C'est une matière minérale naturelle blanche, sèche, alcaline, poudreuse et hydrophile. Obtenue par calcination du calcaire CaCO₃ à une température d'environ 900 C° [10].



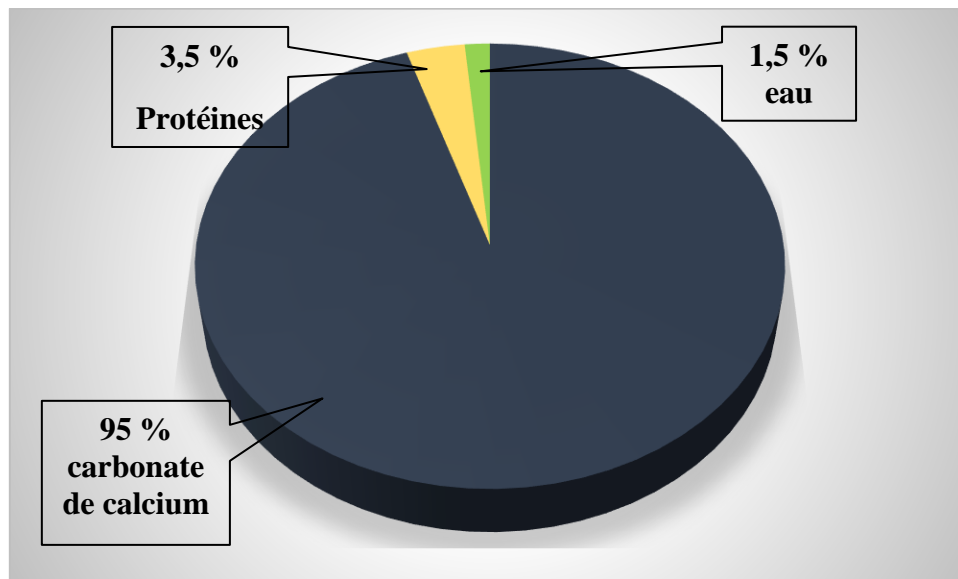


Figure II.2: Composition des coquilles d'œuf.

II.2.3. Préparation de l'adsorbant

Dans cette étude on a appliqué deux voies d'activation; thermique et chimique.

Le traitement des coquilles d'œuf comporte les opérations suivantes:

II.2.3.1. Lavage

D'abord on lave les coquilles avec l'eau de robinet, en suite on les verse dans un cristalliseur contenant l'eau distillée et porté à l'ébullition pendant 30 min. Cette étape assure l'élimination de toutes impuretés contenantes.

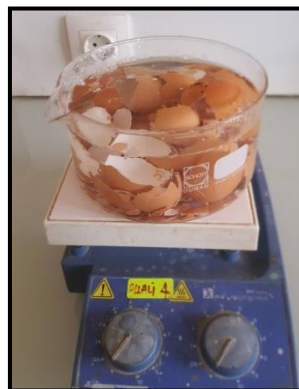


Figure II.3: Opération du lavage des coquilles d'œuf.

Les coquilles sont ensuite rincées avec l'eau froide, en essayant de séparer la membrane de la coquille.

II.2.3.2. Séchage

A la fin du lavage, les C.Œ sont égouttées puis séchées dans une étuve à une température de 120 °C pendant 4 heures.



Figure II.4: Coquilles d'œuf séchées.

II.2.3.3. Broyage

Les coquilles sont broyées avec un mortier pilon céramique manuellement jusqu'à l'obtention d'une poudre. Maintenant la poudre de C.Œ est prête pour l'activation.



Figure II.5: Broyage des coquilles d'œuf.

II.2.4. Activation de l'adsorbant

II.2.4.1. Traitement thermique

Les C. Œ sont calcinées à l'aide d'un four à moufle à une température de 900 C° pendant 3h.

On mesure la masse de la poudre de C.Œ avant et après calcination pour calculer le Burn off.

Masse avant calcination = 122,508 g

Masse après calcination = 64,953 g

Le Burn off représente la perte de masse due au traitement thermique, il indique le degré d'activation (ou taux d'activation), selon la relation suivante:

$$\text{Burn off \%} = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \cdot 100 \quad (\text{II.1})$$

On obtient: **Burn off % = 46,98 %**

II.2.4.2. Traitement chimique

Les agents activant utilisés sont un sel (ZnCl_2), un acide (H_3PO_4) et une base (NaOH).

On prend 3 béchers dans chacun on met 10g de poudre de C.Œ sèches. Les échantillons ont été imprégnés pendant 2 h avec des solutions de ZnCl_2 , H_3PO_4 , NaOH , avec des rapports d'imprégnation de 1, à une température de $85\text{ }^\circ\text{C}$.

Le taux d'imprégnation X_p est défini comme étant le rapport de la masse d'agent activant (g) (ZnCl_2 , H_3PO_4 , NaOH) sur la masse des coquilles d'œuf sèches (g), et est déterminé selon la formule suivante:

$$X_p = \frac{m_{\text{agent activant}}}{m_{\text{C.Œ}}} * 100 \quad (\text{II.2})$$

Les échantillons imprégnés ont été lavés avec l'eau distillée plusieurs fois afin d'éliminer l'excès de l'agent activant jusqu'à neutralisation du pH de la solution, puis séchés à $110\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h, après ils ont été stockés dans des flacons fermés.

On note les échantillons activés comme suite:

Coquilles d'œuf brut	CŒ brut
Coquilles d'œuf traitées thermique	CaO
Coquilles d'œuf traitées avec NaOH	CŒ NaOH
Coquilles d'œuf traitées avec H_3PO_4	CŒ H_3PO_4
Coquilles d'œuf traitées avec ZnCl_2	CŒ ZnCl_2

II.2.5. Préparation de la solution mère du RC

La solution mère du rouge congo est préparée à une concentration de 500 mg/l dans l'eau distillée, le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation (figure II.6).



Figure II.6 : solution mère du RC.

II.3. Etude fondamentale de l'adsorption du RC sur les Cœ étudiées

II.3.1. Paramètres influençant le processus d'adsorption

Cette étude fondamentale consiste à l'estimation de l'effet de certains paramètres sur le processus d'adsorption du RC. Les paramètres étudiés dans ce cas sont:

- La concentration initiale de l'adsorbant.
- La masse de l'adsorbant.
- Le temps de contact.
- La température.

Les essais d'adsorption sont réalisés conformément aux conditions opératoires présentés dans le tableau II.2.

A l'issue de chaque essai, l'analyse des filtrats au moyen du spectre UV permet la détermination de la concentration résiduelle du colorant étudié (C_e).

La quantité de colorant adsorbée par unité de masse de charbon actif est calculée par la formule suivante:

$$q_t = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{III.3})$$

Le taux d'élimination est également exprimé en pourcentage d'élimination:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{IV})$$

Tableau II.2: Conditions opératoires des essais d'adsorption.

Paramètre étudié	Conditions	
Masse d'adsorbant	Volume de la solution (ml)	50
	Concentration initiale du RC (mg/l)	10
	Masse de C. Œ	0.05, 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4
	Températures (C°)	25
	Temps de contact (min)	120
Concentration initiales	Volume de la solution (ml)	50
	Concentration initiale du RC (mg/l)	5, 10, 15, 20 et 50
	Masse de C. Œ	Optimal
	Températures (C°)	25
	Temps de contact (min)	120
Temps de contact	Volume de la solution (ml)	50
	Concentration initiale du RC (mg/l)	Optimal
	Masse de C. Œ	Optimal
	Températures (C°)	25
	Temps de contact (min)	5 – 120
Température	Volume de la solution (ml)	50
	Concentration initiale du RC (mg/l)	Optimal
	Masse de C. Œ	Optimal
	Températures (C°)	20, 30, 40 et 50
	Temps de contact (min)	120

II.3.2. Etude cinétique

La solution du RC est mise en contact avec l'adsorbant, à raison de 0,2 g de C.Œ pour 50 ml de la solution RC à une concentration de 50 mg/l. Le mélange est maintenu en suspension sous agitation magnétique, pour assurer une bonne homogénéité du système.

Pour les études cinétiques, des prélèvements de solution ont été effectués à des intervalles de temps réguliers de l'ordre de 2 heures. La mesure de l'absorbance permet de déterminer la concentration instantanée du polluant en fonction du temps à partir de la courbe d'étalonnage.

II.3.3. Etude isothermique

Pour cette étude une série de béchers est utilisée, dans chaque bécher sont versé 50 ml de la solution du RC de concentration variables: 5, 10, 15, 20, et 50 mg/l.

L'étude de l'équilibre d'adsorption est réalisée dans les mêmes conditions optimales à une température ambiante pendant 2 heures.

II.3.4. Etude thermodynamique

Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique d'adsorption des colorants, nous avons effectué des expériences de décoloration en variant la température des solutions colorées de 25 °C à 50 °C. Les essais ont été réalisés sur des solutions colorées de 50 ml à une concentration de 50 mg/l, avec une masse de 0.2 g de chaque adsorbant. Ces mélanges sont maintenus sous agitation pendant une durée de 120 min. La concentration résiduelle du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde appropriée.

II.4. Résultats et discussions

II.4.1. Introduction

Dans cette partie, on présente les résultats obtenus des différents essais qui ont été menés sur ce sujet, l'influence de certains paramètres physicochimiques sur l'adsorption du rouge congo. L'application des différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des isothermes, cinétiques de sorption et l'étude thermodynamique sur l'équilibre d'adsorption, permet de préciser la validité et surtout les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de sorption en termes de vitesse, nature de liaison et de capacité de sorption. Ainsi, cette modélisation nous permet de choisir l'adsorbant le plus efficace afin d'éliminer le colorant synthétique le rouge congo.

Le matériau C.Æ traité qui a donné un grand rendement d'élimination est caractérisé par les différentes techniques: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), analyse de surface et de porosité (BET), microscopie électronique à balayage (MEB) et la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).

II.4.2. Dosage du RC par spectroscopie UV visible

A partir de la solution mère du rouge congo de concentration 500 mg/l, nous avons préparé une série de solutions des concentrations variant de 1 mg/l à 50 mg/l, un balayage avec la solution mère a été effectué, afin de déterminer la longueur d'onde maximal d'adsorption du colorant qui est $\lambda_{\max} = 505$ nm, les solutions étalons sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV-Visible, pour tracer la courbe d'étalonnage (figure II.7).



Figure II.7: Gamme d'étalonnage préparée du rouge congo.

Les résultats de l'absorbance des solutions étalons de RC par UV visible sont résumés dans l'Annexe (tableau 1).

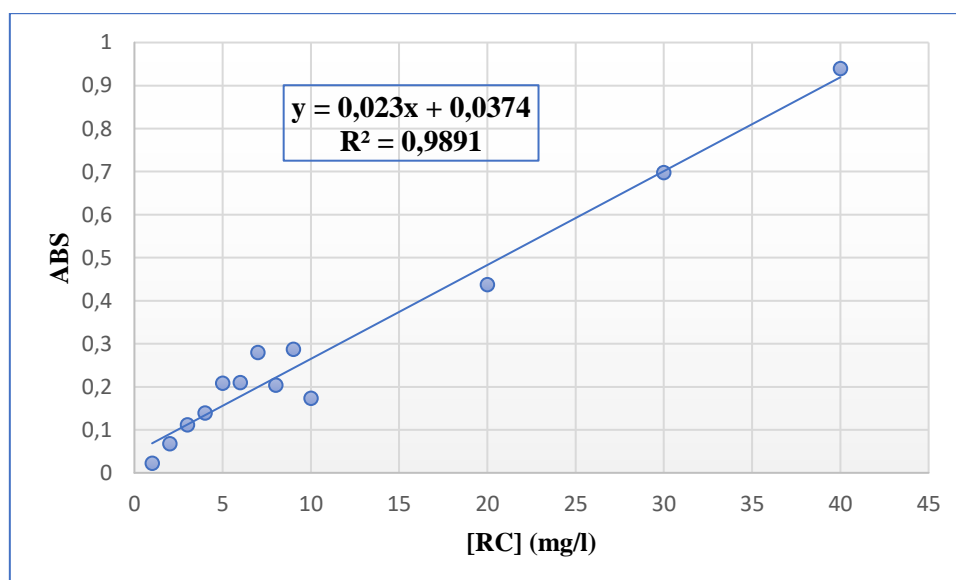


Figure II.8: Courbe d'étalonnage du RC.

La courbe d'étalonnage du RC est linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de régression élevé ($R^2 = 0,9891$), donc la loi de Beer Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentration. On détermine les différentes concentrations du colorant RC dans les échantillons des différents essais d'adsorption.

II.4.3. Résultats des essais d'adsorption

II.4.3.1. Effet du rapport solide-liquide

Pour mettre en évidence l'influence de variation de la masse des adsorbants CCE brut et traités, sur la capacité d'adsorption, des expériences ont été réalisées avec différentes masses d'adsorbants. Les résultats obtenus sont illustrés aux (**figure II.9**), et détaillé dans l'Annexe (tableau 2).

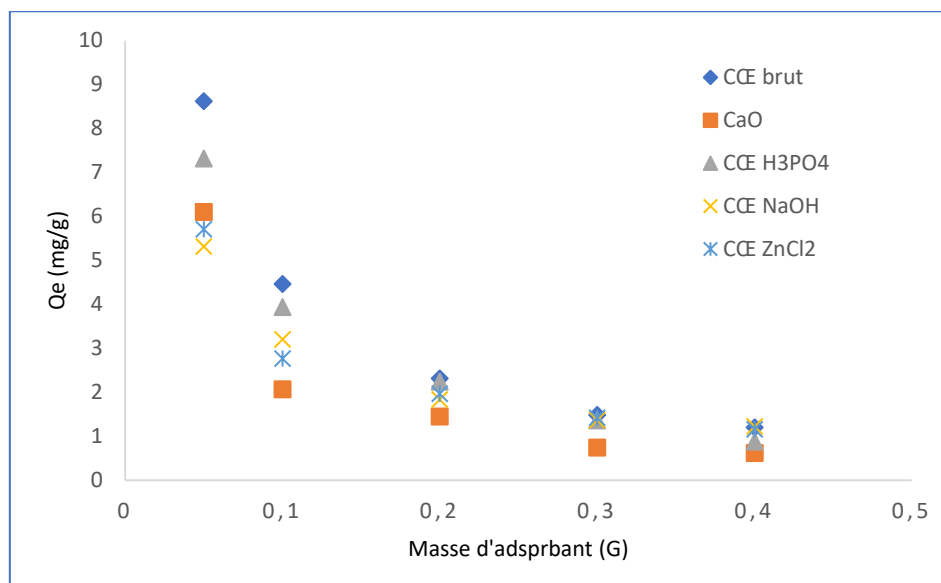


Figure II.9: Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du RC sur les C.CE préparés dans les conditions : ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=50\text{ ml}$, $C_0=10\text{ mg/l}$, $t=2\text{ h}$).

La figure II.9 montre un effet remarquable de la masse de l'adsorbant, l'augmentation de la masse des adsorbants utilisés de 0,05 à 0,4 g entraîne une diminution de la quantité adsorbée en colorant, jusqu'à 0,2 g, à partir de cette valeur la quantité adsorbée du colorant devient stable. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la dose d'adsorbant peut provoquer une agglomération de l'adsorbant, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, les molécules de colorants ne peuvent pas accéder facilement aux sites d'adsorption, donc une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [11].

La quantité de colorant fixé à l'équilibre est 0,2 g pour les différents types d'adsorbants.

II.4.3.2. Effet de la concentration initiale et du temps de contact

La figure II.10 présente l'effet du temps de contact de chaque adsorbant, à différentes concentrations initiales du RC, sur la capacité de l'adsorption du RC par les C. CE.

Les résultats obtenus sont illustrés en détail dans l'Annexe (tableau 3).

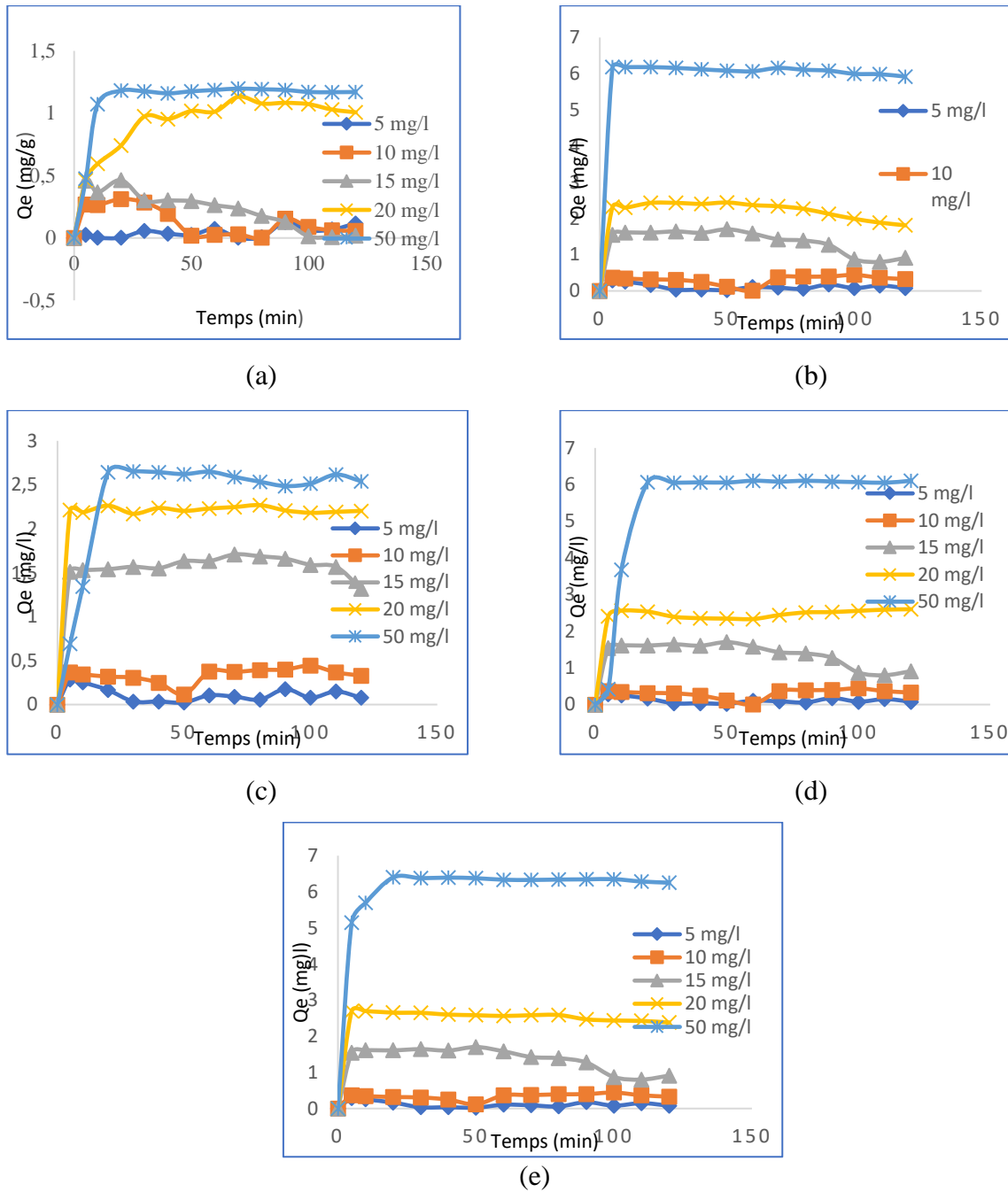


Figure II.10: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du RC sur les CÆ à différentes concentrations initiales du RC dans les conditions: $T=25^{\circ}\text{C}$, $V=50\text{ml}$, $m=0.5\text{g}$, $t=2\text{h}$: (a): CÆ brut, (b): CaO, (c): CÆ NaOH, (d): CÆ H₃PO₄, (e): CÆ ZnCl₂. Les allures de la figure II.10 montrent l'évolution de la quantité du colorant adsorbée par les adsorbants (CÆ brut, CaO, CÆ NaOH, CÆ H₃PO₄, CÆ ZnCl₂) en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales (5, 10, 15, 20 et 50 mg/L) en colorant, et on constate que:

- La quantité adsorbée du RC augmente rapidement dans les premières minutes et elle se stabilise après 20 min presque avec tous les adsorbants utilisés.
- La quantité adsorbée du RC sur les différents types d'adsorbants utilisés est meilleure pour une forte concentration, plus la concentration initiale du RC est élevée, plus la quantité adsorbée est élevée.
- La vitesse d'adsorption croît en même temps que l'augmentation de la concentration initiale en colorant, ainsi que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente aussi avec la concentration, Ceci s'explique par la diffusion des molécules de colorants sur les sites présents à la surface des adsorbants [12].
- On observe aussi une seconde phase plus lente qui peut durer de 20 min jusqu'à 120 min, indiquant une saturation d'adsorption du RC, peut être expliquée que l'adsorption devient moindre due à une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant. Après 20 min l'effet du temps de contact n'a pas d'effet sur la capacité d'adsorption du RC, donc l'équilibre d'adsorption est atteint à 20 min (pour tous les adsorbants utilisés).

Ainsi, les quatre adsorbants traités CaO, CÆ NaOH, CÆ H₃PO₄ et CÆ ZnCl₂ présentent une capacité d'adsorption plus importante, que celle à l'état brut. Ceci peut être dû à la disponibilité d'une plus grande surface de transfert pour les adsorbants traités, due aux modifications induites au niveau des surfaces de ces phases solides.

II.4.3.3. Effet de la température

L'influence de la température est étudiée dans l'intervalle (20C°-50C°), les essais sont réalisés à des mélanges de 50ml de solution de colorant à la concentration de 50 mg/l. La figure suivante représente l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du RC sur les C. Æ utilisées, les résultats obtenus sont illustrés en détails dans l'Annexe (tableau 4).

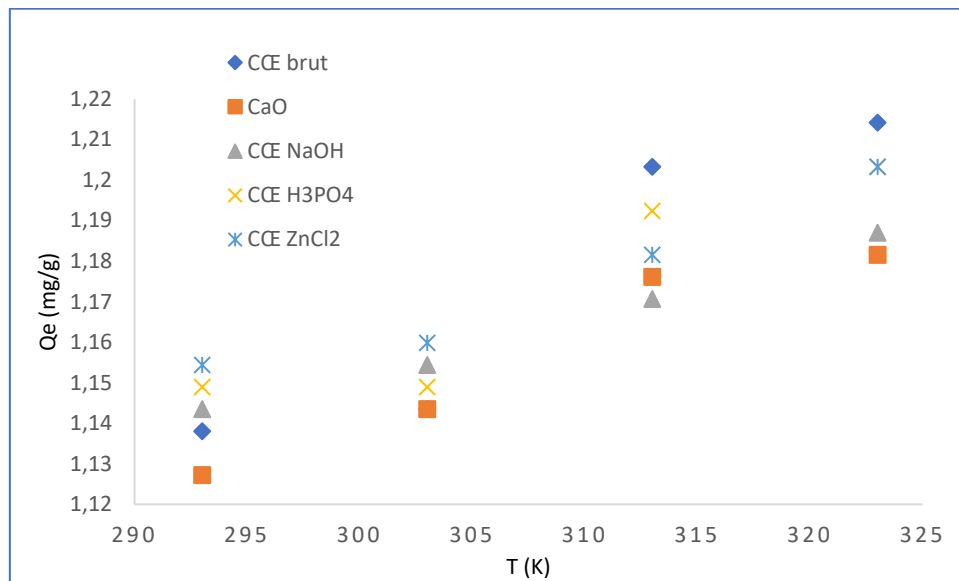


Figure II.11: Influence de la température sur l'adsorption du RC sur les CÉ préparés dans les conditions: $m=0,2$ g, $V=50$ ml, $C_0=50$ mg/l, $t=2$ h.

A partir de la figure II.11, nous pouvons constater que l'augmentation de la température de la solution entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption, ce qui traduit un processus d'adsorption endothermique.

II.4.4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption. Pour déterminer l'isotherme d'adsorption du colorant RC sur les supports testés, on a réalisé des volumes de 50 ml de RC à différentes concentrations, puis on a ajouté 0,2g d'adsorbant (CÉ brut, CaO, CÉ NaOH, CÉ H₃PO₄, CÉ ZnCl₂) et on a laissé sous agitation pendant 2 h.

Nous avons tracé les courbes représentant l'isotherme d'adsorption du RC sur les différents adsorbants utilisés. L'allure obtenue confirme que le processus d'adsorption est de type S selon la classification de Giles et Coll, correspondant à une augmentation de l'affinité entre l'adsorbant employé et le RC après une adsorption initiale.

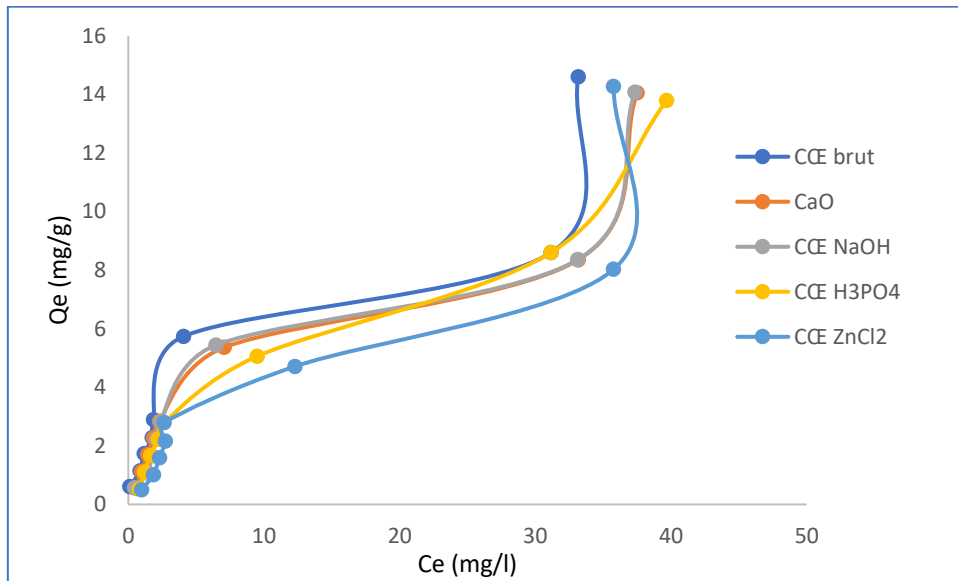


Figure II.12: Isotherme d'adsorption du RC sur les CCE.

II.4.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption les plus utilisés sont ceux de Langmuir et Freundlich. Les figures ci-dessous représentent la modélisation des isothermes d'adsorption du RC.

Les résultats sont illustrés en détail dans l'Annexe (tableau 5).

- Pour l'équation de Langmuir, on trace $\frac{C_e}{Q_e}$ en fonction de C_e , et on obtient une droite de pente $\frac{1}{Q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{KQ_m}$.
- Pour l'équation de Freundlich, on trace $\ln(Q_e) = f \ln(C_e)$, d'où la pente de la droite est n et l'ordonnée à l'origine est $\ln K_f$.

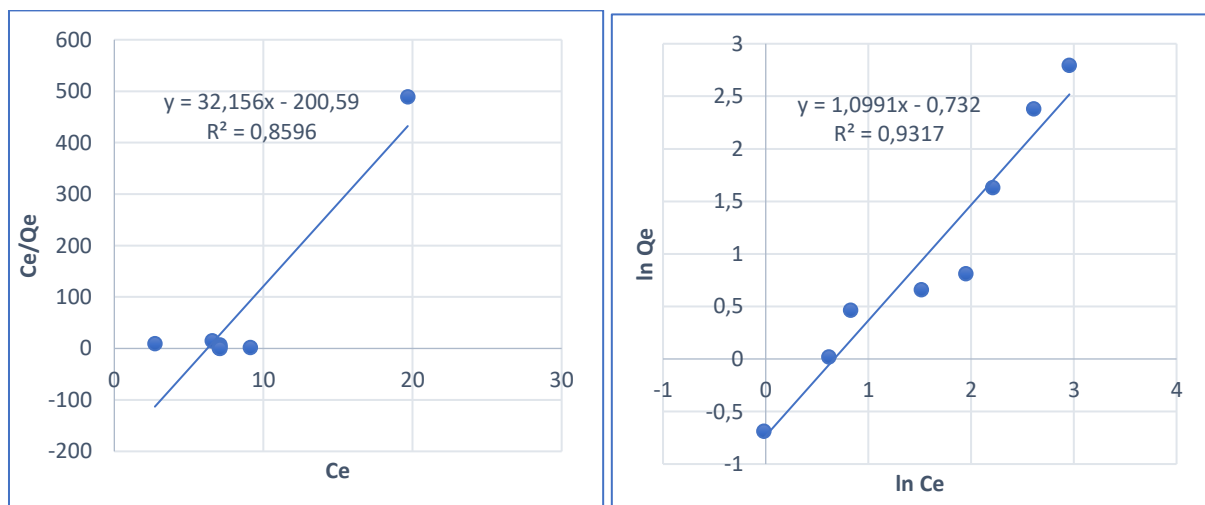


Figure II.13: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir (à gauche) et de Freundlich (à droite) de l'isotherme du RC sur les CCE brut.

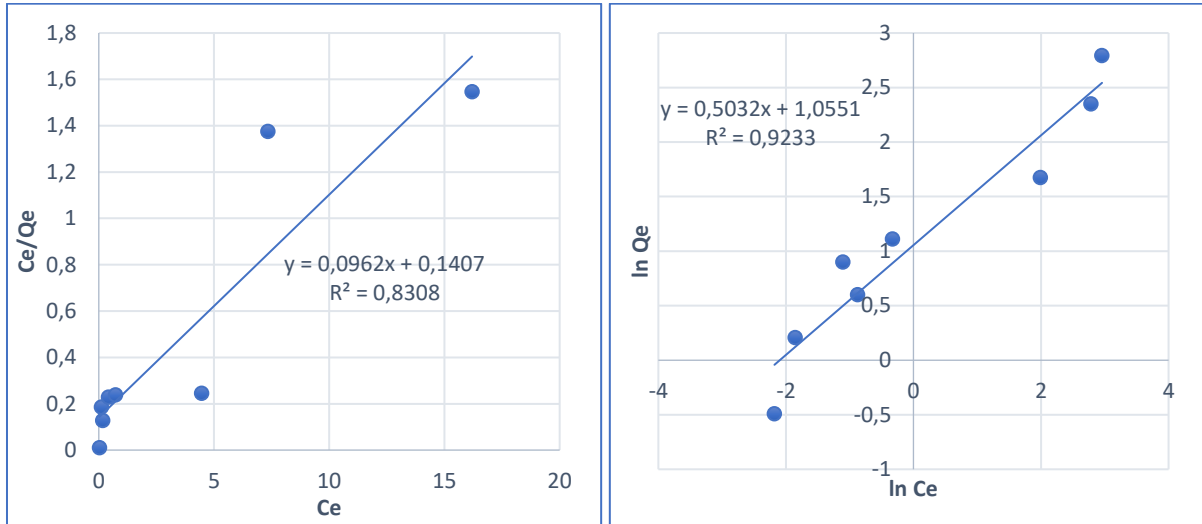


Figure II.14: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir (à gauche) et de Freundlich (à droite) de l'isotherme du RC sur le CaO.

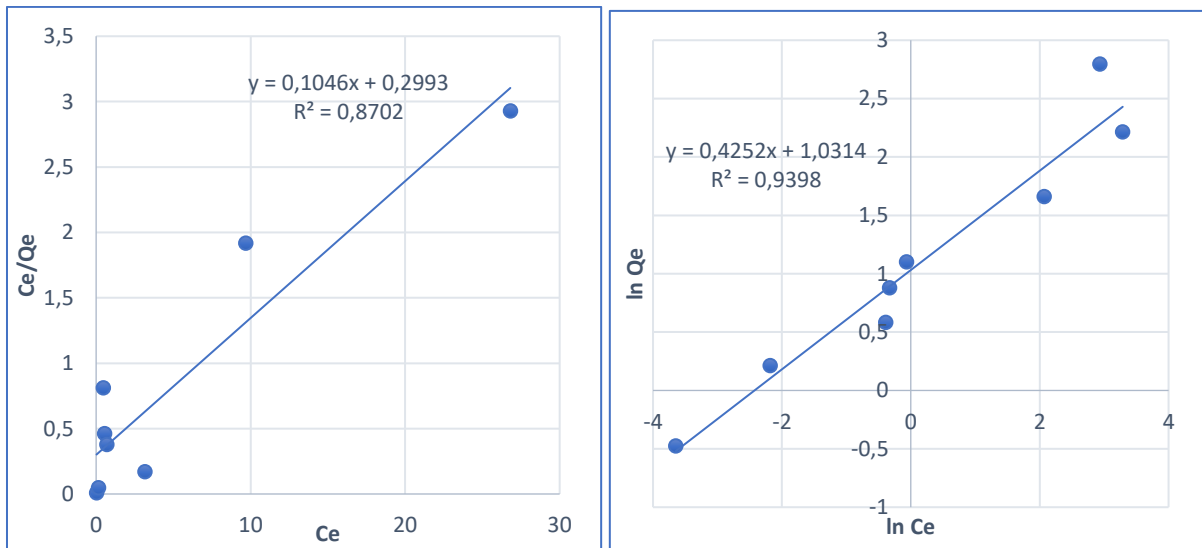


Figure II.15: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir (à gauche) et de Freundlich (à droite) de l'isotherme du RC sur les CCE NaOH.

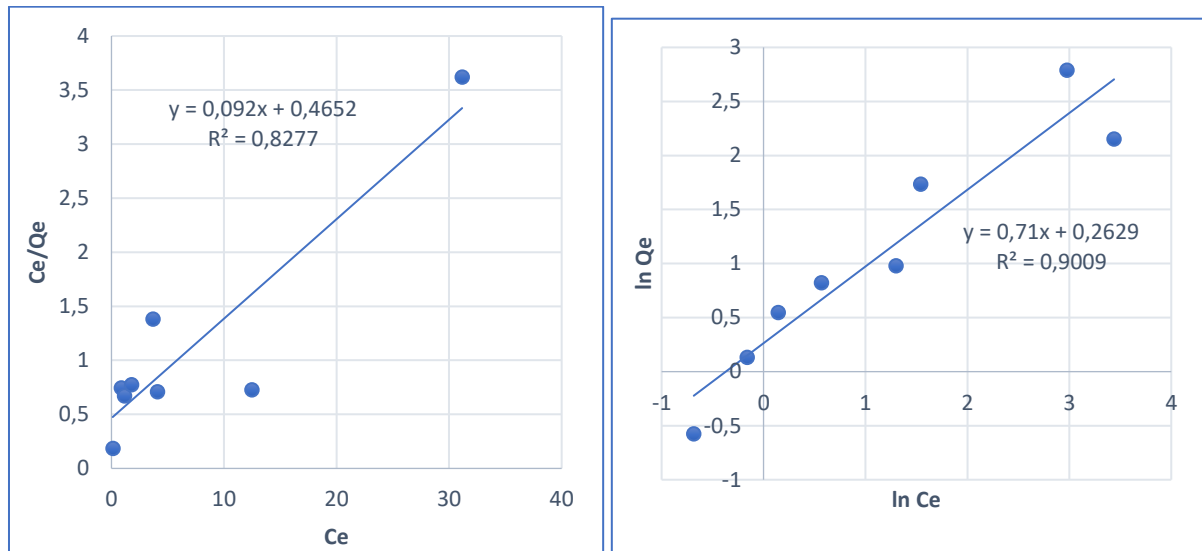


Figure II.16 : modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l’isotherme de RC sur CÆ H₃PO₄.

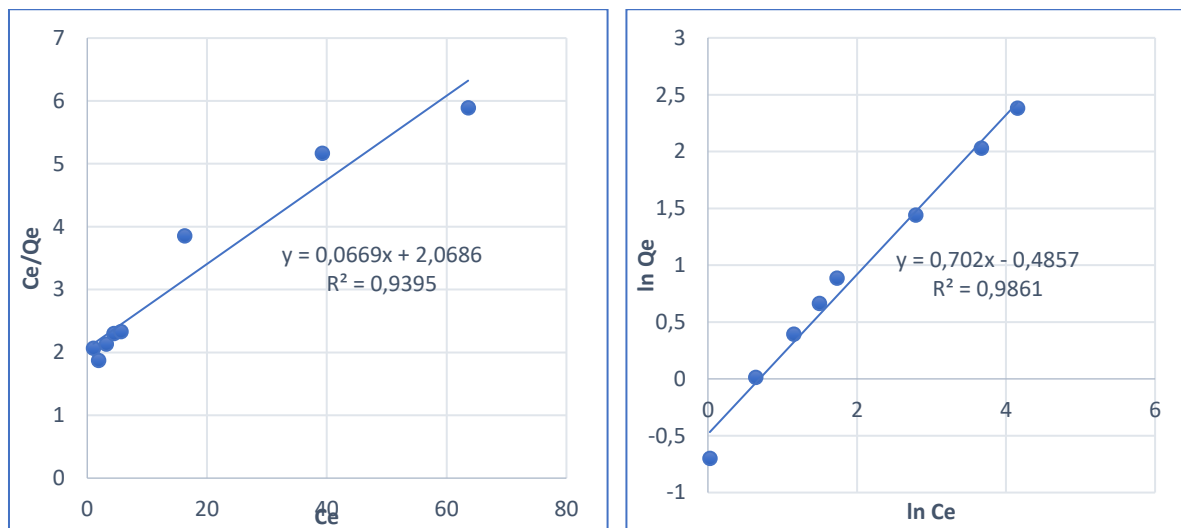


Figure II.17: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir (à gauche) et de Freundlich (à droite) de l’isotherme du RC sur les CÆ ZnCl₂.

Les paramètres et les coefficients de corrélation relatifs à chaque modèle sont synthétisés dans le tableau II.3.

Le modèle de Langmuir présente des coefficients de corrélations inférieures à ceux présentés par le modèle de Freundlich pour les cinq adsorbants; ceci indique que l’isotherme de Freundlich décrit mieux l’adsorption du colorant RC sur nos adsorbants que celui de Langmuir. Donc et d’après la théorie de Freundlich, le cas d’une formation de plus d’une monocouche d’adsorption sur la surface peut être possible.

Tableau II.3: Détermination des paramètres des modèles des isothermes d’adsorption.

Echantillon	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
	R ²	K _l (l/mg)	Q _{max} (mg/g)	R _L	R ²	K _f (mg/lg)	n
CCE brut	0,8596	0,1603	0,0310	0,1425	0,9317	0,4809	0,9098
CaO	0,8308	0,6833	10,3985	0,0284	0,9233	2,8722	1,9873
CCE NaOH	0,8702	0,3496	9,5566	0,0541	0,9398	2,8048	2,3516
CCE H ₃ PO ₄	0,8277	0,1911	11,2436	0,0947	0,9009	1,3007	1,4085
CCE ZnCl ₂	0,9395	0,0323	14,9461	0,3821	0,9861	0,6152	1,4244

Les valeurs de Q_{max} déterminées par le modèle de Langmuir varient à chaque adsorbant, on voit que la Q_{max} des CCE brut est de 0,031 mg/g et elle augmente pour les échantillons activés. L'activation avec ZnCl₂ a donné une quantité adsorbée de 14,94 mg/g qui est la plus élevée par rapport aux autres activations.

La viabilité d'adsorption peut encore se définir à partir d'un paramètre adimensionnel R_L, selon les valeurs obtenues de R_L on considère que l'adsorption est favorable sur tous les CCE utilisées.

II.4.6. Modélisation cinétique d'adsorption

Afin d'examiner le mécanisme d'adsorption présenté par ce présent travail, les modèles cinétiques du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second ordre ont été utilisés pour tester les données expérimentales.

Nous avons mis en contact 50 ml de RC s'une concentration 50 mg/l avec 0,2 g de chaque adsorbant, et soumis à une agitation continue pendant 2 h. des prélèvements ont été effectués à l'aide d'un filtre seringue d'abords après 5 puis chaque 10 min.

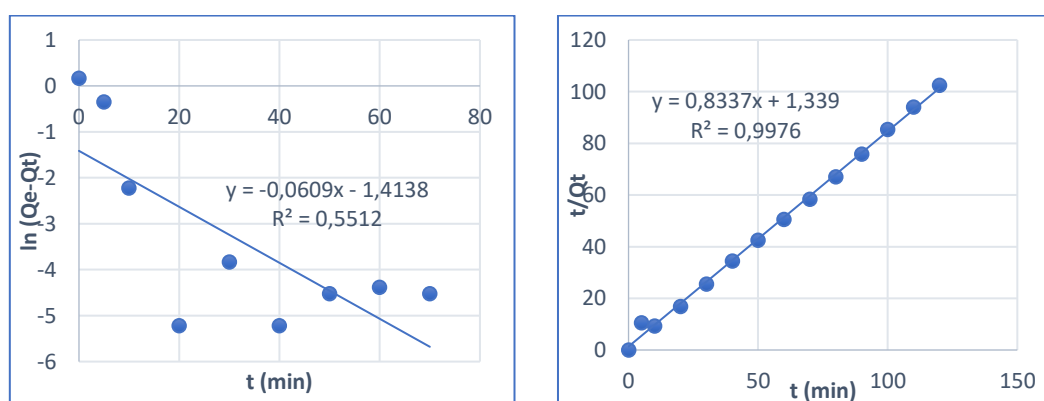


Figure II.18: Modélisation de la cinétique du pseudo premier (à gauche) et deuxième (à droite) ordre des CCE brut.

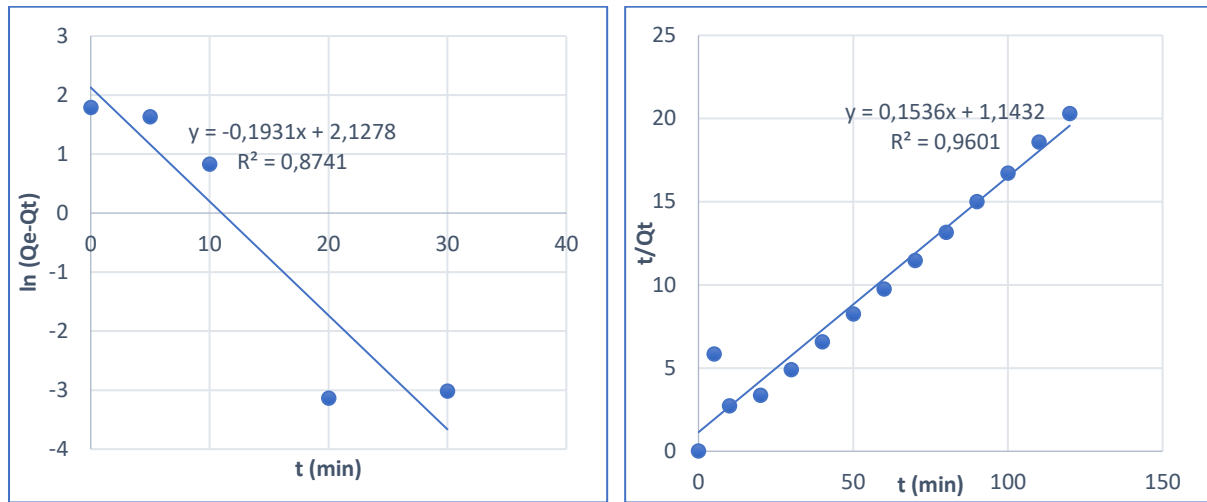


Figure II.19: Modélisation de la cinétique du pseudo premier (à gauche) et deuxième (à droite) ordre du CaO.

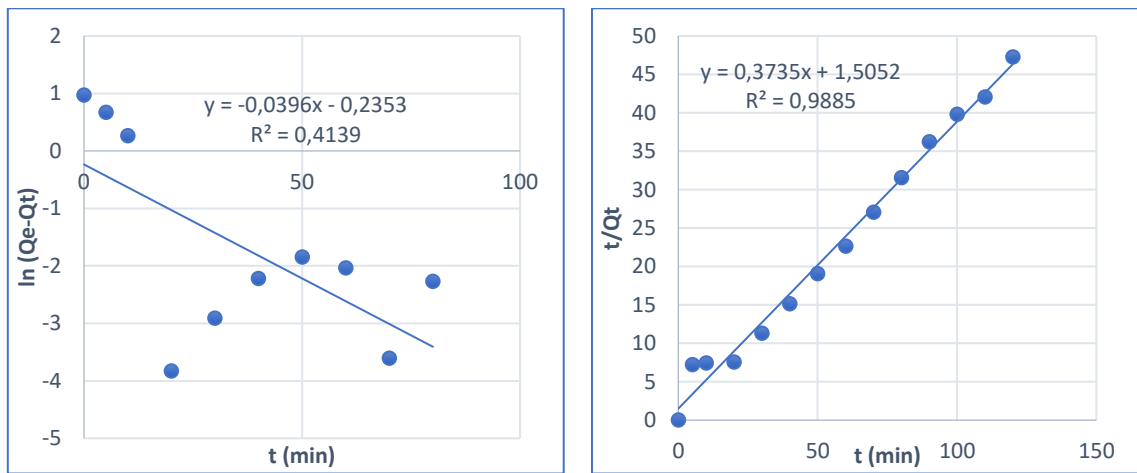


Figure II.20: Modélisation de la cinétique du pseudo premier (à gauche) et deuxième (à droite) ordre des CCE NaOH.

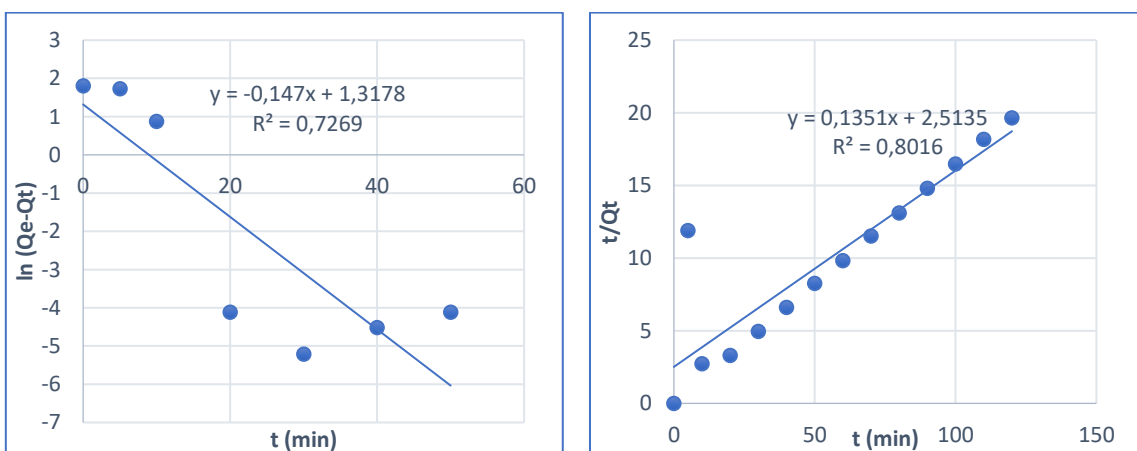


Figure II.21: Modélisation de la cinétique du pseudo premier (à gauche) et deuxième (à droite) ordre des CCE H₃PO₄.

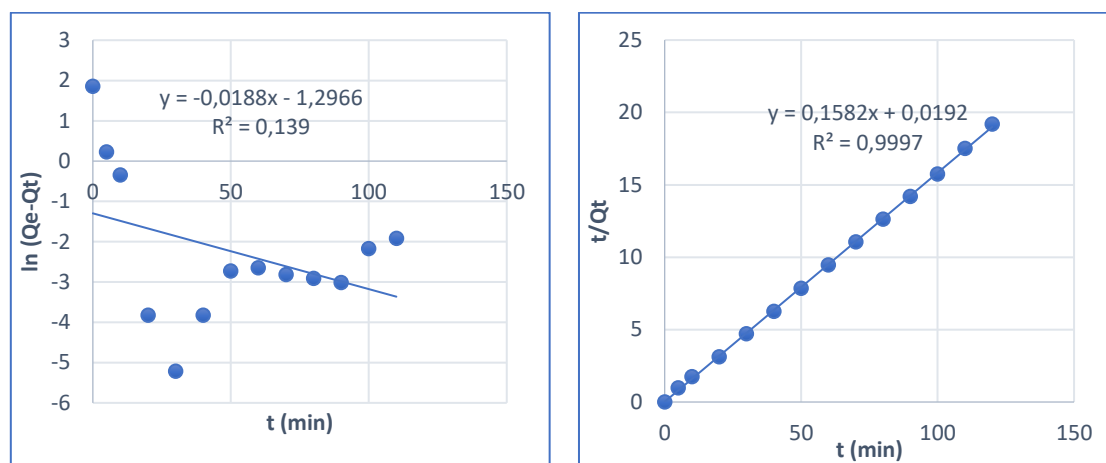


Figure II.22: Modélisation de la cinétique du pseudo premier (à gauche) et deuxième (à droite) ordre des CCE $ZnCl_2$.

Les paramètres et les coefficients de corrélation relatifs à chaque modèle sont synthétisés dans le tableau suivant:

Tableau II.4: Détermination des paramètres des modèles cinétiques du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second ordre.

Echantillon	Pseudo premier ordre			Deuxième ordre		
	R^2	K_1	Q_e	R^2	K_2	Q_e
CCE brut	0,5512	0,1402	0,2432	0,9976	0,5190	1,1994
CaO	0,8741	0,4447	8,3963	0,9601	0,0206	6,5104
CCE NaOH	0,4139	0,0911	0,7903	0,9885	0,0926	2,6773
CCE H_3PO_4	0,7269	0,3385	3,7351	0,8016	0,0072	7,4019
CCE $ZnCl_2$	0,139	0,0432	0,2734	0,9997	1,3035	6,3211

L'application de ces deux modèles pour les différents supports adsorbant, nous a permis de déduire que, la cinétique d'adsorption du colorant RC sur les biosorbants ne peut être décrite par une cinétique du pseudo premier ordre, car la variation de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps n'est pas révélée très linéaire, et les coefficients de régressions R^2 ne sont pas satisfaisants. Par contre elle est décrite par une cinétique de pseudo second ordre dans les valeurs des coefficients de corrélation sont proche de 1. Cela est confirmé par l'ensemble des paramètres cinétiques déterminé à partir de la représentation graphique des modèles cinétiques premiers et seconds ordres.

II.4.7. Etude thermodynamique

Le concept de thermodynamique suppose que dans un système isolé ou l'énergie ne peut pas être gagnée ou perdue.

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie standard libre (ΔG°) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface de solide/liquide.

On a réalisé quatre expériences aux différentes valeurs de température de réaction pour tous les adsorbants testés. On trace $\ln(K_c)$ en fonction de $1/T$ (K).

Le trace des droites $\ln(K_c) = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de ΔH° (pente de la droite) et de ΔS° (ordonnée à l'origine).

Les résultats obtenus sont illustrés ci-dessous, et détaillé l'Annexe (tableau).

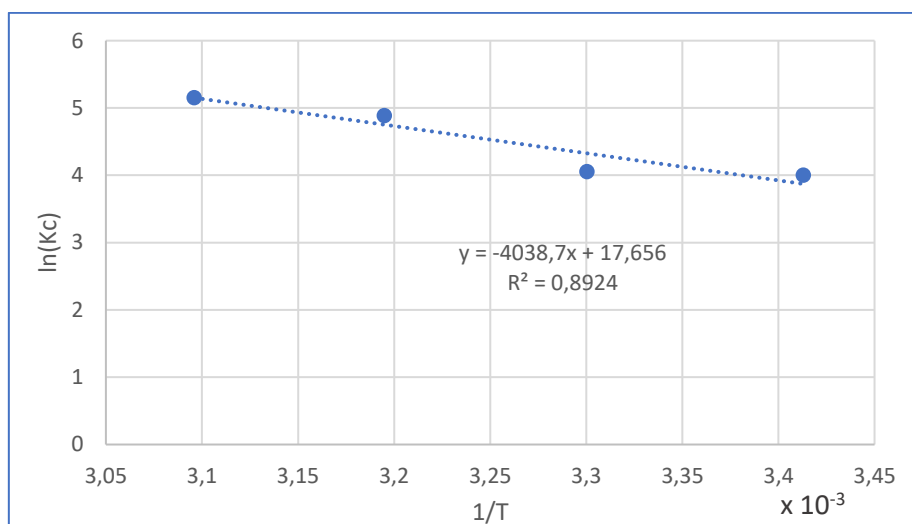


Figure II.23: Relation entre la constante d'équilibre ($\ln K_c$) et la température pour les CCE brut.

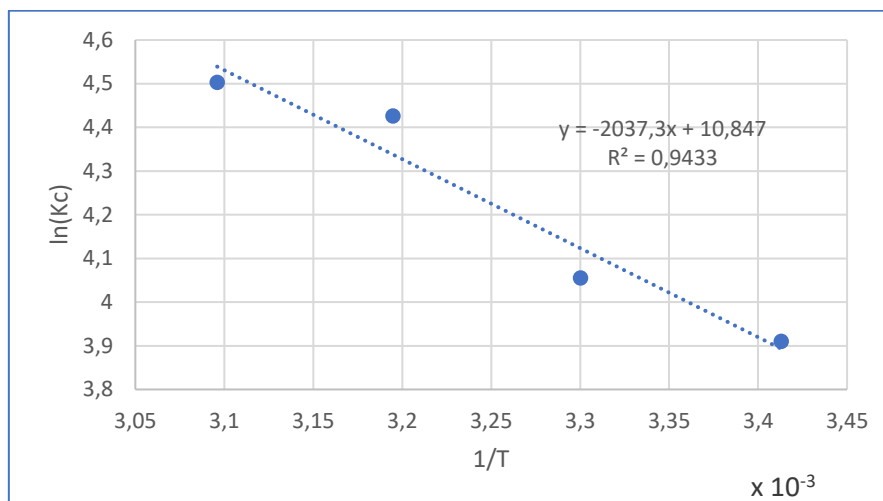


Figure II.24: Relation entre la constante d'équilibre ($\ln K_c$) et la température pour le CaO.

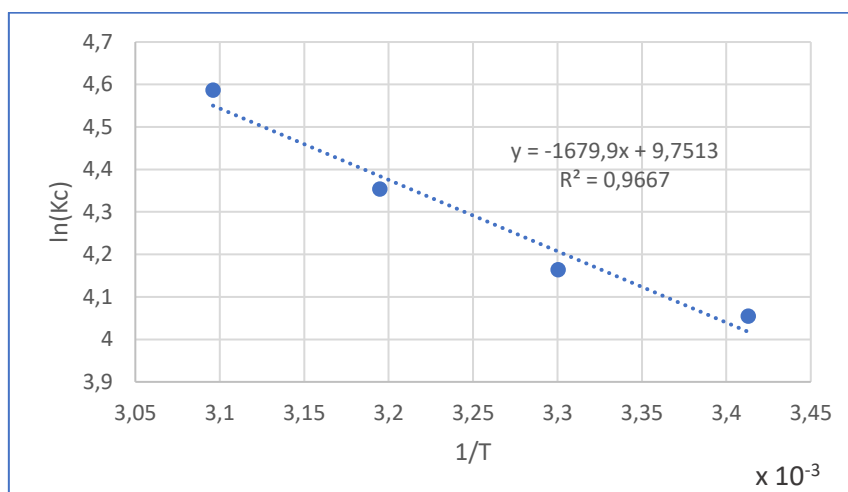


Figure II.25: Relation entre la constante d'équilibre ($\ln K_c$) et la température pour les CCE NaOH.

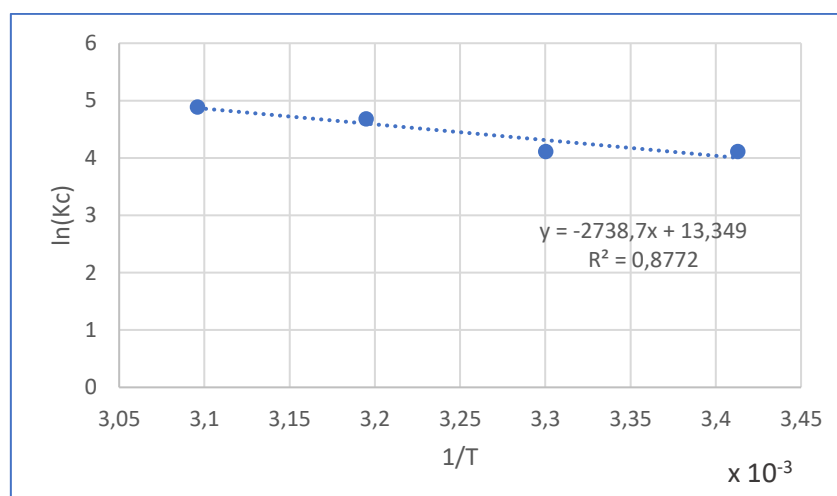


Figure II.26: Relation entre la constante d'équilibre ($\ln K_c$) et la température pour CCE H_3PO_4 .

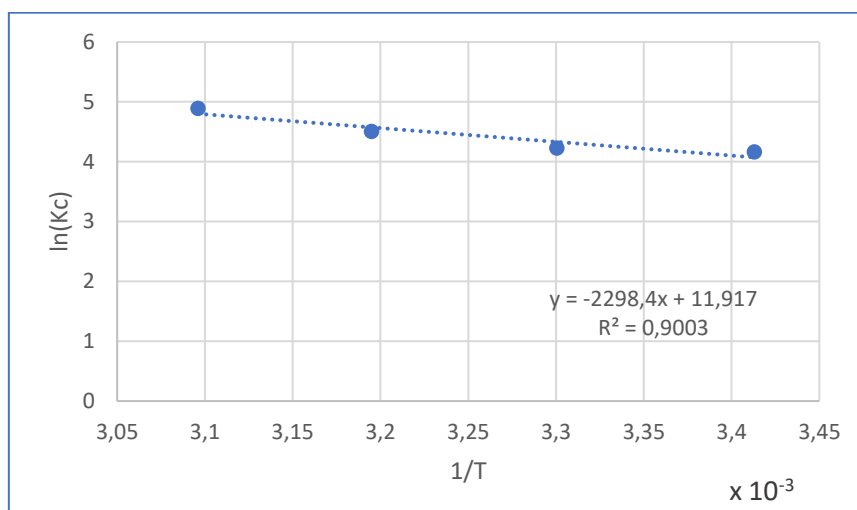


Figure II.27: Relation entre la constante d'équilibre ($\ln K_c$) et la température pour CCE $ZnCl_2$.

Les paramètres de chaque adsorbant sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau II.5: Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du RC par les CCE.

Echantillon	Paramètre thermodynamique	Température (°C)			
		20	30	40	50
CCE brut	ΔH° (J/mol)	485,4206			
	ΔS° (J/mol.K)	146,8979			
	ΔG° (J/mol)	-42555,669	-44024,649	-45493,628	-46962,607
CaO	ΔH° (J/mol)	244,8677			
	ΔS° (J/mol.K)	90,2470			
	ΔG° (J/mol)	-26197,514	-27099,985	-28002,455	-28904,926
CCE NaOH	ΔH° (J/mol)	201,9110			
	ΔS° (J/mol.K)	81,1308			
	ΔG° (J/mol)	-32212,487	-33323,124	-34433,761	-35544,397
CCE H_3PO_4	ΔH° (J/mol)	329,1706			
	ΔS° (J/mol.K)	111,0636			
	ΔG° (J/mol)	-23569,418	-24380,726	-25192,034	-26003,342
CCE $ZnCl_2$	ΔH° (J/mol)	276,25			
	ΔS° (J/mol.K)	99,1494			
	ΔG° (J/mol)	-28774,535	-29766,030	-30757,524	-31749,019

On constate que:

Les valeurs positives de ΔH° pour les différents adsorbants indiquent la nature endothermique de l'adsorption.

Les valeurs positives d'entropie ΔS° montrent que l'adsorption du RC sur les CCE est accompagnée par un désordre du milieu (les molécules du colorant adsorbé sur la surface des CCE sont organisées d'une façon aléatoire).

Les valeurs négatives de ΔG° sont due au fait que le processus d'adsorption était spontané.

II.4.8. Etude comparative entre les différentes CCE activées utilisées

Afin d'approfondir ces études, nous avons comparé les résultats de la capacité d'adsorption (Q_{\max}) des coquilles d'œuf brut et celles traitées avec différents agents chimiques, ainsi que le rendement d'élimination (R%) du rouge congo (figure II.28 et tableau II.6).

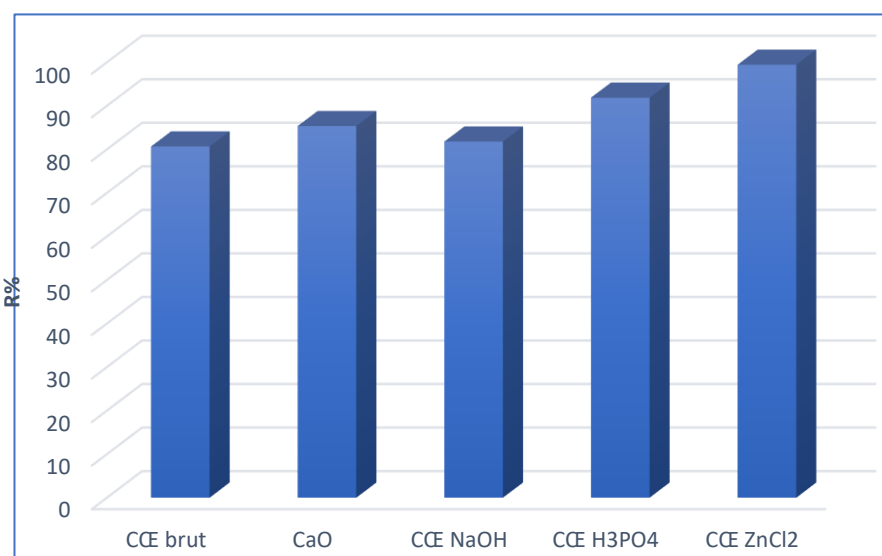


Figure II.28: Rendement d'élimination du RC sur les supports adsorbant utilisés.

Tableau II.6: comparaison de la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination sur les adsorbants préparés.

Adsorbant	Q_{\max} (mg/g)	R%
CCE brut	0,0310	80,6434
CaO	10,3985	85,3391
CCE NaOH	9,5566	81,7739
CCE H ₃ PO ₄	11,2436	91,8608
CCE ZnCl ₂	14,9461	99,4260

Une comparaison de la capacité d'adsorption du RC sur les différents biosorbants, montre que le support obtenu à partir des CCE brut est peu favorable pour éliminer ce colorant, parce qu'il présente un faible taux d'adsorption comparativement aux supports obtenus suite aux activations.

D'autre part, les résultats montrent clairement que l'activation des CCE présente une capacité d'adsorption très importante. L'illustration des résultats obtenues montre que, le rendement d'adsorption du RC est important pour les supports CCE H_3PO_4 et CCE $ZnCl_2$ avec un taux de 91% et de 99% respectivement, mais un rendement moins important est obtenu pour CaO et CCE NaOH par rapport au support brut où ils atteignent des valeurs de 85% et de 81% par rapport à 80% respectivement.

Donc on peut dire que la modification apportée au support CCE $ZnCl_2$ est la plus efficace avec un $Q_{max} = 14,94$ mg/g.

En conclusion, nous prouvons dire que le processus de traitement par activation chimique et thermique a joué un grand rôle dans l'augmentation de la capacité d'adsorption des coquilles d'œuf.

II.5. Caractérisation des biosorbants utilisés

II.5.1. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface des coquilles d'œuf traitées avec $ZnCl_2$, la structure a été observée par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus pour ce matériau avant et après adsorption sont présentés sur la figure II.29.

Les principales bandes que l'on observe sont les suivantes :

- Une bande de vibration apparaît vers $3463, 3460\text{ cm}^{-1}$ pour les CCE $ZnCl_2$ avant et après adsorption respectivement, qui est assignée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles OH (de carboxyle, phénols ou alcools) ou lié aux groupements amines (NH). Elle correspond aussi de l'eau adsorbé dans le support adsorbant.
- Une autre bande apparaît environ de $2524, 2526\text{ cm}^{-1}$ pour les CCE $ZnCl_2$ avant et après adsorption respectivement, elle est attribuée aux groupements $C\equiv C$ ou lié aux groupements amines N-H. Ce pic est moins important après l'adsorption par rapport à celle de CCE $ZnCl_2$.

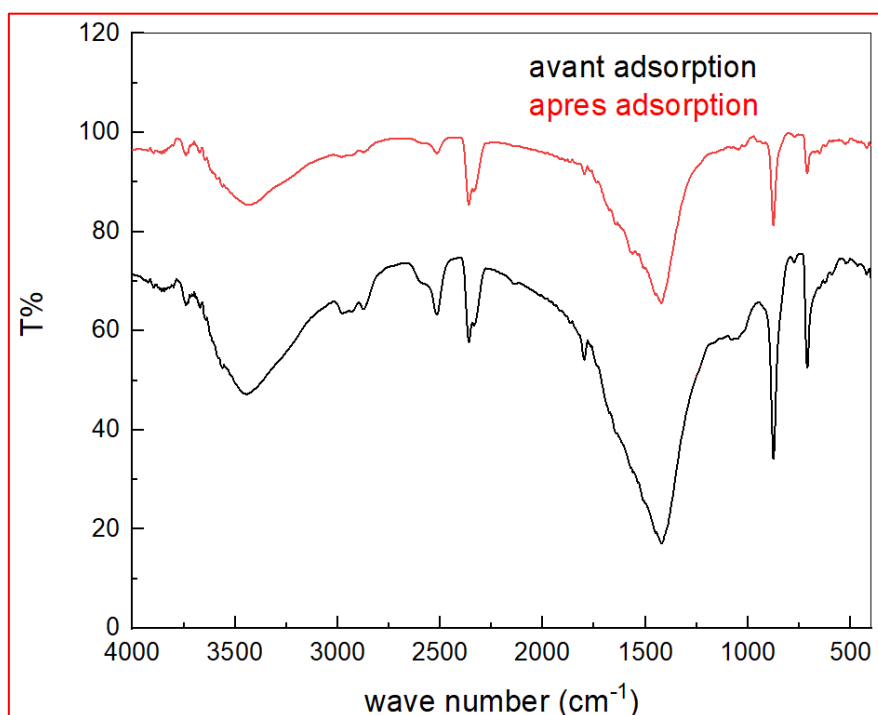


Figure II.29: Spectres IR pour les CŒ ZnCl_2 avant et après adsorption.

- Dans la même région on a un autre pic vers 2362, 2363 cm^{-1} pour les CŒ ZnCl_2 avant et après adsorption respectivement, il s'agit des liaisons $\text{C}\equiv\text{N}$.
- Une large bande à environ 1430 et 1431 cm^{-1} pour les CŒ ZnCl_2 avant et après adsorption respectivement, peut être affecté à la bande de flexion C-O.
- Les bandes enregistrées à [877-712] et [879-712] cm^{-1} respectivement sont résultantes des vibrations d'élongation C-H.

Le tableau suivant résume les principaux groupes fonctionnels des coquilles d'œuf traitées avec ZnCl_2 avant et après adsorption.

Tableau II.7: Attributions des bandes IR existants dans les CŒ étudiées.

Longueur d'onde (cm^{-1})	Liaison	Nature
3463, 3460	O-H / N-H	Élongation
2524, 2526	$\text{C}\equiv\text{C}$ / N-H	Élongation
2362, 2363	$\text{C}\equiv\text{N}$	Élongation
1430 et 1431	C-O	Élongation
[877-712] et [879-712]	C-H	Élongation

II.5.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de diffraction de rayon X de coquille d'œuf traitée avec $ZnCl_2$ sont représentés dans la figure suivante et à l'aide du logiciel Highscore on a indiqué les pics.

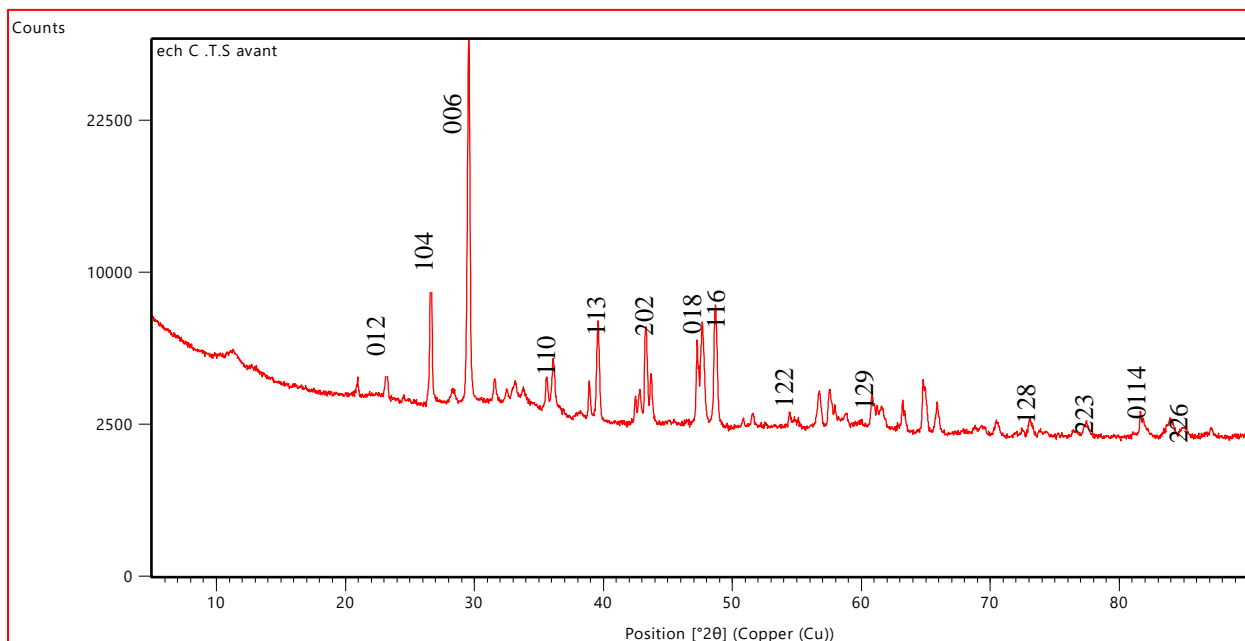


Figure II.30: Diagramme de diffraction des rayons X des Cœ $ZnCl_2$.

La figure II.32 montre en générale une structure cristalline de ce matériau dans le domaine allant de 21° à 87° , et une faible structure amorphe.

Le tableau II.8 présente la composition de quelques principaux éléments des coquilles d'œuf traitées avec $ZnCl_2$, utilisées dans les expériences d'adsorption du rouge congo.

Tableau II.8: Composition élémentaire des Cœ $ZnCl_2$.

Composé	Pourcentage (%)
$CaCO_3$	47
SiO_2	45
FeS	43
C	42
Zn_2Cu_2	27
Zn_4O	22

II.5.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la surface extérieure du CÆ avant [13] et après l'activation avec ZnCl_2 . Ainsi que, avant et après l'adsorption du colorant RC est obtenu à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Sa résolution élevée et sa grande profondeur de champ permet une excellente compréhension de la morphologie des échantillons analysés. Afin de visualiser la structure poreuse du CÆ, nous avons procédé à des différents agrandissements.

Les images MEB avant et après activation sont présentées sur la Figure II.30.

Les images MEB avant et après adsorption sont présentées sur la Figure II.31.

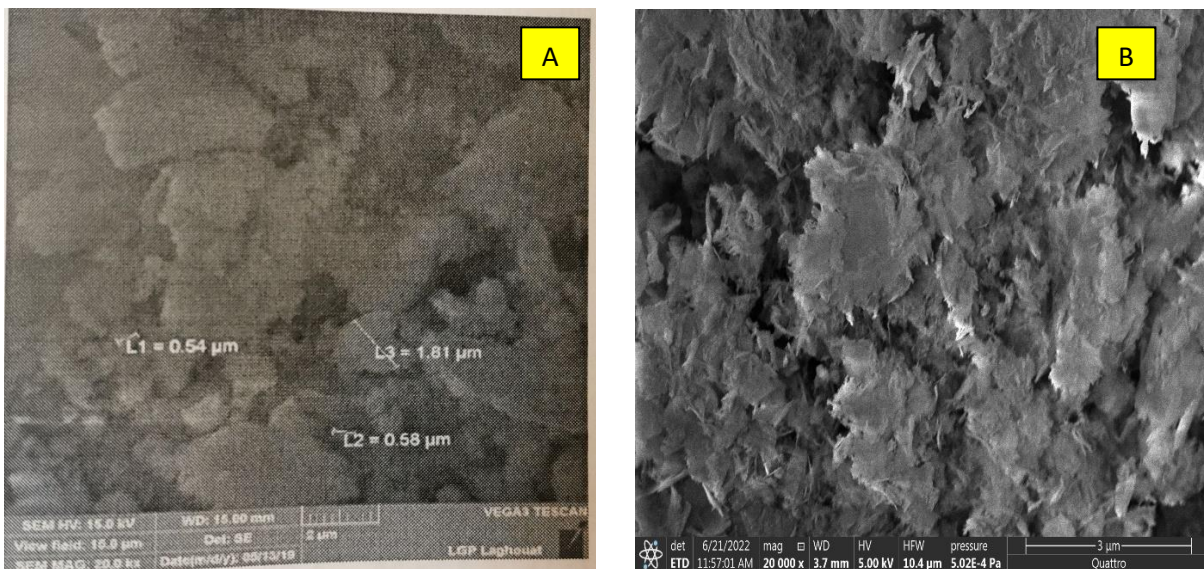


Figure II.31: Images MEB des coquilles d'œuf brut (A) et celles traitées avec ZnCl_2 (B).

Les micrographes électroniques à balayage indiquent clairement la texture extérieure et la morphologie de l'adsorbant (figure II.30). La morphologie externe de la surface des CÆ brut est différente de celle de CÆ traitée avec le ZnCl_2 .

Après avoir été traité avec le chlorure de zinc, les CÆ ZnCl_2 ont une structure très irrégulière et plus poreuse que les CÆ à l'état brut, et donc une surface spécifique plus grande, justifiant une meilleure capacité d'adsorption (reste à confirmer avec l'analyse BET).

En présence du colorant (figures II.31 D,F,H), un changement de la structure des CÆ a été observé, ce dernier recouvre plus ou moins les pores du matériau et forme une couche de dépôt en surface (agrégats). On constate que la surface est complètement recouverte avec le colorant, c'est à dire une accumulation par les molécules du colorant sur la surface externe du matériau.

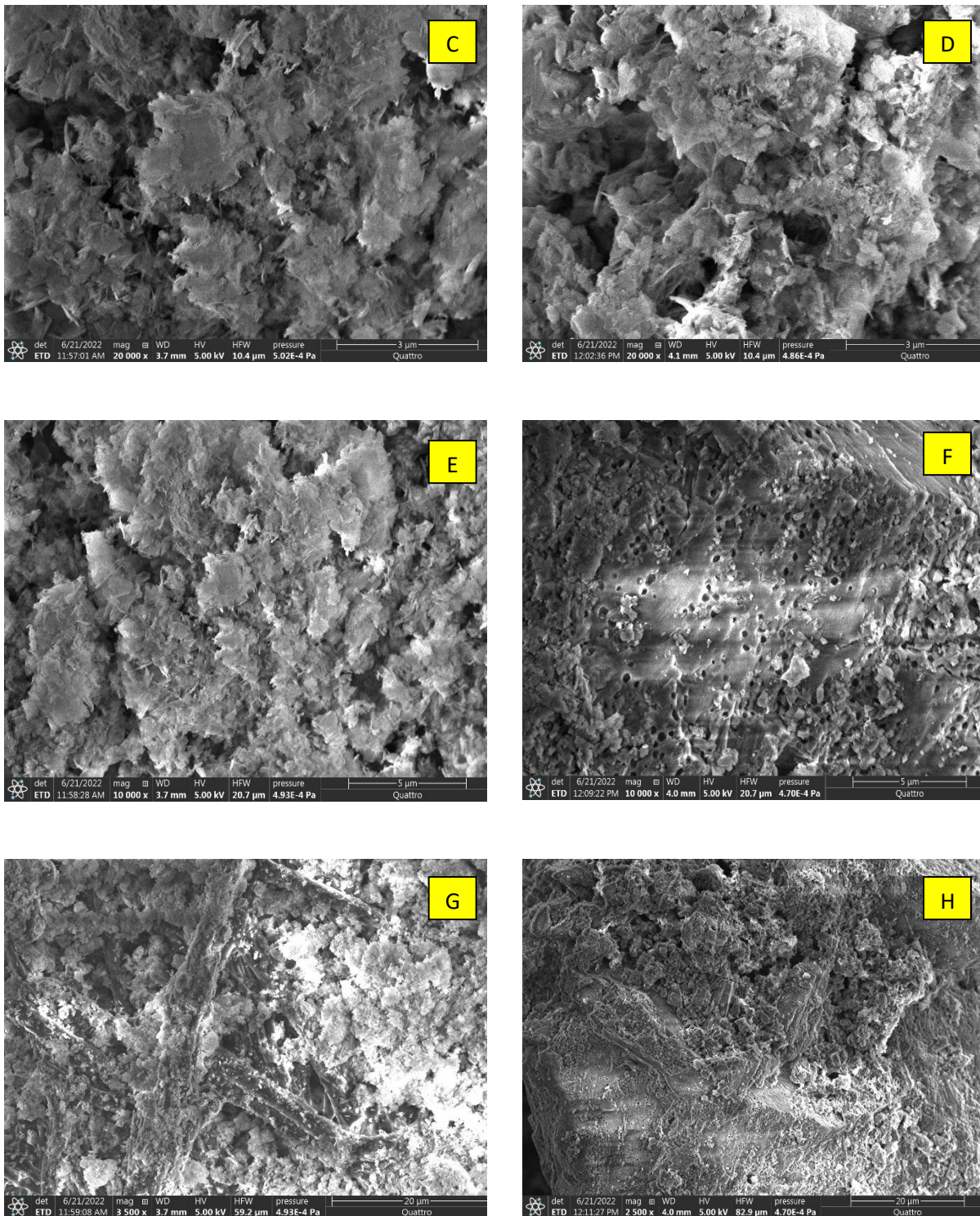


Figure II.32: MEB micrographes avec différents agrandissements du C E ZnCl_2 avant adsorption (C,E,G) et après adsorption (D,F,H) du RC.

II.5.4. Détermination de surface spécifique par la méthode de BET

(En cours).

Références bibliographiques

- [1]. H. IBRAHIM, Y. OUAZINE, « Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym », mémoire de master, université A.MIRA-BEJAIA, (2014), p 23.
- [2]. A. GANDON, « Détermination de constante d'acidité de molécules ionisables par spectrophotométrie UV-visible et par l'analyse des composantes principales », thèse de doctorat, université de Limoges, (2014), p 19.
- [3]. M. ZARROUKI, « Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide: Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif », HAL open science, (1990), p 16.
- [4]. J. MARTEAU, « Caractérisation multi-échelle et analyse par essai d'indentation instrumentée de matériaux à gradient générés par procédés mécaniques et thermochimiques de traitement de surface », thèse de doctorat, université Technologique de Compiègne, (2013), p 9.
- [5]. Y.AGOUAR, A.HIDEUR, K. MOKRI, « Contribution à la caractérisation des polymères soumis à des décharges couronne », mémoire d'Ingénieur d'Etat en Electrotechnique, université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, (2013), p 30, 25.
- [6]. S. BOUCHRIT, « Le comportement a la corrosion chimique des couches minces de ZnO par spry pyrolyse », mémoire de magister, université Mohamed kheider-Biskra, (2013), p43.
- [7]. Centre Commun d'Analyses CCA, « Fiche N°6 appareil BET méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) », université Moulay Ismail, MAROC.
- [8]. N. CHAOUCH, « Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées », thèse de doctorat, université Hadj Lakhdar – Batna, (2014), p 72.
- [9]. P. MARIE, « Bio minéralisation de la coquille d'œuf de poule: caractérisation des protéines de la matrice organique impliquées dans l'initiation de la minéralisation », thèse de doctorat, université François-Rabelais De Tours, (2015), p 11.
- [10]. D. R. LIDE, « Handbook of chemistry and physics », 84th edition, (2003-2004), CRC press, p 4-7.

[11]. V.K. Gupta, A. Mittal, V. Gajbe, « Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials », *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005) 89–98.

[12]. B. Karagozoglou, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobya, « The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies », *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 297–306.

[13]. I. MOUHOUBI, « élimination du Crystal violet par l'oxyde de calcium préparé à partir de coquille d'œufs », mémoire de master, université Amar Thelidji de Laghouat, (2019), p 22.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail on a pu atteindre nos objectifs tels que les travaux réalisés dans cet ouvrage qui consistent à tester la capacité et l'efficacité de support modifier au laboratoire, issu d'un déchet organique, en vue de la dépollution des eaux usées industrielles chargées en polluants textiles.

La première partie consiste à préparer les supports en utilisant deux modes d'activation chimique et thermique avec différents agents activant.

La deuxième partie sert à étudier l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption. Les résultats obtenus relatifs à la cinétique, les isothermes et la thermodynamique d'adsorption qui ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du colorant rouge congo sur les biosorbants (coquilles d'œufs traités). Ensuite on a effectué des caractérisations du meilleur support par les techniques d'analyses suivantes IRTF, DRX, et MEB.

Les résultats obtenus ont montré que:

- ✓ L'effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption diminue respectivement avec l'augmentation de la masse d'adsorbant.
- ✓ Nos charbons actifs sont mieux adsorbés pour les fortes concentrations que pour les faibles concentrations.
- ✓ Le temps de contact est très rapide et presque instantané où l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 20 min.
- ✓ Le modèle du pseudo second ordre est le modèle établi dans cette étude pour simuler les cinétiques d'adsorption du RC sur les biosorbants avec un facteur de corrélation R^2 proche de 1.
- ✓ Le processus de la biosorption du colorant RC sur les cinq biosupports utilisés exprime mieux le modèle de Freundlich.
- ✓ Selon le modèle de Langmuir, on a trouvé que le biosupport qui a une quantité d'adsorbance élevée, est celui qui est traité avec le chlorure de zinc, avec $Q_{\max} = 14.95$ mg/g et avec un taux d'élimination qui atteint la valeur de 99.42%.
- ✓ Les bioadsorbants qui subissent des activations chimiques ou thermiques, donnent des résultats plus intéressants pour l'élimination du rouge congo.
- ✓ L'étude thermodynamique nous a permis de constater que le processus d'adsorption est spontané et endothermique.

Conclusion générale

En conséquence on peut considérer que notre étude a atteint son but et ouvre la voie à d'autres recherches pour une application plus large de ce type de supports à l'élimination d'autres polluants et plus particulièrement la pollution minérale.

Annexe

Annexe1: Principes des techniques d'analyse et de caractérisation utilisées.

1. Spectrophotométrie UV-Visible

1.1. Définition

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [1].

1.2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier. Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [1].

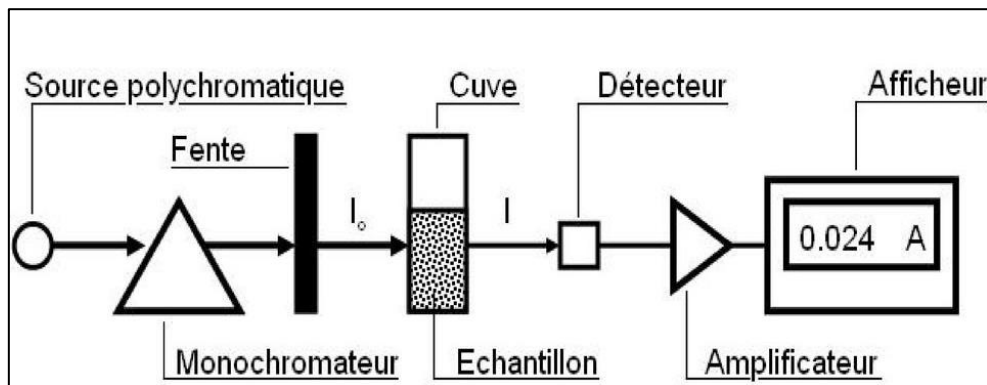


Figure 1: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible [2].

1.3. Loi de BEER-LAMBERT

La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. Cette relation s'écrit:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (1)$$

Avec:

A: Absorbance.

I: intensité du faisceau émergent.

I₀: intensité du faisceau incident.

ϵ : coefficient de d'extinction moléculaire de la substance à analyser.

l : épaisseur de la cuve.

C : concentration de la substance à analyser.

La loi de BEER-LAMBERT est valable sur la partie linéaire de la droite d'étalonnage [3].

2. Microscope électronique à balayage (MEB)

2.1. Introduction

Le Microscope Electronique à Balayage est fondé sur les interactions électrons-matière. Il permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures [4]

2.2. Principe de fonctionnement du MEB

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique pour l'observation de la surface. Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau incident d'électrons primaires et l'échantillon génère principalement trois types d'émissions qui apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon [5].

3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier «FTIR»

3.1. Introduction

La spectroscopie infrarouge dans le domaine de longueur d'onde de l'infrarouge moyen (entre 2.5 et 25 μm) sonde les vibrations intramoléculaires au sein de molécules sous forme solide, liquide ou gazeuse. Les modes de vibration actifs en infrarouge impliquent des variations de moments dipolaires dynamiques au sein du système étudié dans la gamme d'énergie transmise de nombre d'onde (4000 à 400 cm^{-1}) [5].

3.2. Principe

Cela dépend de l'échantillon à analyser. Classiquement, un échantillon solide est broyé avec du bromure de potassium (KBr), qui est transparent dans l'IR, et pressé sous forme de pastille, ou préparé en fine lame et placé entre deux fenêtres KBr, tandis que les liquides sont mesurés directement ou dilués avec un solvant transparent dans l'IR.

Cette méthode d'analyse vibrationnelle et non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectromètres mesurent les nombres d'ondes (cm^{-1}) [5].

4. Diffraction de rayons X (DRX)

4.1. Introduction

La diffraction de rayons X permet une étude cristallographique des couches minces sur toute leur épaisseur. Outre l'identification de la structure cristalline des phases formées dans le film, les diffractogrammes obtenus renseignent sur l'orientation des grains, leur taille, leurs défauts ainsi que leur état de contraintes [6].

4.2. Principe

L'échantillon est placé dans un mortier en agate et broyé manuellement avec un pilon jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine. La poudre est ensuite répartie de manière homogène sur le porte échantillon de l'appareil de Diffraction.

Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés (cristal). Une partie du faisceau incident est diffractée par les atomes sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde [6].

Annexe 2: Résultats des essais d'adsorption.

Tableaux 1 et 2 représentent les résultats des essais d'adsorption concernant la gamme d'étalonnage et l'effet de la masse des coquilles d'œuf respectivement.

Tableau 1: Gamme d'étalonnage.

Concentration (mg/l)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ABS pour $\lambda =$ 505 nm	0,022	0,067	0,111	0,139	0,208	0,209	0,279	0,203	0,287
Concentration (mg/l)	10	20	30	40					
ABS pour $\lambda =$ 505 nm	0,173	0,437	0,697	0,939					

Tableau 2: Résultats effet de masse de C.Œ.

Echantillon	m (g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/l)
CŒ brut	0,05	1,3739	8,6260
	0,1	1,0695	4,4652
	0,2	0,7217	2,3195
	0,3	1,0695	1,4884
	0,4	0,3739	1,2032
CaO	0,05	3,8956	6,1043
	0,1	5,8521	2,0739
	0,2	4,2	1,45
	0,3	5,5043	0,7492
	0,4	5,0260	0,6217
CŒ NaOH	0,05	4,6782	5,3217
	0,1	3,5913	3,2043
	0,2	2,6347	1,8413
	0,3	1,7652	1,3724
	0,4	0,2	1,225
CŒ H₃PO₄	0,05	2,6782	7,3217
	0,1	2,1130	3,9434
	0,2	1,0260	2,2434
	0,3	1,8086	1,3652
	0,4	2,8956	0,8880
CŒ ZnCl₂	0,05	4,2869	5,7130
	0,1	4,4608	2,7695
	0,2	2,1130	1,9717
	0,3	1,4608	1,4231
	0,4	0,7217	1,1597

Tableaux 3 et 4 représentent les effets de la concentration initiale et du temps de contact des coquilles d'œuf d'une part et de l'effet de la température d'autre part, respectivement.

Annexe

Tableau 3: Résultats de l'effet de concentration initiale et du temps de contact des C.Æ.

Qe de CÆ brut					
Temps (min)	C= 5 mg/l	C= 10 mg/l	C= 15 mg/l	C= 20 mg/l	C= 50 mg/l
0	0	0	0	0	0
5	0,0239	0,2684	0,4586	0,4641	0,4750
10	0,0021	0,2630	0,3663	0,5946	1,0728
20	0,0021	0,3119	0,4641	0,7413	1,1815
30	0,0565	0,2847	0,3010	0,9750	1,1761
40	0,0347	0,1923	0,3010	0,9533	1,1598
50	0,0239	0,0184	0,2956	1,0185	1,1761
60	0,0728	0,0239	0,2630	1,0130	1,1870
70	0,0021	0,0293	0,2358	1,1326	1,1978
80	0,0076	0,0021	0,1760	1,0783	1,1924
90	0,1271	0,1543	0,1271	1,0837	1,1870
100	0,0619	0,0891	0,0130	1,0728	1,1707
110	0,0673	0,0619	0,0076	1,0293	1,1690
120	0,1163	0,0565	0,0184	1,0076	1,1707
Qe de CaO					
0	0	0	0	0	0
5	0,2848	0,3663	1,5457	2,3228	6,1815
10	0,2522	0,3446	1,6109	2,3011	6,1815
20	0,1652	0,3174	1,6109	2,4315	6,1815
30	0,0348	0,3065	1,6435	2,4315	6,1598
40	0,0348	0,2467	1,6054	2,4043	6,1217
50	0,0239	0,1163	1,7033	2,4424	6,0837
60	0,1054	0,0076	1,5837	2,3717	6,0674
70	0,0891	0,3717	1,4261	2,3391	6,1598
80	0,0565	0,3935	1,3935	2,2685	6,1109
90	0,1761	0,3989	1,2739	2,1272	6,0837
100	0,0783	0,4424	0,8717	1,9913	5,9967
110	0,1489	0,3663	0,8011	1,8880	5,9859
120	0,0783	0,3283	0,9098	1,8120	5,9207

Annexe

Qe de CCE NaOH					
0	0	0	0	0	0
5	0,2848	0,3663	1,5130	2,2141	0,6924
10	0,2522	0,3446	1,5293	2,1870	1,3446
20	0,1652	0,3174	1,5402	2,2630	2,6435
30	0,0348	0,3065	1,5674	2,1707	2,6543
40	0,0348	0,2467	1,5511	2,2359	2,6435
50	0,0239	0,1163	1,6326	2,2033	2,6217
60	0,1054	0,3772	1,6326	2,2304	2,6489
70	0,0891	0,3717	1,7087	2,2467	2,5891
80	0,0565	0,3935	1,6870	2,2685	2,5348
90	0,1761	0,3989	1,6598	2,2087	2,4859
100	0,0783	0,4424	1,5891	2,1815	2,5130
110	0,1489	0,3663	1,5674	2,1924	2,6163
120	0,0783	0,3283	1,3174	2,2033	2,5402
Qe de CCE H₃PO₄					
0	0	0	0	0	0
5	0,2848	0,3663	1,5457	2,4098	0,4207
10	0,2522	0,3446	1,6109	2,5620	3,6815
20	0,1652	0,3174	1,6109	2,5348	6,0674
30	0,0348	0,3065	1,6435	2,3935	6,0511
40	0,0348	0,2467	1,6054	2,3554	6,0620
50	0,0239	0,1163	1,7033	2,3446	6,0565
60	0,1054	0,0076	1,5837	2,3337	6,1054
70	0,0891	0,3717	1,4261	2,4424	6,0837
80	0,0565	0,3935	1,3935	2,5130	6,1054
90	0,1761	0,3989	1,2739	2,5239	6,0837
100	0,0783	0,4424	0,8717	2,5565	6,0674
110	0,1489	0,3663	0,8011	2,5891	6,0511
120	0,0783	0,3283	0,9098	2,6000	6,1054

Annexe

Qe de CCE ZnCl ₂					
0	0	0	0	0	0
5	0,2848	0,3663	1,5457	2,6978	5,1489
10	0,2522	0,3446	1,6109	2,6978	5,6924
20	0,1652	0,3174	1,6109	2,6543	6,3989
30	0,0348	0,3065	1,6435	2,6489	6,3772
40	0,0348	0,2467	1,6054	2,6000	6,3935
50	0,0239	0,1163	1,7033	2,5837	6,3772
60	0,1054	0,3663	1,5837	2,5620	6,3337
70	0,0891	0,3717	1,4261	2,5837	6,3283
80	0,0565	0,3935	1,3935	2,5891	6,3391
90	0,1761	0,3989	1,2739	2,4696	6,3446
100	0,0783	0,4424	0,8717	2,4370	6,3500
110	0,1489	0,3663	0,8011	2,4261	6,2848
120	0,0783	0,3283	0,9098	2,3826	6,2522

Tableau 4: Effet de la température sur les CCE.

Echantillon	T(k)	Qe	Kc	Ln Kc	1/T
CCE brut	293	1,1380	54,8252	4,0042	0,0034
	303	1,1435	57,6735	4,0548	0,0033
	313	1,2033	132,7209	4,8882	0,0032
	323	1,2141	173,2424	5,1547	0,0031
CaO	293	1,1272	49,8850	3,9097	0,0034
	303	1,1435	57,6735	4,0548	0,0033
	313	1,1761	83,5588	4,4256	0,0032
	323	1,1815	90,2698	4,5028	0,0031
CCE NaOH	293	1,1435	57,6735	4,0548	0,0034
	303	1,1543	64,3409	4,1642	0,0033
	313	1,1707	77,7671	4,3537	0,0032
	323	1,1870	98,1379	4,5864	0,0031
CCE H ₃ PO ₄	293	1,1489	60,8280	4,1080	0,0034
	303	1,1489	60,8280	4,1080	0,0033
	313	1,1924	107,4906	4,6774	0,0032
	323	1,2033	132,7209	4,8882	0,0031
CCE ZnCl ₂	293	1,1543	64,3409	4,1642	0,0034
	303	1,1598	68,2771	4,2236	0,0033
	313	1,1815	90,2698	4,5028	0,0032
	323	1,2033	132,7209	4,8882	0,0031

Tableau 5: Résultats des isothermes des CCE.

Echantillon	Ce	Qe	Ce/Qe	Ln Ce	Ln Qe
CCE brut	2,7217	0,2848	9,5573	-0,0175	-0,6888
	6,5478	0,4315	15,1738	0,6164	0,0183
	7,0696	0,9913	7,1316	0,8272	0,4632
	19,6783	0,0402	489,2973	1,5146	0,6583
	7,0696	2,2413	3,1542	1,9496	0,8095
	9,1130	5,1109	1,7831	2,2097	1,6314
	7,0261	11,6217	0,6046	2,6094	2,3796
	7,0696	17,8663	0,3957	2,9572	2,7939
CaO	0,1130	0,6109	0,1851	-2,1800	-0,4929
	0,1565	1,2304	0,1272	-1,8546	0,2074
	0,4174	1,8228	0,2290	-0,8737	0,6004
	0,0261	2,4967	0,0104	-1,1073	0,8996
	0,7217	3,0348	0,2378	-0,3261	1,1101
	7,3304	5,3337	1,3744	1,9920	1,6740
	16,2000	10,4750	1,5465	2,7850	2,3490
	4,4609	18,1924	0,2452	2,9572	2,7939
CCE NaOH	0,4609	0,5674	0,8123	-3,6463	-0,4752
	0,5478	1,1815	0,4637	-2,1800	0,2118
	0,6783	1,7902	0,3789	-0,3882	0,5823
	0,0261	2,4967	0,0104	-0,3261	0,8795
	0,1565	3,1054	0,0504	-0,0628	1,1011
	9,6783	5,0402	1,9202	2,0718	1,6597
	26,8087	9,1489	2,9303	3,2887	2,2136
	3,1565	18,3554	0,1720	2,9343	2,7972
CCE H₃PO₄	0,1130	0,6109	0,1851	-0,6845	-0,5763
	0,8522	1,1435	0,7452	-0,1600	0,1341
	1,1565	1,7304	0,6683	0,1454	0,5484
	1,7652	2,2793	0,7744	0,5683	0,8239
	3,6783	2,6652	1,3801	1,3024	0,9803
	4,0696	5,7413	0,7088	1,5429	1,7343
	31,1565	8,6054	3,6206	3,4390	2,1524
	12,4609	17,1924	0,7248	2,9795	2,7906
CCE ZnCl₂	1,0261	0,4967	2,0656	0,0258	-0,6997
	1,8957	1,0130	1,8712	0,6396	0,0130
	3,1565	1,4804	2,1322	1,1495	0,3923
	4,4609	1,9424	2,2966	1,4953	0,6639
	5,6348	2,4207	2,3278	1,7290	0,8840
	16,2435	4,2196	3,8496	2,7877	1,4397
	39,2435	7,5946	5,1673	3,6698	2,0274
	63,5913	10,8011	5,8875	4,1525	2,3796

عنوان المذكرة: دراسة ادمصاص احمر الكونغو بواسطة قشور البيض المعالجة.

المؤطر: د. بلحاج صورية

الإسم: سعاد احسان

اللقب: بادر

ملخص: الهدف من هذه الدراسة هو دراسة إمكانية استخدام مادة طبيعية (قشر البيض) من النفايات العضوية، لمعالجة مياه الصرف الصحي المحملة بمواد ملونة.

تم تنشيط هذه المادة بواسطة كل من الطريقتين الكيميائية والحرارية بواسطة كلوريد الزنك وحمض الفوسفوريك وهيدروكسيد الصوديوم. تستخدم هذه المواد كمتص لتنقية المياه المحملة بصبغة احمر الكونغو.

تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة ونمذجة الخواص الحركية والانظمة والديناميكا الحرارية للامتصاص.

أظهرت النتائج أن قشر البيض المعالج بكلوريد الزنك يقضي على RC مع أقصى قدر من الامتزاز $Q_{max} = 14.94$ مجم / جم وكفاءة التخلص 99.42%. قمنا بدراسة تحليلية للممتص بواسطة الأشعة FTIR و DRX و MEB و BET.

كلمات مفتاحية: قشور البيض ، أحمر الكونغو ، الامتزاز ، التنشيط الكيميائي والحراري.

Memory title: Treated eggshell adsorption study of red Congo

Name: BADER

Firs name: Souad Ihssane

Directed by: Dr. BELHADJ Soraya

Abstract: The objective of this study is to study the potential use of a natural material (eggshell) from organic waste, for the treatment of wastewater, charged with dyes.

This material was activated by both chemical and thermal methods by zinc chloride, phosphoric acid, and sodium hydroxide. These are used as an adsorbent for the purification of water contained Congo red.

Also, have been studied the influence of the different parameters, the modeling of the kinetics, the isotherms, and the thermodynamics of adsorption.

The results showed that the eggshell treated with zinc chloride eliminates RC with a maximum amount of adsorption $Q_{max} = 14.94$ mg/g and the elimination efficiency reached 99.42%. Then it was characterized by FTIR, DRX, SEM, and BET.

Key words: eggshell, Congo red, adsorption, chemical and thermal activation.

Titre du mémoire: Etude de l'adsorption du rouge Congo par les coquilles d'œufs traitées.

Nom: BADER

Prénom: Souad Ihssane

Encadreur: Dr. BELHADJ Soraya

Résumé: L'objectif de cette étude est d'étudier le potentiel d'utilisation d'un matériau naturelle (coquille d'œuf) issu d'un déchet organique, pour le traitement des eaux usées, chargé en matières colorantes.

Ce matériau a été active par deux voies chimique et thermique par le chlorure de zinc, l'acide phosphorique, et l'hydroxyde de sodium. Ces derniers sont utilisés comme adsorbant pour la purification des eaux chargée en colorant rouge congo.

L'influence des différents paramètres, la modélisation de la cinétique, les isothermes et la thermodynamique d'adsorption ont été étudié.

Les résultats ont montré que les coquille d'œuf traité avec le chlorure de zinc élimine le RC avec une quantité maximale d'adsorption $Q_{max} = 14.94$ mg/g et un rendement d'élimination atteint 99.42%. Ce dernier a été caractérisé par IRTF, DRX, MEB, BET.

Mots clés : coquille d'œuf, rouge congo, adsorption, activation chimique et thermique.

Le résumé doit être rédigé en deux langues différentes au moins