

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Chadli Bendjedid El-Tarf
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de Master Professionnel

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Dessalement et Traitement des Eaux

Thème :

Élimination des polluants organiques en solution aqueuse par un bioadsorbant fonctionnalisé

Présenté par :

BOUZIANE Mohamed

Encadré par :

Dr. BENDAIA Marwa

Soutenu le : 21/06/2025 devant le jury composé de :

Dr. SAAIDIA Samia	Président (e)	(MCB)	Univ. El-Tarf
Dr. BENDAIA Marwa	Encadreur (e)	(MCB)	Univ. El-Tarf
Dr. BENIDIR Sofiane	Examineur (e/rice)	(MCB)	Univ. El-Tarf

Remerciements

Je remercie tout d'abord **ALLAH**, le seul Miséricordieux, qui m'a pleinement accordé de l'énergie, de la santé et surtout de la volonté et du courage pour pouvoir terminer ce modeste travail.

Je tiens à remercier sincèrement à mon encadreur, **M^{me} Dr. BENDAIA Marwa**, pour avoir accepté de m'encadrer. J'apprécie particulièrement son soutien moral, ses précieux conseils et ses encouragements constants pour mener à bien ce travail.

Nous remercions également les membres du jury *de nous avoir honorées de leurs présences et leurs approbations* de ce travail « **M^{me} Dr. SAAIDIA Samia** en tant que présidente et **M^r Dr. BENIDIR Sofiane** en tant que examinateur ».

J'adresse également mes remerciements aussi à l'ensemble de l'équipe pédagogique de mon université qui m'a soutenu durant le cursus d'étude.

Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

*Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à ceux qui me sont
chers :*

*À mes très chers parents **mon père et ma chère maman**, Vos
conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite.*

*À mes frères et ma sœur Je te dédie ce
travail en témoignage de ma profonde
affection et en souvenirs de notre
indéfectible union. Puisse Dieu vous
protéger, garder et renforcer notre
fraternité.*

*À **Ma femme** qui m'a
aidé beaucoup Tu as
toujours été à mes côtés
pour me soutenir et
m'encourager, À **ma fille**
la joie de mes yeux*

*À tous ceux qui **m'ont donné la force** de continuer, Afin de n'oublier
personne, je remercie infiniment tous ceux qui m'ont aidé de près ou de
loin durant la réalisation de ce travail.*

BOUZIANE Mohammed

Liste des tableaux et figures

Liste des figures

Figures	Titre	Page
Figure I.1	Colorants naturels : a) Lindigo ; b) Le safran	4
Figure I.2	Structure chimique azoïque	5
Figure I.3	Structure chimique triphénylméthane	6
Figure I.4	Structure chimique anthraquinonique	6
Figure I.5	Structure chimique xanthènes	6
Figure I.6	Structure chimique indigoïdes	7
Figure I.7	Structure chimique de nitré et nitrosé	7
Figure I.8	Structure chimique de phtalocyanine	8
Figure I.9	Structure chimique d'un colorant « Bleu de capri »	8
Figure I.10	Structure chimique d'un Colorant « Acid red 27 »	9
Figure I.11	Structure d'un colorant mordant	9
Figure II.1	Différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux	17
Figure II.2	Les isothermes d'adsorption	19
Figure II.3	Le figuier de barbari	23
Figure II.4	Noyau du palmier dattier	24
Figure II.5	Structure d'un matériau lignocellulosique	24
Figure III.1	Constitution de la coquille d'œuf	27
Figure III.2	Schéma d'obtention du biomatériau à base de coquille d'œuf (COB) et (COM)	31
Figure III.3	Spectres d'absorbance des solutions aqueuses de NET (b) Courbe d'étalonnage de NET	32
Figure III.4	Dispositif d'adsorption batch employé	33
Figure IV.1	Influence de la vitesse d'agitation des adsorbants sur l'adsorption du NET	35
Figure IV.2	Influence de la masse des adsorbants (a) COB et (b) COM, sur l'adsorption de NET	36
Figure IV.3	Variation de la perte de masse sur l'adsorption de NET par COB et COM	37
Figure IV.4	Influence du temps d'équilibre d'adsorption de NET sur COB et COM	38
Figure IV.5	Influence du pH sur l'efficacité d'adsorption de NET par COB et COM	39

Figure IV.6	Influence de la concentration initiale de NET sur COB et COM	41
Figure IV.7	Influence de la température sur l'adsorption de NET par COB et COM	42
Figure IV.8	Influence de la force ionique sur l'adsorption de NET, (a) COB et (b) COM	45

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	Page
Tableau I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante	3
Tableau I.2	Quelques exemples de colorants Naturels et synthétiques	4
Tableau I.3	Quelques additifs alimentaires	12
Tableau I.4	Comparaison des différentes méthodes de traitement des colorants	13
Tableau II.1	Tableau comparatif entre physisorption et chimisorption	16
Tableau II.2	Composition biochimique des noyaux des dattes	24
Tableau III.1	Composition chimique des coquilles d'œufs	27
Tableau III.2	Domaine d'application des coquilles d'œufs	28
Tableau III.3	Propriétés chimiques et physiques de NET	29
Tableau III.4	Quelques caractéristiques des principaux réactifs chimiques et équipements analytiques utilisés	30
Tableau IV.1	Paramètres des modèles cinétiques étudiés	41
Tableau IV.2	Paramètres des modèles d'adsorption appliqués	43
Tableau IV.3	Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption	44

Liste des symboles et abréviations

CaCO₃	Carbonate de calcium	K_d	Coefficient de distribution
C_e	Concentration à l'équilibre de l'adsorbat	K_F	Constante de Freundlich
CEE	Communauté économique européenne	K_L	Constante correspond à d'énergie d'adsorption
CO	coquilles d'œufs	Ni	Nickel
COB	coquilles d'œufs brute	NO₃⁻	Nitrate
COM	coquilles d'œufs modifiés	NO₂⁻	Nitrate
Cu	Cuivre	NaOH	Hydroxyde de sodium
Co	Cobalt	n	Paramètre énergétique de Freundlich
DJA	Dose journaliere admissible	OMS	Organisation mondiale de la Santé
DL₅₀	dose létale pour 50 % des animaux testés	pH	Potentiel hydrogène
EFSA	Autorité Européenne de Sécurité des Aliments	POAs	Procédés d'Oxydation Avancée
EPA	Agence de protection de l'environnement des États-Unis	q_t	Quantité d'adsorbat fixée à l'instant t
FAO	L'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture	Q_e	Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption
FDA	Agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux	R	Constante des gaz parfaits (8,314)
HCl	Acide chlorhydrique	t	Temps de contact
•OH	Radicaux hydroxyles	UV	Ultra -violet
λ_{Max}	Longueur d'onde maximale	ΔH°	Enthalpies
K₁	Constante de vitesse pour le premier ordre	ΔG°	Energie libre de gibbs
K₂	Constante de vitesse du pseudo second ordre	ΔS°	Entropies

Table des matières

Remerciements	I
Dédicace	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux	IV
Liste des symboles et abréviations	V
Introduction générale	1

Chapitre I Généralité sur les colorants et leurs traitements

I.1. Introduction	2
I.2. Histoire de colorant	2
I.3. Définition de colorant	2
I.4. Propriétés physico-chimiques	3
I.5. Nature des colorants	4
I.6. Classification des colorants	5
I.6.1. Classification chimique	5
I.6.2. Classification tinctoriale	8
I.6.2.1 Colorants insolubles dans l'eau	8
I.6.2.2 Colorants solubles dans l'eau	8
I.7. Utilisation des colorants	9
I.8. Toxicité et Impact sur l'environnement	10
I.8.1 Effet sur l'homme	10
I.8.2 Effet sur l'environnement	10
I.9 Réglementations sur les colorants	11
I.10 Procédés de traitements des colorants	12
I.11 Conclusion	13

Chapitre II Traitement par adsorption

II.1. Introduction	15
II.2. Adsorption	15
II.2.1 Définition de l'adsorption	15

II.2.2	Types d'adsorption	15
II.2.3	Mécanisme d'adsorption	17
II.2.4	Facteurs influençant le processus d'adsorption	17
II.2.5	Classification des isothermes d'adsorption	18
II.2.6	Modélisation d'adsorption	19
II.2.7	Cinétiques d'adsorption	20
II.2.8	Etude thermodynamique	21
II.3	Matériaux adsorbants	21
II.3.1	Matériaux classiques	22
II.3.2	Biomatériaux	23
II.3.3	Matériaux composites	24
II.4	Conclusion	25

Chapitre III Matériels et méthodes d'analyse

III.1	Introduction	26
III.2	Présentation de bioadsorbant et le colorant étudiés	26
III.2.1	Bref aperçu sur le bioadsorbant étudié	26
III.2.2	Bref aperçu sur le colorant étudié	28
III.3	Réactifs et instruments analytiques	29
III.4	Préparation des bio-adsorbants	30
III.4.1	Préparation des coquilles d'œufs brutes (COB) et modifié (COM)	30
III.5	Préparation de solution	31
III.6	Mesure spectrophotométrique dans le visible du NET	32
III.7	Protocoles expérimentaux d'adsorption de NET sur COB et COM	33

Chapitre IV Résultats et discussions

IV.1	Introduction	34
IV.2	Effet de la vitesse d'agitation	34
IV.3	Effet de la masse de l'adsorbant	35
IV.4	Perte de masse d'adsorbant	36
IV.5	Effet du temps d'équilibre d'adsorption	37
IV.6	Effet du pH	38
IV.7	Effet de la concentration initiale	40

IV.8	Effet de la température	42
IV.9	Effet de la force ionique	44
	Conclusion générale	46
	Références bibliographiques	47

***INTRODUCTION
GENERALE***

Introduction générale

Dans l'industrie textile, pharmaceutique et agroalimentaire, les colorants sont couramment utilisés pour rehausser l'aspect visuel des produits et affirmer leur attrait commercial. Que ce soit de manière naturelle ou artificielle, leur application a connu une croissance significative au cours des dernières décennies. Cependant, l'utilisation de certains colorants synthétiques, en particulier ceux dérivés de composés azoïques, a soulevé des inquiétudes à cause de leur toxicité possible, leur forte stabilité environnementale et leur persistance dans les environnements aquatiques [1]. L'évacuation incontrôlée de ces matières dans les eaux résiduaires peut poser un danger majeur pour les écosystèmes aquatiques et la santé des individus. En réponse à ces défis, plusieurs techniques pour traiter les effluents colorés ont vu le jour, dont l'adsorption se distingue comme l'une des plus performantes, surtout en ce qui concerne les colorants.

Dans notre étude, le présent travail s'articule sur l'utilisation de bioadsorbants issus de déchets naturels constitue une alternative à la fois écologique, économique et durable. Parmi ces matériaux, la coquille d'œuf attire une attention croissante en raison de sa grande disponibilité, de sa richesse en carbonate de calcium (CaCO_3), et de sa porosité naturelle, qui en font un support adsorbant prometteur. Qu'elle soit utilisée sous forme brute (COB) ou modifiée (COM), la coquille d'œuf permet l'élimination efficace du colorant Noir Eriochrome T (NET) présent dans les eaux résiduaires, par le procédé d'adsorption.

La progression de cette étude s'étale sur deux parties principales :

✓ *Partie I une étude bibliographique, subdivisée en deux chapitres :*

Chapitre I : Présente les généralités sur les colorants, en détaillant leurs types, leur classification, leurs utilisations, ainsi qu'un aperçu global des différentes méthodes d'élimination.

Chapitre II : Offre un aperçu approfondi du traitement par adsorption comme méthode d'élimination des colorants.

✓ *Partie II une étude expérimentale, également subdivisée en deux chapitres :*

Chapitre III : Décrit le colorant étudié, ainsi que les matériaux, les méthodes et les démarches expérimentales mises en œuvre.

Chapitre IV : Présente les résultats expérimentaux obtenus, et leurs discussions.

***ETUDE
THEORIQUE***

CHAPITRE I :

Les colorants et leurs traitements

I.1. Introduction

Ce premier chapitre propose une vue d'ensemble sur les colorants, en abordant leur classification, certaines de leurs propriétés physico-chimiques, leur toxicité, ainsi que les principales réglementations qui encadrent leur usage. Il présente également les différentes méthodes de traitement utilisées pour leur élimination.

I.2. Histoire de colorant

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture, la teinture du papier, et des vêtements, etc.... les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Mais ce n'est qu'à partir du 19^{ième} siècle que les colorants ont fait l'objet d'étude chimique et l'année 1856 marque un tournant dans la connaissance chimique des colorants, le chimiste anglais William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant appelé communément la mauve. Par la suite un autre chimiste du nom de Gris procéda à la synthèse des premiers colorants azotés en 1862. Ces expériences ont été couronnées en 1876 par l'obtention du premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène) par le chimiste H-KARO. Ces connaissances ont permis au 20^{ième} siècle le développement d'une grande industrie de la fabrication des colorants qui a donné naissance à plus de 5000 colorants synthétiques. Cependant l'utilisation massive de ces différents types de colorants dans différentes activités industrielles, pose un grand problème de contamination notamment pour la qualité des ressources en eau et d'une manière globale pour l'environnement. C'est pourquoi une attention soutenue est née de cette pollution et beaucoup de réglementations émanant d'organisation (OMS, CEE) et d'agences de l'environnement (EPA) sont émises [1 ; 2].

I.3. Définition de colorant

Les colorants constituent un produit qui peut colorer une substance de manière durable. Il se compose d'un groupement de chromophores (groupes aromatiques conjugués, contenant des doublets non liants ou complexes de métaux de transition), auxochromes et des structures aromatiques conjuguées. Il s'agit de groupements qui se caractérisent par leur capacité à absorber certains rayonnements lumineux du spectre visible (entre 380 et 780 nm). Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La

coloration correspond à la transition possible, après adsorption du rayonnement lumineux, entre ces niveaux d'énergie, propres à chaque molécule [3].

I.4. Propriétés physico-chimiques

En 1978 le chimiste Witt avait remarqué que les colorants comportaient dans leurs molécules des groupements dit « chromophore » présentant des saturations. La molécule qui la contient devient chromogène. Selon Witt, ces groupements apportaient la couleur, mais pour l'intensifier et pour que les produits ait des propriétés tinctoriales, il fallait encore que la molécule chromogène comporte d'autre groupements dits « auxochromes » [4]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le [Tableau I.1](#), donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [5].

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [6]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo : $N=N$	Amine tertiaire : NR_2
Méthine : $CH =$ ou $CR =$	Amine secondaire : NHR
Azométhine : $CH = NH$	Amine primaire : NH_2
Nitroso : $N = O$	Hydroxyle : OH
Carbonyle : $C = O$	
Thiocarbonyle : $>C = S$	
Nitro : NO_2	

I.5. Nature des colorants

On distingue une première grande classe de colorants dits naturels (extraits naturels de matières minérales ou organiques) et une seconde, synthétiques réalisés industriellement ou en laboratoire. De nature généralement organique, les colorants possèdent la propriété de colorer durablement la matière sur laquelle ils sont applicables, dans certaines conditions bien sûr (il n'existe qu'une dizaine de colorants naturels et des milliers de colorants synthétiques sur le marché industriel). La [Figure I.1](#) et le [Tableau I.2](#), présentent quelques exemples de colorants naturels et synthétiques et leurs origines.

Tableau I.2. Quelques exemples de colorants Naturels et synthétiques [7]

Colorants naturels	Colorants synthétiques
<p>Ce sont des colorants provenant de la nature, généralement liposolubles et peu stable. Ils sont extraits de plantes, fruits, arbres, lichens...etc. Ils ont l'avantage de poser peu de problèmes pour la santé.</p> <p>D'origine animale: rouge carmin extrait d'un petit insecte, la cochenille.</p> <p>D'origine végétale: jaune extrait de la graine d'un arbuste le roucouyer, vert de la chlorophylle, rouge bétamine de la betterave, brun caramel du sucre</p> <p>D'origine minérale: aluminium, argent et or</p>	<p>Ce sont des colorants fabriqués par l'industrie chimique. Certains sont des répliques exactes des colorants naturels : carotène de synthèse par exemple. Les autres colorants sont le résultat d'inventions (Azorubine, Bleu patenté, Jaune orangé).</p>

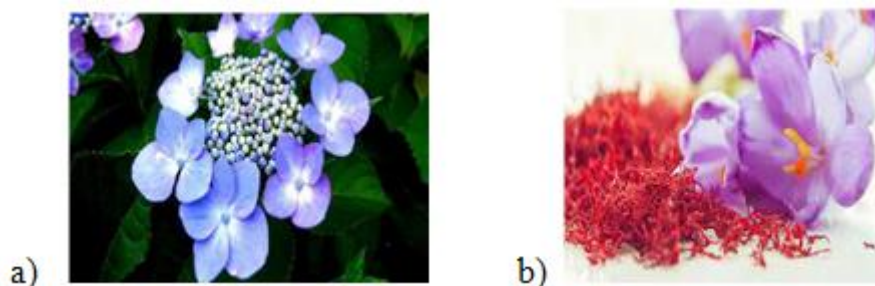


Figure I.1. Colorants naturels : a) Lindigo ; b) Le safran

I.6. Classification des colorants

Le classement des colorants a toujours été une opération complexe. On peut le faire en les classant d'après leur couleur, et leur propriété essentielle. Il est également possible d'opérer à un classement par famille chimique, ce qui permet un rapprochement des substances selon quelques familles significatives.

I.6.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. On distingue :

- **Colorants azoïques :** sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue en termes de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [8]. La [Figure I.2](#) présente la structure chimique d'un colorant azoïque.

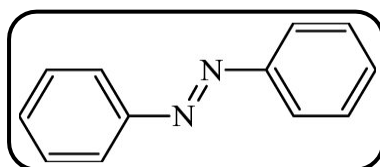


Figure I.2. Structure chimique azoïque [8]

- **Les colorants triphénylméthanés :** est un hydrocarbure qui possède trois cycles phényle reliés à un carbone central. Cette structure de base est présente dans des composés organiques colorés. Ce colorant et leur dérivé hétérocyclique sont classés parmi les colorants synthétiques les plus anciens. Ils sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. On les retrouve également dans le domaine médical où ils sont utilisés comme marqueurs et agent antifongique [9]. La [Figure I.3](#) présente la structure chimique de triphénylméthane.

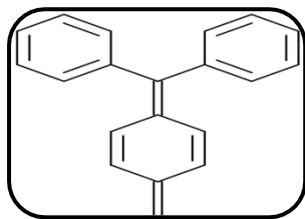


Figure I.3. Structure chimique triphénylméthane [9]

- **Les colorants antraquinoïques :** D'un point de vue commercial, ils occupent la seconde après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, et triacétate de cellulose [10]. La Figure I.4 présente la structure chimique de l'antraquinone.

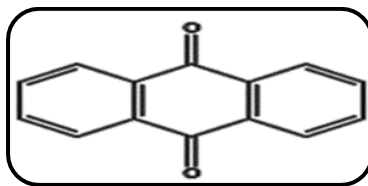


Figure I.4. Structure chimique anthraquinone [10]

- **Les colorants xanthènes :** Parmi lesquels le composé le plus célèbre est la fluorescéine, possèdent une fluorescence intense. Peu fréquents comme teinture, leur capacité en tant que marqueurs lors d'accidents maritimes ou traceurs d'écoulement pour les rivières souterraines est cependant bien confirmée [9]. La Figure I.5 illustre la constitution chimique du xanthène.

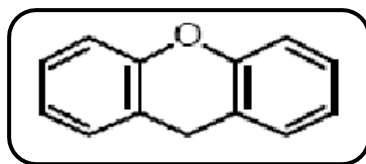


Figure I.5. Structure chimique xanthènes [9]

- **Les colorants indigoïdes** : sont nommés d'après l'indigo dont ils proviennent. Ces teintures peuvent servir d'additifs dans les médicaments ainsi que dans les diagnostics de santé [11]. La Figure I.6 montre la composition chimique des indigoïdes.

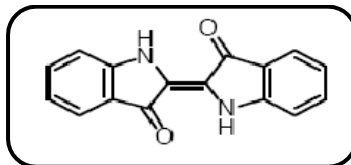


Figure I.6. Structure chimique indigoïdes [11]

- **Les colorants nitrés et nitrosé** : constituent un groupe de colorants assez restreint en quantité et plutôt ancien. Ils sont encore en usage actuellement, en raison de leur coût très bas associé à la simplicité de leur structure moléculaire, qui présente un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupe électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [8]. La Figure I.7 présente la structure chimique de nitrés et nitrosés.

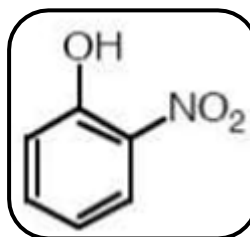


Figure I.7. Structure chimique de nitré et nitrosé [8]

- **Les phtalocyanines** : est une entité complexe dotée d'un atome métallique au centre. Ils sont produits par la réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogène métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [9]. La Figure I.8 illustre la structure chimique des phtalocyanines.

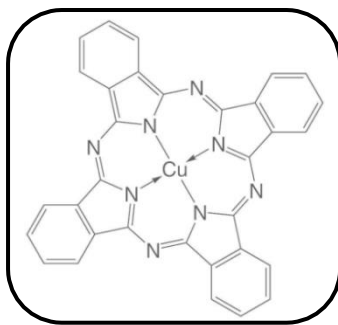


Figure I.8. Structure chimique de phthalocyanine [9]

I.6.2. Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

I.6.2.1. Colorants insolubles dans l'eau

Ils sont appelés des colorants plasto-solubles. Ces pigments ont été développés suite aux problèmes rencontrés avec la coloration des acétates de cellulose. Il y a également plusieurs autres catégories de colorants insolubles dans l'eau, tels que : colorants de cuve, colorants au soufre, colorants d'oxydation [12].

I.6.2.2. Colorants solubles dans l'eau

- **Colorants basique ou cationiques:** Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur donne une bonne solubilité dans l'eau. Ils sont principalement employés pour teindre les fibres polyacryliques. Ils sont principalement liés par des liaisons ioniques [13]. La Figure I.9 présente la configuration d'un colorant cationique.

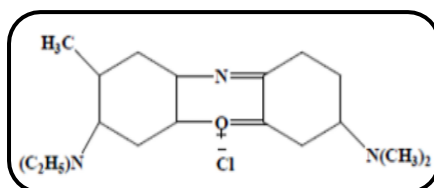


Figure I.9. Structure chimique d'un colorant « Bleu de capri » [13]

- **Colorants acides ou anioniques :** Colorants anioniques sulfonés, solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils permettent de colorer les fibres animales (laine et soie) ainsi que certaines fibres acryliques modifiées (nylon,

polyamide) dans un bain légèrement acide. Ils s'attachent surtout par liaison ionique et la portion acide sulfonique du colorant [14]. La Figure I.10 présente la configuration.

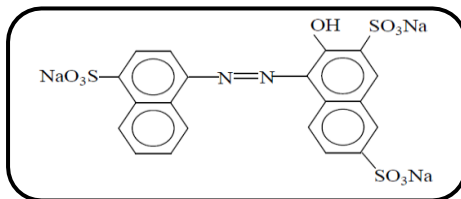


Figure I.10. Structure chimique d'un Colorant « Acid red 27 » [14]

- **Les colorants à mordant :** Les teintures à mordants renferment souvent un ligand fonctionnel capable de réagir intensément avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer, produisant divers complexes colorés avec le tissu [15]. La Figure I.11 illustre la constitution d'un colorant mordant.

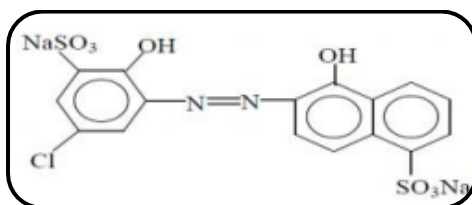


Figure I.11. Structure d'un colorant mordant [15]

I.7. Utilisation des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, ci-dessous les plus usités [16].

- ✓ Colorations des denrées alimentaires ;
- ✓ Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- ✓ Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- ✓ Teinture du cuir et des fourrures ;
- ✓ Teinture du papier et du parchemin ;
- ✓ Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- ✓ Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- ✓ Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- ✓ Colorants pour l'impression des papiers peints ;

- ✓ Préparation des encres ;
- ✓ Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.8. Toxicité et Impact sur l'environnement

I.8.1. Effet sur l'homme

Les impacts nocifs des colorants sur la santé sont reconnus, fréquemment associés à des doses élevées entraînant des normes strictes ou des prohibitions. La fréquence des réactions cliniques aux colorants a été évaluée entre 0,026 et 0,040 % de la population générale, et 0,18 % après un test de provocation en double aveugle avec des additifs chez des patients sélectionnés par des questionnaires sur l'allergie alimentaire. Bien que certaines réactions allergiques soient occasionnellement rapportées, il s'agit fréquemment de réactions d'intolérance associées à divers mécanismes tels que :

- ✓ Une augmentation de la perméabilité digestive.
- ✓ L'inhibition ou déficit de certains enzymes (Cyclo-oxygénase).
- ✓ L'action sur le système nerveux (Périphérique).
- ✓ L'interférence avec la neurotransmission, synthèse excessive d'acétylcholine ou présence d'amines biogènes [17].

I.8.2. Effet sur l'environnement

La fabrication et l'emploi des colorants naturels sont considérablement moins polluants que ceux des colorants et pigments synthétiques qui produisent des sous-produits nuisibles, lorsque ces rejets sont directement déversés dans l'environnement sans traitement adéquat des composants toxiques [18]. Parmi ces dangers et inconvénients, on peut mentionner :

➤ L'eutrophisation

Lorsque des sous l'effet des microorganismes, les colorants dégagent des nitrates et des phosphates dans l'environnement. Ces ions minéraux apportés en excès peuvent devenir nocifs pour la vie aquatique et affecter la production d'eau potable. Leur absorption par les végétaux aquatiques favorise la croissance incontrôlée et entraîne une diminution de l'oxygène en freinant la photosynthèse dans les couches les plus profondes des rivières et des étangs.

➤ **La sous oxygénation**

Charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation d'oxygène par les bactéries. La dégradation de 7 à 8 mg de matières organiques par des microorganismes suffisent pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

➤ **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation de substances organiques dans les rivières provoque l'apparition de goûts désagréables, une prolifération de bactéries, des odeurs nauséabondes et des teintes anormales. Une teinte peut être détectée par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En plus de son apparence peu agréable, les colorants ont le potentiel d'entraver la propagation de la lumière dans l'eau, ce qui empêche la photosynthèse des végétaux aquatiques

I.9. Réglementations sur les colorants

Les additifs alimentaires sont évalués par divers organismes à l'échelle mondiale, qui fournissent parfois des opinions divergentes concernant leur sécurité. Aux États-Unis, l'acronyme « FDC » (désignant un additif approuvé comme colorant alimentaire, pour médicaments et cosmétiques) se réfère aux composés artificiels, tandis que l'Union Européenne emploie le préfixe E suivi d'un numéro international. L'Algérie n'est pas coupée du monde ; les normes concernant les colorants sont peu importantes, voire inexistantes pour certains colorants commerciaux qui sont prohibés par d'autres nations, ce qui crée une ambiguïté sur l'usage de ces colorants à des fins alimentaires ou autres. Les réglementations et normes concernant les colorants sont celles qui s'appliquent aux eaux usées industrielles. Les méthodes de déversement des eaux usées dans l'environnement naturel sont encadrées par le décret exécutif n° 06-141 daté du 20 Rabie El Aouel 1427, soit le 19 avril 2006. Ce décret englobe plusieurs lois, y compris la loi n° 03-10 du 19 Joumada El Oula 1424, soit le 19 juillet 2003, concernant la protection de l'environnement dans le cadre d'un développement durable, ainsi que la loi n° 04-04 du 5 Joumada El Oula 1425, correspondant au 23 juin 2004, qui traite de la normalisation et d'autres [19]. La Dose Journalière Admissible (DJA) représente une estimation de la quantité d'un additif alimentaire, calculée selon le poids corporel, qui peut être consommée quotidiennement toute la vie sans risque significatif pour la santé. Ce dernier mot implique en pratique qu'avec les connaissances actuelles, aucun effet nuisible n'est lié à l'additif en question pour ce degré d'exposition. La DJA est indiquée en mg/kg/j [3 ; 14].

Tableau I.3. Quelques additifs alimentaires [3]

Nom	Code	Couleur	Origine	Utilisation	DJA
L'azorubine	E122	Rouge	A	Snop, viande	2
L'amarante	E123	Rouge	S	Caviar	0,75
Erythrosine	E127	Rouge	A	Sirop, confiserie	2,5
Cochénille	E120	Rouge	N	Chareuterie, laitages	
Tartrazine	E102	Rouge	A	Pâtisserie, sirop	7,5
Riboflavine	E101a	Jaune	N	Pâtisserie, produits laitier	-
Lactoflavine	E101	Jaune	N	Pâtisserie, produits laitier	-

I.10. Procédés de traitements des colorants

La réduction des colorants est indispensable en raison de leur toxicité avérée. Plusieurs méthodes de traitement, applicables aussi bien à l'échelle de laboratoire qu'industrielle, sont disponibles. Ces méthodes sont présentées dans le [Tableau I.4](#).

Tableau I.4. Comparaison des différentes méthodes de traitement des colorants

Méthode	Principe	Avantages	Inconvénients
Traitement biologique aérobie [20]	Dégradation par des bactéries en présence d'oxygène.	Procédé naturel, faible coût, facile à mettre en œuvre.	Décoloration due à l'adsorption, non à la dégradation ; faible rendement ; formation de boues.
Traitement biologique anaérobie [20]	Dégradation sans oxygène (production de CH ₄ et CO ₂)	Production de biogaz (méthane), bon rendement DCO.	Incomplète minéralisation, toxicité possible des sous-produits, faible efficacité de décoloration.
Coagulation-floculation [21]	Précipitation des particules colloïdales par coagulants.	Procédé simple, bon pour certains colorants.	Inefficace pour colorants solubles (réactifs, acides), production massive de boues.
Filtration membranaire [22]	Séparation physique via membrane (osmose inverse).	Très bonne efficacité et séparation continue du colorant.	Coûts élevés, colmatage des membranes, concentré à éliminer.
Oxydation avancée (POAs) [23]	Oxydation par radicaux hydroxyles (•OH).	Dégradation complète possible, minéralisation des composés organiques.	Coûts d'exploitation, besoin de générer les radicaux, parfois formation de sous-produits secondaires.

I.11. Conclusion

Cette section a mis en évidence l'usage des colorants depuis l'Antiquité dans divers domaines tels que l'industrie, l'agriculture ou encore la médecine. Ces substances peuvent se présenter sous forme de pigments ou de colorants, qu'ils soient naturels ou synthétiques. Ils se caractérisent par la présence de groupements chromophores spécifiques, permettant leur classification en différentes familles, notamment les colorants azoïques, nitrosés, etc. Chaque type ou famille de colorants présente des propriétés physico-chimiques distinctes, telles que la

solubilité, l'acidité, la basicité ou encore la toxicité. Toutefois, un usage excessif de ces composés comporte des risques non négligeables pour la santé humaine, la faune et la flore. De nombreuses études et rapports émanant d'organismes internationaux tels que l'OMS, la CEE ou l'EPA ont mis en évidence leurs effets néfastes sur l'environnement et la santé publique. Ainsi, des normes strictes ont été mises en place pour encadrer leur utilisation et rappeler l'importance du respect de la réglementation en vue de limiter les impacts négatifs liés à leur usage incontrôlé.

CHAPITRE II :

Traitement par adsorption

II.1. Introduction

Des quantités variables de colorants sont régulièrement rejetées dans l'environnement. Ces polluants s'accumulent dans la nature et peuvent avoir des effets nocifs pour la santé humaine et la vie aquatique. La réduction de ces colorants est nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements existants et opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels incluent des procédés biologiques (Traitement aérobie et anaérobie) et physico-chimiques (Adsorption, Séparation membranaire, Coagulation/floculation, Electrocoagulation, Procédés d'oxydation avancée ... etc). Quelques-uns de ces procédés seront être présentés dans cette partie et plus de détails sera donné pour la technique d'adsorption étudiée.

II.2. Adsorption

II.2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, pour éliminer une très grande diversité de composé toxiques dans notre environnement. Elle est définie comme étant la fixation des molécules de solutés à la surface d'un solide par l'intermédiaire d'une liaison de type de Van Der Waals ou chimique Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs [24 ; 25].

II.2.2. Types d'adsorption

Deux types de forces interviennent dans les interactions entre un solide adsorbant et un fluide adsorbé, donnant lieu à deux formes distinctes d'adsorption: la physisorption (Adsorption physique) et la chimisorption (Adsorption chimique).

➤ Physisorption "Adsorption physique"

La physisorption est un procédé réversible basé sur l'interaction entre les molécules à la surface de la matière solide (adsorbant) et celles du soluté (adsorbat) dans le milieu liquide. Ces interactions, qui sont de type physique, comprennent majoritairement les forces de Van der Waals (la liaison physique est moins forte) et ne compromettent pas l'intégrité des molécules concernées. L'énergie d'activation est assez basse, oscillant entre 5 et 40 kcal/mol. Ce processus, qui peut être considéré comme une condensation à la surface du solide, est généralement stimulé par une baisse de la température [26 ; 27].

➤ **Chimisorption “Adsorption chimique”**

La chimisorption correspond à une interaction de nature chimique impliquant un transfert d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce processus conduit à la formation de liaisons chimiques, covalentes ou ioniques, et entraîne la perte de l'individualité des molécules initiales au profit d'un nouveau composé à la surface du solide. Contrairement à la physisorption, la chimisorption est en général irréversible et peut altérer la structure des molécules adsorbées. Elle ne permet l'accumulation que d'une seule monocouche, seules les molécules directement en contact avec la surface du solide étant impliquées. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 40 et 200 Kcal/mol [28 ; 29].

Tableau II.1. Tableau comparatif entre physisorption et chimisorption

Critères	Physisorption	Chimisorption
Nature de l'interaction	Forces physiques	Liaisons covalentes ou ioniques
Réversibilité	Généralement réversible	En général irréversible
Énergie d'adsorption	Faible (5 à 40 kJ/mol)	Élevée (40 à 200 kJ/mol)
Modification chimique	Aucune- les molécules conservent leur identité	Oui - formation d'un nouveau composé à la surface
Température favorable	Températures basses	Températures à élevées
Monocouche/ Multicouche	Peut former plusieurs couches	Seule couche
Spécificité	Peu spécifique (dépend surtout de la surface)	Très spécifique (dépend de la nature chimique des réactifs)

II.2.3. Mécanisme d'adsorption [30]

La fixation d'un polluant sur un adsorbant comprend une étape d'adsorption et trois étapes de transfert de matières (diffusion), ce processus s'opère en plusieurs étapes:

Étape 1: Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

Étape 2: Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté (adsorbat) vers la surface des grains (adsorbant)).

Étape 3: Diffusion interne les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores.

Étape 4: Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores (la molécule est considérée comme immobile)

Les différentes étapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux sont représentées dans la Figure II.1.

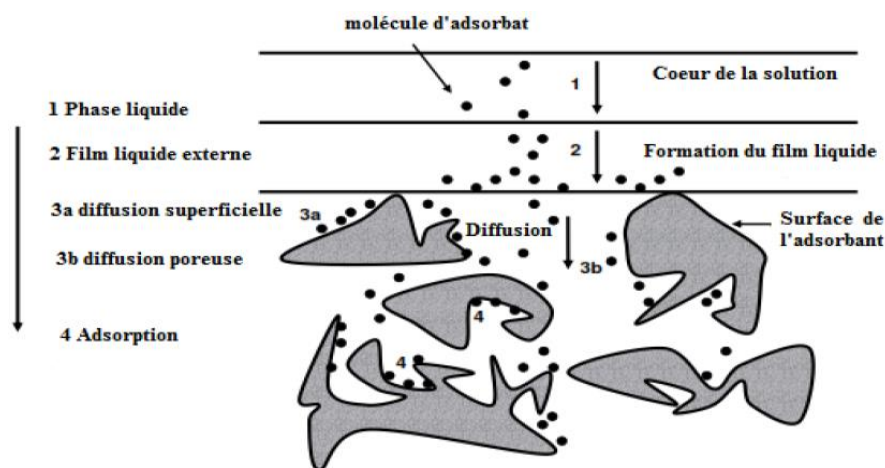


Figure II.1. Différentes étapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux [31]

II.2.4. Facteurs influençant le processus d'adsorption

De nombreux facteurs peuvent influencer sur le phénomène de l'adsorption des liquides par les solides [32] on peut citer:

La surface spécifique : également appelée aire massique, désigne la surface totale disponible par unité de masse du matériau, accessible aux atomes et molécules. Sa détermination est

essentielle pour mieux maîtriser la réactivité d'un échantillon en interaction avec d'autres substances, puisque la vitesse de réaction dépend notamment du degré de division du matériau [33].

Le pH : peut avoir une influence significative sur les propriétés d'adsorption. Dans de nombreux cas, les performances les plus élevées sont observées à des pH faibles, notamment pour l'adsorption de composés acides, où un environnement acide favorise leur fixation sur l'adsorbant [34].

La concentration : Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption obéit à la loi de Freundlich.

La vitesse d'adsorption : En phase liquide, l'adsorption physique se déroule généralement plus lentement que dans les autres phases. La viscosité de la solution influe fortement sur cette vitesse, une viscosité élevée freine l'adsorption. Ainsi, en augmentant la température ce qui réduit la viscosité, on peut accélérer le processus. C'est pourquoi les opérations de décoloration par adsorbants solides sont souvent réalisées à température élevée.

La polarité : Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant [35].

La nature de l'adsorbant : En milieu liquide, les molécules à adsorber doivent se déplacer dans un solvant plus ou moins visqueux. Par conséquent, les adsorbants utilisés dans ce contexte présentent généralement des caractéristiques spécifiques, différentes de celles conçues pour la phase gazeuse [36].

La nature de l'adsorbat : Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes dans le processus d'adsorption. La structure moléculaire joue un rôle essentiel : plus la molécule est volumineuse, plus elle aura de difficultés à être retenue par certaines surfaces solides [36].

La température : L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température avec quelques cas très rares d'endothermicité ont été reportés [37].

II.2.5. Classification des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption (Figure II.2) est la représentation à température constante de la quantité de soluté adsorbé par unité de masse (Q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté en solution. Tous les couples adsorbant-adsorbat ne présentent pas le

même comportement. D'un point de vue expérimental, on distingue principalement quatre types d'isothermes d'adsorption, classés selon leur forme [38 ; 39]:

- **Classe S (sigmoïdale):** présentent une concavité vers le haut à faible concentration, indiquant une adsorption coopérative.
- **Classe L (Langmuir):** se caractérisent, à faibles concentrations, par une courbe concave vers le bas, indiquant une réduction progressive des sites disponibles sur la surface de l'adsorbant.
- **Classe H (haute affinité):** Commence par une pente presque verticale, indiquant qu'une grande quantité de soluté est adsorbée même à des concentrations très faibles.
- **Classe C (partition constante):** sont des droites passant par l'origine, traduisant un rapport constant entre la concentration adsorbée et la concentration résiduelle, appelé coefficient de distribution, et ce, quelle que soit la concentration initiale.

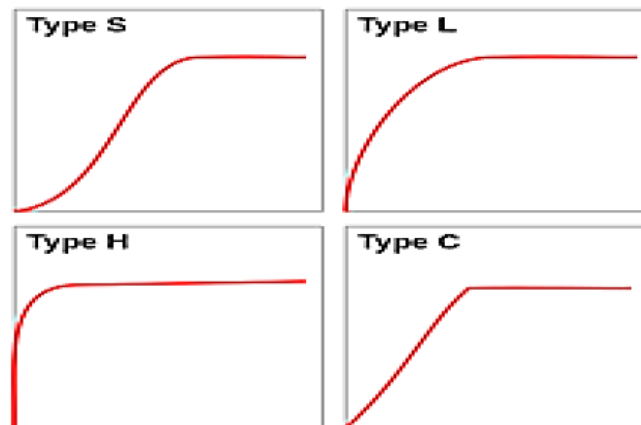


Figure II.2. Les isothermes d'adsorption [38]

II.2.6. Modélisation d'adsorption

De nombreuses équations ont été proposées pour modéliser les isothermes de sorption. Certaines se basent sur un modèle théorique d'adsorption alors que d'autres sont de nature empirique. La plupart de ces modèles sont présentés ci-après. *On distingue:*

- **Modèle de Langmuir [40].**

L'importance du modèle de Langmuir réside dans sa capacité à décrire, de manière théorique, un comportement idéal d'adsorption. L'isotherme est généralement exprimée par l'équation (II.1) suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} \times b + \frac{1}{b} \times C_e \quad (\text{II. 1})$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L); q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g); K_L : constante correspond à l'énergie d'adsorption et b : capacité maximale d'adsorption.

➤ **Modèle de Freundlich [41].**

Ce modèle, exprimé par une équation à deux paramètres (K_F et n), repose sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du matériau, et se caractérise par une adsorption sur des sites localisés. Il est représenté par l'équation (II.2) suivante :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{II. 2})$$

Sachant que :

q_e : la quantité d'entités adsorbées par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g); C_e : concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L); K_F : la constante de Freundlich (L/mg); n : paramètre énergétique de Freundlich.

Les deux paramètres de Freundlich K_F et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression pour donner l'équation (II.3):

$$\ln q_e = \ln K_F \times \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.3})$$

II.2.7. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption évalue l'efficacité d'un adsorbant en estimant la quantité de polluants adsorbée au fil du temps. Plusieurs modèles cinétiques, tels que de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, sont utilisés pour modéliser ce processus.

➤ **Modèle pseudo-premier ordre**

C'est la première équation formulée pour modéliser la cinétique d'adsorption en milieu liquide/solide. Il décrit l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps. Ce modèle est basé sur l'équation (II.4):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.4})$$

Avec:

q_e : La quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre (mg/g); q_t : La quantité d'adsorbat fixée à l'instant t (mg/g); t : Le temps de contact (min) ; K_1 : La constante de vitesse pour le premier ordre (min^{-1}) [42 ; 43].

➤ **Modèle pseudos-deuxième ordre**

Une expression également très souvent utilisée. Ce modèle est représenté par l'expression (II.5):

$$\frac{d_{qt}}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.5})$$

Avec:

q_e : La quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre (mg/g); q_t : La quantité d'adsorbat fixée à l'instant t (mg/g); t : Le temps de contact (min); K_2 : Constante de vitesse du pseudo second-ordre (g/mg/min) [44].

II.2.8. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques tel que la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG), de l'enthalpie (ΔH) et de l'entropie (ΔS), permettent d'évaluer la spontanéité d'un Processus d'adsorption, soit exothermique ou, endothermique. Ces grandeurs sont généralement calculées à l'aide de l'équation (II.6) de Van't Hoff et la relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz (II.7).

Où

K_a : Coefficient de distribution (L/g); ΔH : Enthalpie (kJ/mole); ΔS : Entropie (kJ/mole); ΔG : Energie libre (kJ/mole); R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mole. K) [45].

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R \times T} \quad (\text{II.6})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.7})$$

II.3. Matériaux adsorbants

Un adsorbant classique est une substance, généralement solide, qui adsorbe une autre substance à sa surface. La majorité des matériaux utilisés en tant qu'adsorbant sont généralement granulaires, ou sous forme d'extrudés mais aussi de toiles, de poudre,

L'efficacité d'adsorption est fonction des natures de l'adsorbant et de la molécule piégée. Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés de traitement des eaux. Ci-dessous quelques exemples de matériaux et de biomatériaux employés en traitement et recherches sur l'eau.

II.3.1. Matériaux classiques

❖ **Charbon actif**

Les charbons actifs est également un matériau à base de carbone, il obtenu par carbonisation de matières premières variées (bois, coquilles de noix de coco, résidus pétroliers, etc.), suivie d'une activation contrôlée. Leur structure est constituée de microcristallites de graphite désorganisées, et leur surface est principalement non polaire, bien qu'une légère polarité puisse apparaître après oxydation. Ils sont largement employés pour la récupération de solvants et d'hydrocarbures, la purification de l'eau, l'élimination des odeurs [46].

❖ **Argiles**

Les minéraux argileux sont des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques. Grâce à leurs propriétés elles sont utilisées pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine.

❖ **Alumines activées**

L'alumine activée, obtenue par déshydratation du trihydrate d'alumine, est un matériau très poreux, hydrophile et à haute surface spécifique. Elle est également utilisée pour l'élimination des matières organiques naturelles et comme catalyseur dans des procédés d'oxydation avancée [47].

❖ **Zéolite**

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins microporeux, formant des réseaux réguliers dotés de pores de taille moléculaire. Leur structure cristalline donne lieu à une porosité uniforme, sans variation de taille des pores. Les zéolites riches en aluminium sont hydrophiles et montrent une forte affinité pour l'eau et les substances polaires, tandis que celles plus pauvres en aluminium sont plutôt hydrophobes [48].

II.3.2. Biomatériaux

Compte tenu de la saturation des matériaux et des coûts élevés et leurs régénérations, beaucoup de recherches et de praticiens de l'eau se sont orientés vers l'utilisation de

biomatériaux qui répondent aux problèmes de coûts et exigences environnementales. Ces biomatériaux ont différentes origines; ci-dessous quelques-uns des plus remarquables.

❖ **Figue de Barbarie**

Surnommée « poire cactus », il s'agit d'une baie charnue de forme ovale dotée d'une écorce épaisse (33% à 55%) qui enveloppe une chair comestible juteuse (45% à 67%). Cette dernière abrite un grand nombre de petites graines enveloppées (2% à 10%). Il est considéré comme un aliment d'importance nutritionnelle et fonctionnelle en raison de sa riche teneur en composés chimiques aux propriétés nutritionnelles et sanitaires. L'obtention d'huile par la pression des graines de figue de barbarie produit un résidu qui représente jusqu'à 90% du poids sec de la matière première. Ce résidu solide issu de l'extraction de l'huile est déversé dans la nature, alors qu'il pourrait être recyclé, notamment en tant qu'agent d'adsorption pour le traitement des eaux [49]. La [Figure II.3](#) représente le fruit du figuier de barbari.



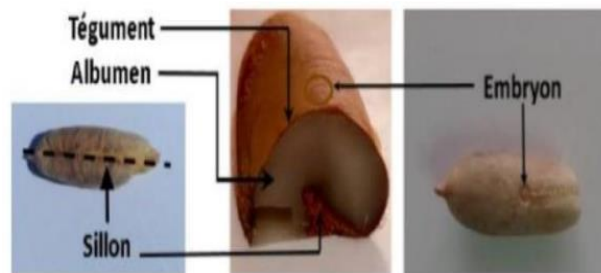
Figure II.3. *Le figuier de barbari* [49]

❖ **Noyau de datte**

Le noyau de datte est de forme allongée et de grosseur variable. Son poids moyen est environ d'un gramme, il représente 7 à 30 % du poids de la datte. Le noyau de datte, enveloppé dans l'endocarpe membraneux, est constitué d'un albumen corné d'une consistance dure protégé par une enveloppe cellulosique. [Tableau II.2](#) représente la composition biochimique des noyaux des dattes [50]. Il aussi pourvu de protubérance latérale en arêtes ou ailettes, avec un sillon ventral: l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée ([Figure II.4](#)) [51].

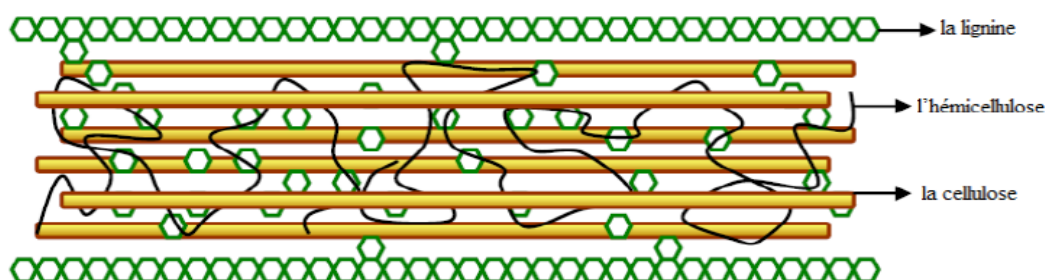
Tableau II.2. Composition biochimique des noyaux des dattes [50]

Constituants	Teneur (%)
Eau	6,46
Glucides	62,51
Protides	5,22
Lipids	8,49
Cellulose	16,20
Cendre	1,12

**Figure II.4.** Noyau du palmier dattier [51]

❖ Matériaux adsorbants ligno-cellulosiques

Les matériaux ligno-cellulosiques, issus de résidus forestiers, agricoles ou agro-industriels, constituent une ressource végétale abondante, renouvelable et peu coûteuse. Ils forment la majeure partie de la biomasse mondiale, estimée à environ 300 milliards de tonnes produites par an. La Figure II.5 présente la composition moyenne d'un matériau lignocellulosique, comprend 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hémicellulose et 10-25 % de lignine, ainsi que de faibles quantités de protéines, pectines, amidon et sels minéraux [52 ; 53].

**Figure II.5.** Structure d'un matériau lignocellulosique

II.3.3. Matériaux composites

Les matériaux composites sont généralement des matériaux solides, constitués à l'échelle microscopique par l'association de deux ou plusieurs matériaux aux caractéristiques complémentaires. Cette association leur confère, à l'échelle macroscopique, un ensemble de propriétés physiques, que chacun des constituants pris isolément ne possède pas. Ces propriétés sont liées aux propriétés des matériaux qui les constituent, à leur distribution géométrique et à leurs interactions mutuelles [54]. La nanotechnologie a utilisé ces composites qui, en association avec la biotechnologie, augmente la zone d'intérêt dans de nombreux domaines. Il comprend des matériaux de taille inférieure à 100 nm dans au moins une dimension. À cette échelle, les atomes et les molécules fonctionnent différemment, les propriétés dépendantes de la taille (physiques, chimiques, biologiques). Généralement, les nanomatériaux sont étudiés pour leurs utilisations multifonctionnelles comme l'industrie alimentaire, la médecine, l'agriculture. De plus, ils ont reçu beaucoup d'attention pour la décontamination de l'eau par le processus d'adsorption. L'utilisation de nanoparticules comme adsorbants attractifs et efficaces repose sur deux propriétés clés: (a) sur une faible masse, ils ont des surfaces plus élevées que les particules en grains (b) ils peuvent être modifiés avec divers groupes chimiques pour augmenter leur affinité chimique envers les composés cibles. Les nanomatériaux utilisés dans l'adsorption peuvent être classés en différents groupes tels que: (a) nanoparticules (métalliques, oxyde métallique, oxydes mixtes nanostructurés, magnétiques), (b) carbonées nanomatériaux (nanotubes de carbone, nanoparticules de carbone, nanofeuilles de carbone), (c) les nanomatériaux au silicium (nanotubes de silicium, nanoparticules de silicium, nanofeuilles de silicium), (d) les nanoargiles, (e) nanofibres, (f) nanomatériaux à base de polymères et (g) xérogels et aérogels [55].

II.4. Conclusion

Cette partie de recherche bibliographique montre d'une manière générale qu'il y a plusieurs techniques de traitement des colorants, notamment biologiques et physicochimiques). Parmi celles-ci, nous avons choisi d'étudier le procédé d'adsorption par un bioadsorbant issu de la coquille d'œuf grâce à sa simplicité et sa mise en application facile. Ce biomatériau, considéré comme un déchet d'origine agricole pouvant être valorisé à faible coût. L'efficacité d'élimination ainsi que l'évaluation de la capacité adsorbante pour un colorant alimentaire, sera abordée dans la partie expérimentale.

***ETUDE
PRATIQUE***

CHAPITRE III :

Matériels et méthodes d'analyse

III.1. Introduction

Ce chapitre étudie l'élimination d'un colorant en solution aqueuse par le procédé d'adsorption sur les bio-adsorbants. Dans notre étude, nous avons présenté en bref la présentation des coquilles d'œufs (CO) et le colorant «Noir Eriochrome T (NET)» étudiés, la préparation des coquilles d'œufs brute (COB) et modifiée (COM), la mesure spectrophotométrique dans le visible de NET ainsi que le protocole expérimentale de ce travail.

III.2. Présentation de bioadsorbant et le colorant étudiés

III.2.1. Bref aperçu sur le bioadsorbant étudié

➤ Structure et composition de la coquille d'œuf

La coquille d'œuf (CO) constitue un élément fondamental de l'œuf, assurant à la fois une protection physique de son contenu et de l'embryon, ainsi qu'une valeur économique importante, en limitant les pertes dues aux casses ou aux défauts d'aspect [56]. Représentant un déchet agroalimentaire abondant et peu coûteux, elle offre des propriétés structurales et chimiques intéressantes pour diverses applications, notamment en adsorption et en valorisation des déchets.

La coquille présente une structure complexe, composée d'une cuticule externe, d'une couche palissadique constituée de colonnes verticales de cristaux de CaCO_3 , d'une couche mamillaire intégrée à la membrane fibreuse externe, et enfin de deux membranes internes (Figure III.1). Cette organisation contribue à la résistance mécanique de l'ensemble et à la protection microbiologique de l'œuf [57].

Sur le plan chimique, la coquille est constituée en moyenne de 95,1 % de carbonate de calcium (CaCO_3), essentiellement sous forme de calcite cristallisée, la forme polymorphique la plus stable, de 3,3 % de matière organique (protéines et protéoglycanes), et de 1,6 % d'eau [58-60]. La morphologie des cristaux de calcite (taille, forme, orientation) est régulée par l'interaction entre les ions minéraux et les composants organiques de la matrice.

Les membranes internes jouent un rôle crucial dans la cohésion et la résistance mécanique de la coquille. Elles sont constituées de trois couches distinctes : une membrane interne au contact de l'albumen, une membrane externe adhérent à la coquille, composée d'un réseau de protéines fibreuses désordonnées, et une membrane limitante homogène [61 ; 62]. Ces structures constituent également une barrière efficace contre la pénétration bactérienne. Enfin,

la coquille est poreuse, comportant environ 6 000 à 8 000 pores d'environ 1 µm de diamètre, permettant les échanges gazeux entre l'intérieur de l'œuf et l'environnement [63 ; 64].

L'analyse élémentaire, réalisée par fluorescence X, a permis d'identifier la composition minérale, comme présenté dans le [Tableau III.1](#). Les domaines d'application des coquilles d'œufs sont présentés dans le [Tableau III.2](#). Cependant, plusieurs auteurs soulignent la valeur économique potentielle des coquilles d'œufs en tant qu'adsorbants [65].

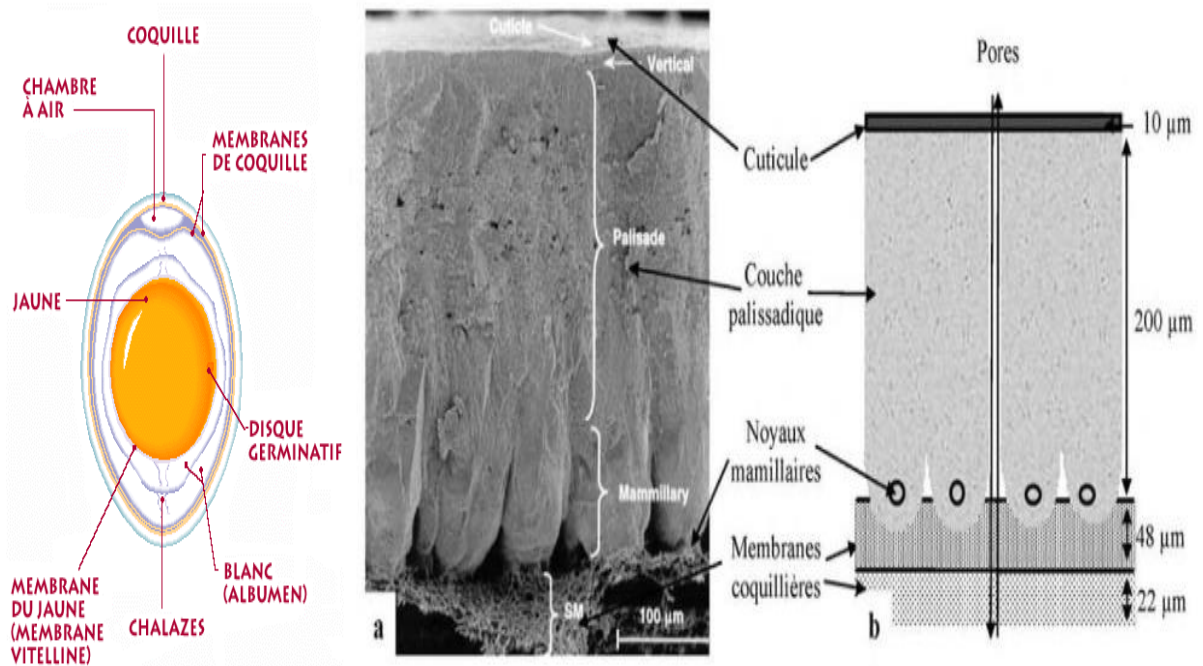


Figure III.1. Constitution de la coquille d'œuf [63]

Tableau III.1. Composition chimique des coquilles d'œufs

Composants	CaCO ₃	MgCO ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Oligoéléments (Na, K, Si, Sr, Fe, Zn)	Protéines	Matières organiques
% massique	95,5	0,5	0,8	Traces (< 0,1)	2,5	0,5

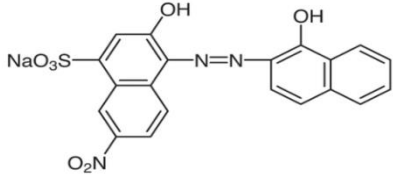
Tableau III.2. Domaine d'application des coquilles d'œufs [66]

Domaines	Utilisations
	Utilisation comme matière première :
Applications industrielles	<ul style="list-style-type: none"> • Amendement pour sol • Additif alimentaire (humain/animal) • Production de carbonate de calcium purifié • Biomatériau pour implants orthopédiques et dentaires • Substitut aux microbilles plastiques dans les cosmétiques
	Utilisation comme sorbant :
Biomédical	<ul style="list-style-type: none"> • Sorbant pour éliminer ou immobiliser les polluants (air, sol, liquides) • Matériau de construction (ciment, mortier) • Additif dans le papier (brillance, souplesse), peintures, verres, colorants • Protéine antibactérienne Ovocalyxin-36 (OCX-36) • Pansement, implants chirurgicaux et médicaments cicatriciels
Cosmétique	<ul style="list-style-type: none"> • Crèmes anti-âge et hydratante
Alimentation	<ul style="list-style-type: none"> • Agent émulsifiant dans les vinaigrettes et mayonnaises

III.2.2. Bref aperçu sur le colorant étudié

Un composé azoïque, cancérigène par nature. Il est principalement utilisé comme indicateur dans les titrages complexométriques pour la détermination de la dureté totale de l'eau due à des éléments comme le calcium, le zinc, le magnésium et d'autres ions métalliques [67], est un colorant synthétique largement utilisé dans l'industrie textile, dont la dégradation biologique est difficile [68]. Les propriétés chimiques et physiques de NET sont présentées dans le [Tableau III.3](#).

Tableau III.3. Propriétés chimiques et physiques de NET

Synonyme	Solochrome noir T, Mordant noir 11, C.I. 14645
IUPAC	Sodium 3-hydroxy-4-(2-hydroxy-1-naphthylazo)-7-nitro-1-naphthalenesulphonate
Structure	
Couleur	Noir
Masse molaire (g/mol)	461,38
Gravité Spécifique	1.109
Solubilité dans l'eau (g/L) (20°C)	50
Solubilité dans l'éthanol (g/L) (20°C)	02
Stabilité	Stable, Incompatible avec les agents oxydants forts, les agents réducteurs forts.

III.3. Réactifs et instruments analytiques

Les différents réactifs et instruments utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique, comme présenté dans le [Tableau III.4](#). Aucun des réactifs n'a fait l'objet d'une purification préalable avant utilisation.

Tableau III.4. Quelques caractéristiques des principaux réactifs chimiques et équipements analytiques utilisés

Réactifs	Formule chimique	Marque	Pureté
Noir Eriochrome T (NET)	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ NaO ₇ S	Sigma	90%
Acide chlorhydrique	HCl	Biochem	37%
Hydroxyde de sodium	NaOH	Merck	99%

Matériels	Marque
Etuve	Memmert
Broyeur	Retsch
Spectrophotométrie UV-Visible	(Univ-Annaba) Jenway 7315
pH -Mètre	Hanna
Agitateur magnétique	Stuart

III.4. Préparation des bio-adsorbants

III.4.1 Préparation des coquilles d'œufs brutes (COB) et modifié (COM)

Les coquilles d'œufs (CO) sont généralement récupérées à partir des déchets issus de la restauration. Ce bioadsorbant contient une quantité élevée de carbonate de calcium, ce qui en fait un matériau adsorbant idéal pour le traitement des eaux contaminés par de divers polluants présents dans les solutions aqueuses, tels que les ions métalliques ou les colorants [69 ; 70].

Comme illustré à la [Figure III.2](#) elles sont d'abord lavées abondamment à l'eau distillée pendant 30 min afin d'éliminée les impuretés et toute poussière externe. Ensuite elles sont séchées à l'air libre sous exposition solaire pendant 24 heures, puis broyées grossièrement à l'aide d'un pilon et d'un mortier. Les fragments obtenus sont à nouveau séchés dans une étuve à air chaud de marque (*Memmert*) à 80 °C pendant 24 heures pour évaporer l'humidité. La

poudre sec de CO ainsi obtenue est ensuite tamisée en petite morceaux à l'aide d'un tamisage, puis broyée afin d'obtenir des particules fine de petite taille à l'aide d'un broyeur, qui permet d'augmenter ainsi la surface spécifique. Le matériau brut obtenu est désigné par COB (Coquille d'Œuf Brute).

Les moitiés de COB retenus sont mélangées à un oxyde métallique, puis broyées à l'aide d'un broyeur de marque (*Retsch*) pendant une durée d'une heure, afin d'obtenir un résidu hybride. Ce traitement permet la fabrication de coquilles d'œufs modifiées mécaniquement, désignées par COM (Coquille d'Œuf Modifié), comme illustré à la [Figure III.2](#). Enfin, les adsorbants COB et COM obtenus sont utilisés pour les essais d'adsorption, avec une granulométrie d'environ 1 mm de diamètre pour COB, et de taille nanométrique pour COM.



Figure III.2. Schéma d'obtention du biomatériau à base de coquille d'œuf (COB) et (COM)

III.5. Préparation de solution

La solution mère en colorant (NET) a été préparée par dissolution de sa poudre commerciale dans l'eau de robinet. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées (40 à 150 ppm). Toutes les solutions

ont été préparées sans ajustement du pH pour COB et COM, répondait convenablement à l'adsorption de ces colorants par les adsorbants étudié. La valeur de $\lambda_{\max} = 552$ nm, est identique entre pH 2 à 10 et sans ajustement du pH.

III.6. Mesure spectrophotométrique dans le visible du NET

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur le principe d'absorption des rayonnements électromagnétiques dans le domaine UV-Visible par les composés chimiques. La solution mère de colorant étudié, a été préparée à 150 ppm et analysé en spectrométrie d'absorption dans le visible en utilisant un appareil mono-faisceau (*JENWAY 7315*) au laboratoire traitement des eaux et valorisation des déchets industriels, Département de chimie, Université d'Annaba. L'étalonnage a été réalisé avec des concentrations en colorant de 40 à 150 ppm. Afin de déterminer, la longueur d'onde maximale de ce colorant, il a été nécessaire de faire un balayage de spectre entre 400 et 800 nm à partir des solutions filles préparées déjà ; λ_{\max} étant à 552 nm. Il est observé aussi une bonne linéarité dans le domaine de concentration considéré. En effet le coefficient de corrélation est proche de l'unité pour ce colorant. La [Figure III.3](#) présente le spectre d'absorbance dans le visible et la courbe d'étalonnage de ces solutions aqueuses du NET.

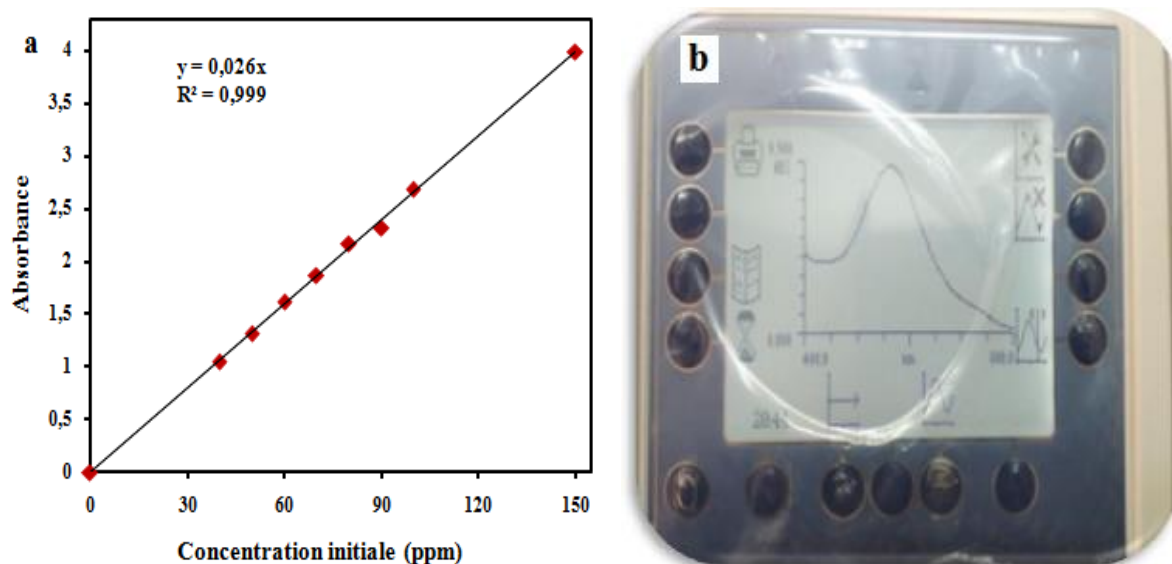


Figure III.3. (a) Courbe d'étalonnage de NET (b) Spectre d'absorbance de solution aqueuse de NET

III.7. Protocoles expérimentaux d'adsorption de NET sur COB et COM

Les expériences d'adsorption ont été effectuées dans une série de béchers de 50 mL. Dans chaque bécher, différentes masses d'adsorbant ont été soigneusement mélangées avec 50 mL de la solution de colorant « NET » à 100 ppm. Après agitation des solutions à 200 tr/min, les échantillons sont filtrés pour mesurer en fin la concentration résiduelle du colorant.

Le dispositif expérimental d'adsorption en mode batch utilisé est représenté par la [Figure III.4](#). Les effets de paramètres importants en adsorption comme le pH, et la concentration d'adsorbant, ont été optimisés.

Après l'équilibre d'adsorption, les échantillons sont filtrés et la quantité adsorbée ou le taux d'élimination du colorant sur COB et COM, ils ont été calculés selon les équations (III.1) suivante :

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Où

C_0 et C_{eq} sont la concentration initiale et celle à l'équilibre du colorant.

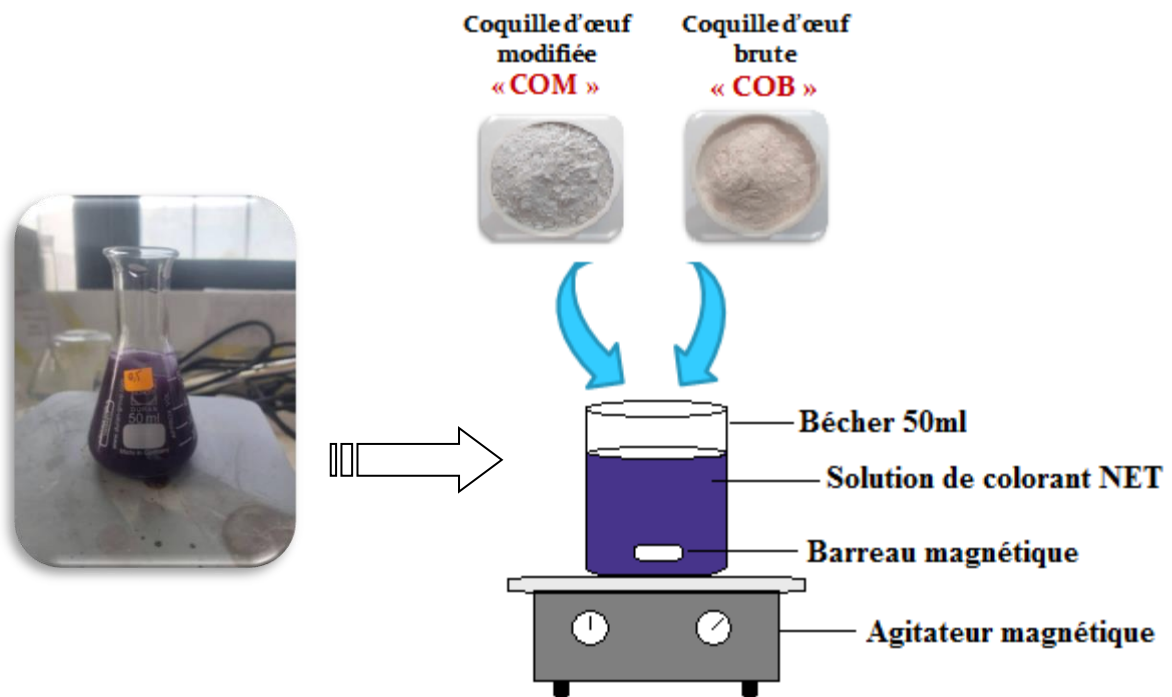


Figure III.4. Dispositif d'adsorption batch employé

CHAPITRE IV :
Résultats
et
discussion

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux vont nous permettre de mieux appréhender l'adsorption de colorant étudié. Dans ce contexte, deux séries d'adsorption sont réalisées, l'adsorption de NET sur COB et COM. Les effets de la masse initiale d'adsorbant, le temps d'équilibre d'adsorption la concentration initiale de colorant, le pH de la solution, et la température ont été étudiés pour l'optimisation du processus d'adsorption des polluants en solution aqueuse. Les résultats de la réduction de la coloration ainsi que la modélisation et l'étude thermodynamique sont interprétés.

IV.2. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre physique influençant l'adsorption et joue un rôle important dans le transfert des molécules de soluté vers l'adsorbant. A cette étude nous avons effectué l'influence de la vitesse d'agitation 0, 100, 150, 200, 250 et 300 t/min des bioadsorbants (COB et COM) sur l'adsorption d'adsorbat (NET) dans les conditions opératoires optimales : temps de contact à 30 min, la masse d'adsorbant à 4 g et 1 g, le pH du milieu neutre ; la concentration initiale de NET à 100 ppm, et une température ambiante sont respectivement. Les résultats obtenues sont présentées dans la [Figure IV.1](#), montrent que les différentes vitesses influent sur la décoloration dont les plus grandes valeurs de COB et COM sont respectivement de 95-98 % correspondantes à une vitesse d'agitation optimale de 200 t/min, ce là indique que la meilleure adsorption est atteinte par le support bioadsorbant COB et COM successivement [71].

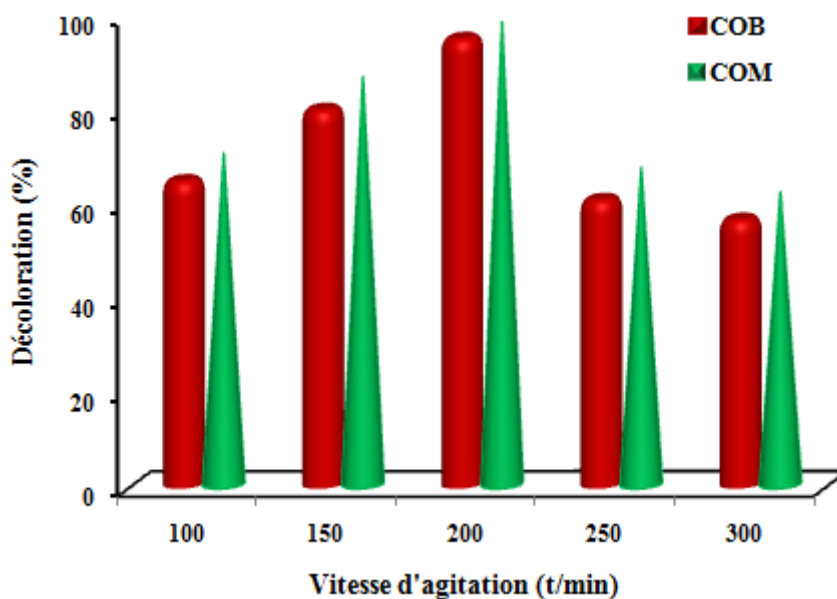


Figure IV.1. Influence de la vitesse d'agitation des adsorbants sur l'adsorption du NET

- ✓ **Conditions expérimentales** : T= 20°C ; temps de contact = 30 min ; pH= Neutre (COB) et (COM) ; C_{NET} = 100 ppm ; Agitation à 200 tr/min ; COB= 4g ; COM= 1g.

IV.3. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse de l'adsorbant est un facteur important dans le processus d'adsorption. Cette quantité de bioadsorbant sur l'élimination de NET a été observée en faisant varier la masse de coquille d'œuf de 0,5 à 6 g pour COB et de 0,05 à 1,5 g pour COM sans ajustement du pH tout en gardant les autres paramètres de fonctionnement constants (le temps de contact 30 min, la concentration initiale à 100 ppm et la température ambiante).

Les résultats d'adsorption (Figure IV.2) permettent de constater que quel que soit l'utilisation du bioadsorbant COB ou COM, l'adsorption de NET augmente avec l'augmentation de la quantité des coquilles d'œufs brutes (COB) est modifiées (COM) et que augmente favorablement la capacité d'adsorption de ce colorant. D'après la Figure IV.2 des taux d'efficacité d'élimination de colorant sur l'adsorbant avec un temps d'équilibre constant de 30 min pour COB et COM sont nécessaires pour atteindre une saturation complète des sites actifs de l'adsorbant environ de 96-98% successivement. Ce qui indique que, plus la quantité d'adsorbant présente dans le milieu aqueux est élevée, plus les sites de liaison disponibles

pour les molécules de colorant sont nombreux [72]. Cependant une masse d'adsorbant de 4 g pour COB et 1 g pour COM considéré comme étant des conditions optimales pour les essais ultérieurs.

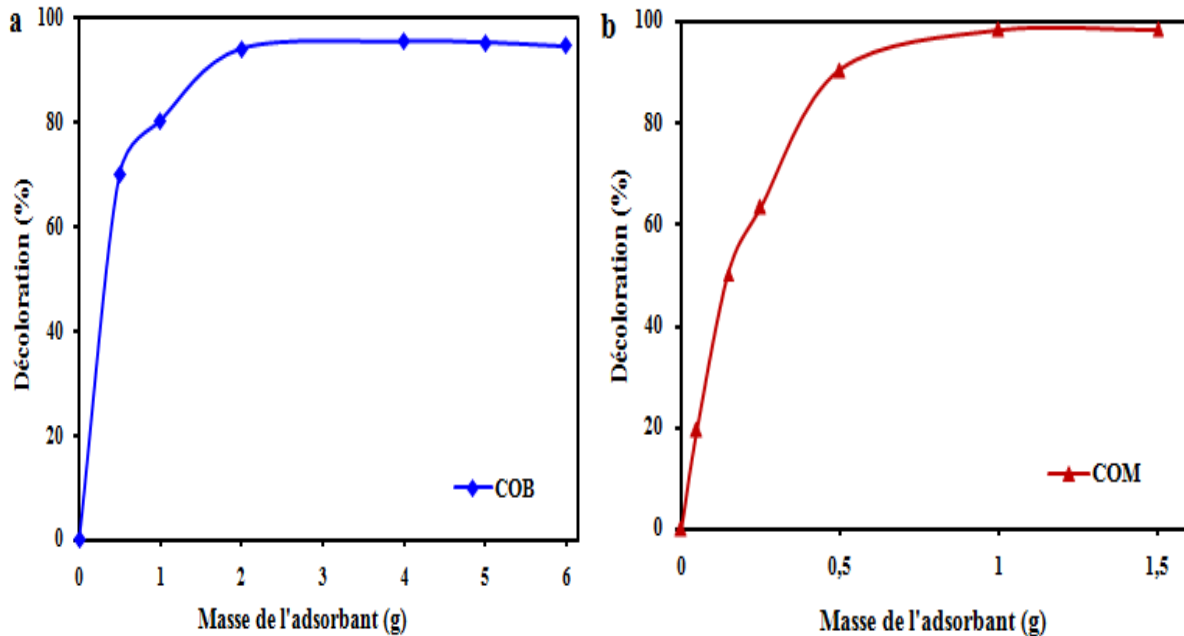


Figure IV.2. Influence de la masse des adsorbants (a) COB et (b) COM, sur l'adsorption de NET

- ✓ **Conditions expérimentales** : $T = 20^{\circ}\text{C}$; Temps de contact = 30 min ; pH= Neutre (COB) et (COM) ; $C_{\text{NET}} = 100$ ppm ; Agitation à 200 tr/min.

IV.4. Perte de masse d'adsorbant

La perte de masse dans l'adsorption se manifeste par une diminution de la masse de l'adsorbant après le processus d'adsorption. Cet effet peut être quantifié par la mesure de la masse de l'adsorbant avant et après l'adsorption, et peut être influencé par divers facteurs comme la température, la concentration de l'adsorbant, et la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant.

Sur la base de ces données, un suivi de la perte de masse des adsorbants étudiés a été réalisé dans les conditions opératoires optimisées, avant et après le traitement par adsorption. Les masses initiales utilisées étaient de 4 g pour le COB et de 1 g pour le COM. La masse exacte

de chaque matériau a été déterminée en calculant la perte de masse mesurée avant et après l'adsorption. A partir des résultats présentés dans la Figure IV.3, on constate que la perte de masse des bioadsorbants COB et COM est proportionnelle à leur masse initiale ainsi qu'au temps de contact à l'équilibre. Ainsi, pour une masse initiale de 4 g de COB à 30 min, la perte de masse calculée est de 0,0161 g, soit 1,61 %. De même, pour une masse initiale de 1 g de COM à 30 min, la perte est de 0,0049 g, ce qui représente 0,49 %. Cette diminution de la masse des bioadsorbants due à l'attachement de l'adsorbat à sa surface.

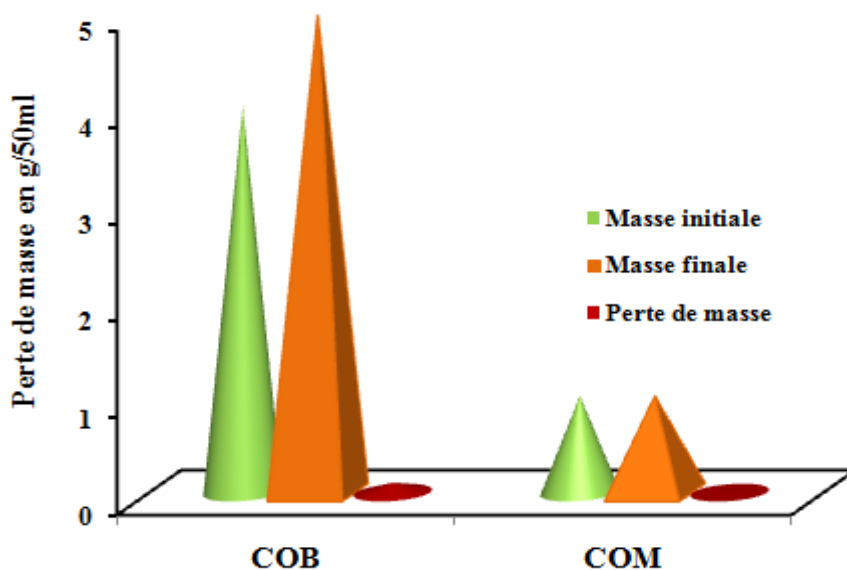


Figure IV.3. Variation de la perte de masse sur l'adsorption de NET par COB et COM

- ✓ **Conditions expérimentales** : temps de contact = 30 min (COB) et (COM) ; pH= Neutre (COB) et (COM) ; C_{NET} = 100 ppm ; Agitation à 200 tr/min ; COB= 4g ; COM= 1g.

IV.5. Effet du temps d'équilibre d'adsorption

Afin de déterminer le temps d'équilibre pour une absorption maximale, une étude du temps de contact a été réalisée pour différents temps d'agitation (5, 10, 15, 20, 30, et 60 min) avec une masse fixe d'adsorbant 4 g pour COB et de 1 g pour COM sans ajustement du pH.

Les résultats (Figure IV.4) montrent que sur les deux bioadsorbants considérés COB et COM, la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus, ceci due au début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, est important. Après cette

première période, une courbe continue et régulière est obtenue à chaque temps pour les deux adsorbants (COB et COM) et la vitesse devient lente au cours du temps pour atteindre l'équilibre d'adsorption suffisant 30 min pour COB et COM environ de 96-98 % successivement. Ceci expliqué par le fait que, l'augmentation du temps de d'équilibre entraîne une amélioration significative de la quantité de colorant (NET) adsorbé [72].

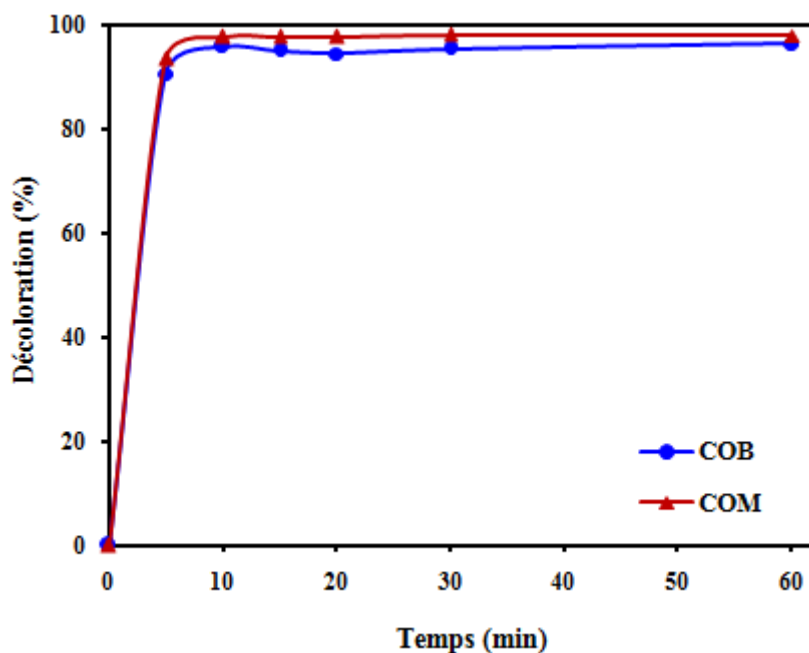


Figure IV.4. Influence du temps d'équilibre d'adsorption de NET sur COB et COM

- ✓ Conditions expérimentales : T= 20 °C ; pH= Neutre (COB) et (COM); C_{NET} = 100 ppm ; Agitation à 200 tr/min ; COB = 4g ; COM = 1g.

IV.6. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat [73 ; 74]. Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de colorant (E122) en gardant toutes les paramètres optimisées et en ajustant le pH initial de la solution en utilisant des solutions préparées de HCl à 0,1 M et de NaOH à 0,1 M pour toute la gamme de pH (2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 et 10). Pour expliquer le comportement d'adsorption entre les deux types d'adsorbants et le colorant NET en milieu aqueux à pH neutre; il est bien connu que les coquilles d'œufs

contiennent de CaCO_3 en tant que composant principal (jusqu'à 95% CaCO_3). Les résultats expérimentaux sont présentés dans la Figure IV.5, montrant que la décoloration augmente en passant d'un pH 2 à 10 pour les deux adsorbants étudiés (COB et COM), le taux d'élimination de colorant atteint de 96-98 % successivement. En résulte que quelque soit l'utilisation des adsorbants, l'adsorption est favorable à toute la gamme de pH en dépit de quelques irrégularités de mesure. Ceci confirme la nature électrostatique de l'adsorption entre la surface protonée des bioadsorbants et le colorant anionique étudié. Cette nature électrostatique a été montrée par différents auteurs employant des colorants anioniques [75 ; 72]. Ainsi, le pH en milieu neutre pour COB et COM ont été retenus comme pH optimal pour toutes les expériences ultérieures.

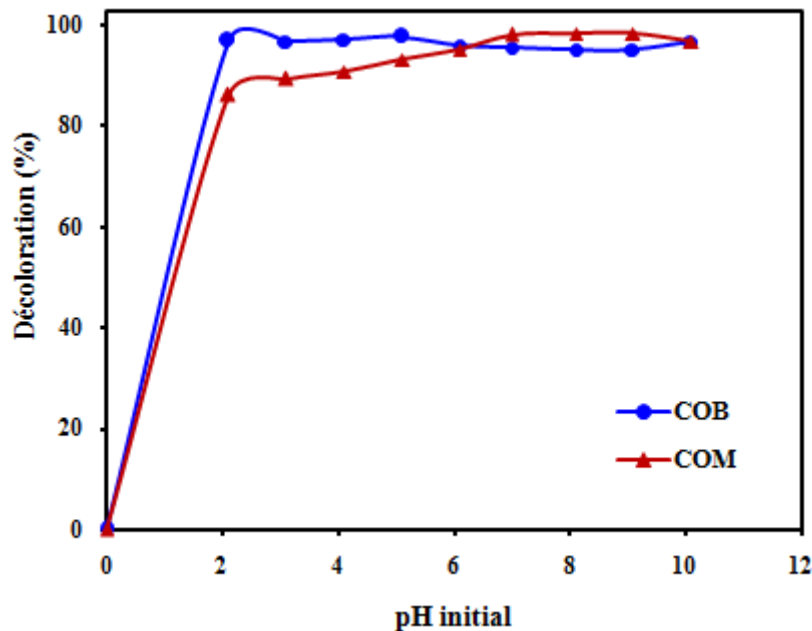


Figure IV.5. Influence du pH sur l'efficacité d'adsorption de NET par COB et COM

- ✓ Conditions expérimentales : $T = 20^\circ\text{C}$; temps de contact = 30 min ; $C_{\text{NET}} = 100$ ppm ;
Agitation à 200 tr/min ; COB = 4g ; COM = 1g.

IV.7. Effet de la concentration initiale

Le processus d'adsorption est fortement influencé par la concentration initiale en colorant ainsi que par le temps de contact. L'adsorption de NET a également été étudiée dans une gamme de concentrations allant de 50 à 150 ppm, en ajoutant 4 g de l'adsorbant COB et 1 g de l'adsorbant COM sans ajustement du pH du milieu aqueux avec 30 min, à une vitesse constante de 200 t/min, et à température ambiante.

Les résultats expérimentaux présentés dans la [Figure IV.6](#) et le [Tableau IV.1](#) pour COB et COM. D'après la [Figure IV.6](#) montrent qu'une augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la décoloration de NET adsorbée. On peut y observer que l'efficacité de traitement atteinte pour COB et COM sont respectivement de 96-98%.

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ont été utilisés pour étudier les mécanismes d'adsorption entre les biosorbants (COB et COM), et l'adsorbant (NET). L'étude cinétique de l'adsorption ([Tableau IV.1](#)) a été réalisée en utilisant des données obtenues dans des conditions optimisées, pour évaluer l'efficacité du processus d'adsorption. D'après l'analyse comparative des valeurs de coefficients de corrélation R^2 pour les deux modèles cinétiques, il est possible d'identifier que le R^2 de modèle 2^{ème} Ordre proches de l'unité est le mieux ajusté pour l'adsorption de NET sur les deux adsorbants étudiés (COB et COM). Étant donné que les concentrations initiales de 100 et 150 ppm en NET, donnent des résultats d'adsorption sensiblement identiques et similaires que ce soit pour COB ou COM ; il est choisi de travailler avec la concentration de 100 ppm comme valeur optimale.

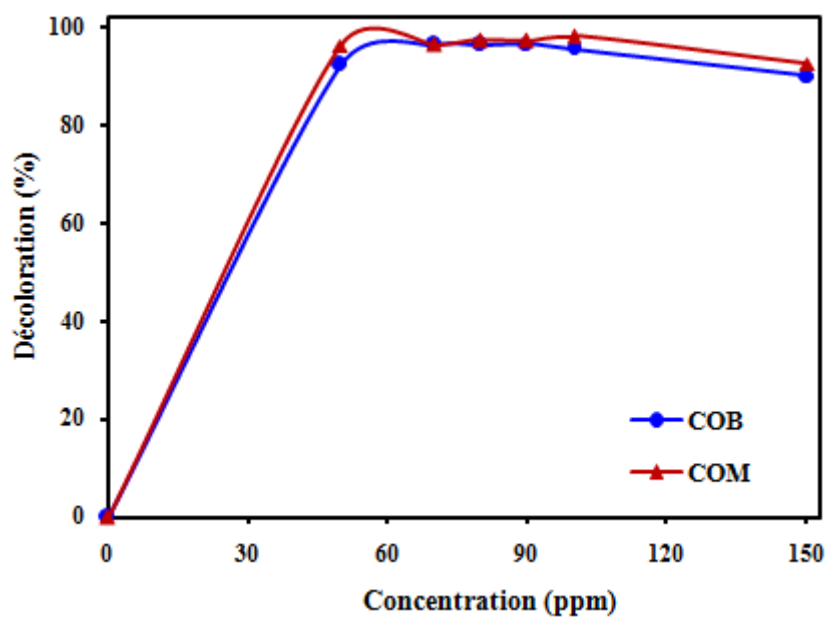


Figure IV.6. Influence de la concentration initiale de NET sur COB et COM

- ✓ **Conditions expérimentales** : T= 20°C ; temps de contact = 30 min; pH= Neutre (COB) et (COM) ; Agitation à 200 tr/min ; COB= 4g ; COM= 1g.

Tableau IV.1. Paramètres des modèles cinétiques étudiés

Modèles	Paramètres	Adsorbants	
		COB	COM
1 ^{er} Ordre	R^2	0,228	0,592
	k_1 (min ⁻¹)	0,000046	0,000069
2 ^{ème} Ordre	R^2	0,999	1
	k_2 (min ⁻¹)	23,9846	0,2030

k_1 La constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹).

k_2 La constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min).

IV.8. Effet de la température

La température est un paramètre fortement significatif dans le processus d'adsorption qui influence la mobilité, la solubilité et l'effet thermodynamique en solution [76]. Ce travail à été effectué à différentes températures (10 à 60 °C) avec des conditions optimales (une vitesse d'agitation 200 t/min, la concentration initiale de NET à 100 ppm, une température ambiante, la masse d'adsorbant, le temps de contact et le pH du milieu neutre COB (4 g, 30 min) et COC (1 g, 30 min) sont successivement.

D'après la Figure IV.7, montre que l'augmentation de la température de 10 à 60 °C induit une augmentation de la décoloration. Cela suggère que la molécule de NET interagissent rapidement avec les sites actifs des adsorbants COB et COM [76]. La meilleure adsorption est atteinte par le support adsorbant de COB et COM environ 96-98 % respectivement.

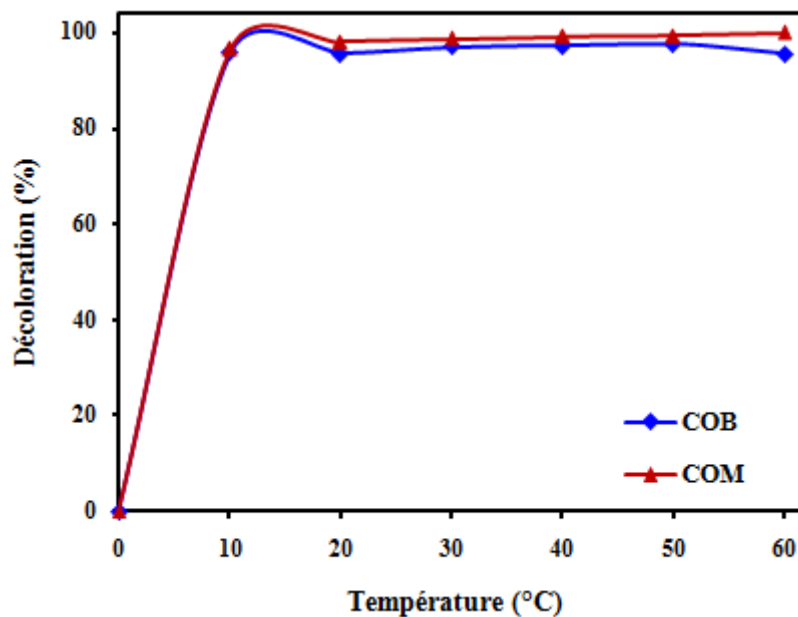


Figure IV.7. Influence de la température sur l'adsorption de NET par COB et COM

- ✓ **Conditions expérimentales** : Temps de contact = 30 min ; C_{NET} = 100ppm ; pH= Neutre (COB) et (COM) ; Agitation à 200 tr/min ; COB = 4g ; COM = 1g.

L'étude isotherme d'adsorption à été réalisée en utilisant des données obtenues dans des conditions optimisées sont présentées dans le Tableau IV.2. Cette étude à été validés par deux modèles les plus utilisés sont modèle de Langmuir et modèle de Freundlich à température de

travail à 20 °C. En comparant ces isothermes à deux paramètres, à concentration initiale en colorant et à température ambiante pour les deux adsorbants (COB et COM), il est possible d'identifier que les isothermes d'adsorption les mieux ajustés suivent l'ordre de précision basé sur l'association d'un coefficient de corrélation et la constante de l'isotherme d'adsorption le plus élevé, décrits par le modèle de Freundlich.

Pour évaluer l'effet de la température sur l'adsorption de NET par le COB et COM, des paramètres thermodynamiques calculés sont présentés dans le [Tableau IV.3](#) à savoir la variation de l'enthalpie (ΔH°), la variation de l'entropie (ΔS°) et la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°). Sur la base des résultats obtenus, les valeurs ΔH° et ΔS° ont été déterminés à partir des courbes $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, et basé sur les coefficients de corrélation obtenus qui permettent de déterminer si le processus se produira spontanément ainsi que la nature des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant utilisé.

Tableau IV.2. Paramètres des modèles d'adsorption appliqués

Adsorbants		COB	COC
Modèles	Paramètres	20 °C	20 °C
<i>Langmuir</i>	K_L (L/mg)	-13,339	-102
	R^2	0,957	0,956
<i>Freundlich</i>	K_F ($\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$)	1,2474	4,9431
	R^2	0,988	0,987

q_e est la quantité de coloration adsorbée par unité à l'équilibre.

K_F , n_F sont des constantes d'isothermes d'adsorption de Freundlich.

K_L est la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (L/mg).

Tableau IV.3. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption

Adsorbants	ΔG° (kJ/mol)						ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	R^2
	283K	293K	303K	313K	323K	323K			
COB	0,138	0,694	1,161	1,456	2,094	2,524	13,1037	0,0469	0,962
COM	-1,943	-2,689	-3,447	-4,756	-5,061	-5,812	20,6033	0,0797	0,976

ΔG° La variation d'énergie libre de Gibbs (kJ/mol).

ΔH° La variation d'enthalpie standard (kJ/mol).

ΔS° La variation d'entropie standard (kJ/mol.K).

IV.9. Effet de la force ionique

Les eaux résiduaires chargées de colorants issues de diverses industries renferment différents types de sels. L'existence de ces sels engendre une forte force ionique, susceptible d'influencer considérablement l'efficacité du processus d'adsorption [77]. L'étude de l'impact de la force ionique des sels sur la décoloration et la capacité d'adsorption des polluants organiques est importante vu que les eaux usées à traiter contiennent des quantités importantes de sels minéraux.

Comme le montre dans la Figure IV.8, la présence des sels CaSO_4 , CaCl_2 et NaCl à des masses comprises entre 0,05 à 0,7 ont été utilisés afin d'augmenter à la fois la force ionique et la conductivité électrique de la solution aqueuse de NET. Cela a un effet positif sur l'efficacité d'adsorption des deux adsorbants COB et COM, pour une concentration en NET de 100 ppm. Le taux d'élimination du NET reste pratiquement constant, que ce soit en ajoutant ou en absence des sels avec des valeurs avoisinant 96-98 %. La valeur optimale de la quantité des sels ajoutés est de 0,1g pour les deux bioadsorbants.

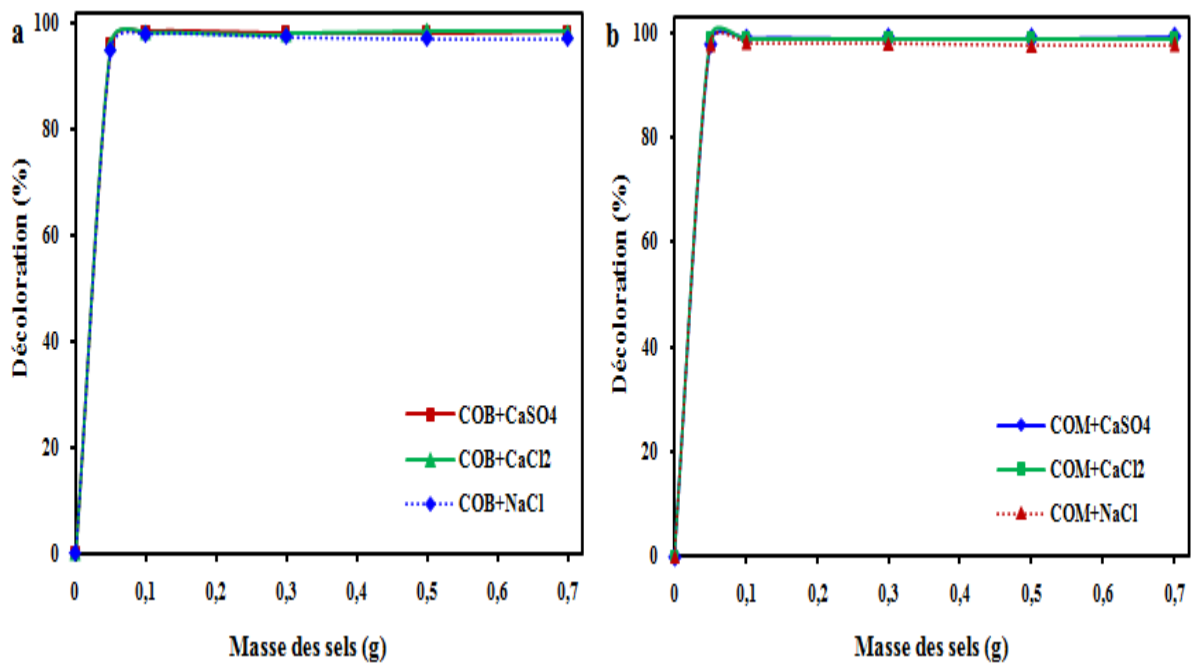


Figure IV.8. Influence de la force ionique sur l'adsorption de NET, (a) COB et (b) COM

- ✓ **Conditions expérimentales** : $T = 20^{\circ}\text{C}$; Temps de contact = 30 min ; $C_{\text{NET}} = 100$ ppm ;
pH = Neutre (COB) et (COM) ; Agitation à 200 tr/min ; COB = 4g ; COM = 1g.

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion générale

Les colorants représentent une source majeure de pollution, contribuant à l'eutrophisation des milieux aquatiques et à des perturbations esthétiques importantes. Leur élimination s'avère donc nécessaire. Par ailleurs, d'importantes quantités de coquilles d'œufs sont jetées chaque année dans la nature. Cette biomasse, sous-produit abondant de l'industrie agroalimentaire, pourrait être valorisée de manière économique si elle est exploitée de façon appropriée.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude, menée à l'échelle de laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des coquilles d'œufs comme bioadsorbant dans la dépollution des effluents industriels contenant des colorants. C'est dans cette optique que l'adsorption a été choisie comme méthode de traitement du colorant Noir Eriochrome T (NET). Le bioadsorbant à base de coquilles d'œufs a été testé sous deux formes : brute (COB) et modifiée (COM). L'optimisation du procédé a révélé que, pour les deux formes d'adsorbant (COB et COM), l'adsorption du NET est favorable à pH neutre. L'efficacité maximale d'élimination du colorant a été d'environ 96 %, atteinte avec 4 g de COB et 30 min de temps d'équilibre, et 98 % avec 1 g de COM et 30 min de temps d'équilibre.

Enfin, les résultats expérimentaux d'adsorption ont été modélisés à l'aide d'isothermes et de modèles cinétiques. Les données obtenues s'ajustent bien aux modèles considérés, avec des coefficients de corrélation proches de l'unité, ce qui indique une bonne adéquation aux systèmes étudiés, y compris au niveau thermodynamique.

Références bibliographiques

- [1] **Habbati A. 2009.** Synthèse et propriétés d'azo-structures chromogènes, Mémoire de Magister. *Université Mentouri Constantine. 164p.*
- [2] **Chetioui S. 2010.** Structures et propriétés physico - chimiques de substances colorantes de synthèse, Mémoire de Magister. *Université Mentouri Constantine. 94p.*
- [3] **Hachemaoui S. 2014.** Extraction par point de trouble du colorant alimentaire ponceau 4R (E124), Mémoire de Magister. *Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf-Oran. 100 p.*
- [4] **Larbi F., 2008.** Contribution de la coloration des eaux résiduaires textile par des argiles naturelles Mémoire Magister. *Université d'Oran Es-Senia. 110p.*
- [5] **Bekakra K, Boutayb K., 2017.** Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par l'adsorption sur charbon actif. Mémoire de Master. *Université Echahid Hamma Lakhdar-El Oued. 52p.*
- [6] **Haou S., 2023.** etude et modélisation de la sorption des colorants contenu dans les effluents industriels. Thèse de Doctorat. *Universite Badji Mokhtar- Annaba. p23.*
- [7] **Chloé B., 2011.** Les colorants artificiels dans les denrées alimentaires destinées aux enfants. *La chimie au quotidien.* p 6.
- [8] **Chenini H., 2017.** Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « ORANGE G » en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse de Doctorat. *Université Mentouri-Constantine. p5-8.*
- [9] **Lamri N., 2010.** Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister. *Université Mentouri de Constantine. 104p.*
- [10] **Bouanimba N., 2014.** 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 TiO₂, Thèse de Doctorat, *Université - Constantine1. p 7-17.*
- [11] **Guendouz S., 2014.** Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau. Thèse de Doctorat. *Université de Badji Mokhtar Annaba. p18.*
- [12] **Khellou N., 2012.** Dégradation d'un mélange de colorants par plasma glidarc. Étude de l'influence de différentes substances, Mémoire de Magister. *Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. 117p.*
- [13] **Reffas A., 2010.** Étude de l'adsorption de colorants organiques rouge nylosan et bleu de méthylène sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat. *Université Mentouri-Constantine 141p.*
- [14] **Bendaia M., 2021.** Décontamination de colorants alimentaires de l'eau par électrocoagulation et adsorption. Thèse de Doctorat. *Université Badji Mokhtar- Annaba. 274p.*
- [15] **Saaidia S., 2018.** Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage, Thèse de Doctorat. *Université Badji Moukhtar Annaba. 148p.*
- [16] **Nait Merzoug N.2014.** Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluant organique, Mémoire de Magister. *Universte Mohamed Cherif Massaadia Souk_Ahras. 60p.*

- [17] **Boufenneche K.H, Meghriche A., 2022.** La dépollution de l'eau par deux procédés (adsorption / catalyse) par des matériaux poreux. Mémoire de Master. *Université Mohamed Seddik Benyahia- Jijel.* 85p.
- [18] **Saidi F., 2014.** Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de Magister. *Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, 105p.*
- [19] **J.O.R.A. Journal Officiel de la République Algérienne. 2006.** Annexe des valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversements industrielles ; du 23 Avril n°26.
- [20] **Benselka N., 2015.** Synthèses d'argiles anioniques (MgFeCO₃) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles, Thèse de Doctorat. *Université des sciences et de la technologie USTO « Mohamed Boudiaf ».* 186p.
- [21] **Merouani D., 2011.** Traitement des colorants azoïque et anthraquinonique. Thèse de doctorat, Co-tutelle. *Université des Sciences et Technologies de Lille (France) et Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 202p.*
- [22] **Pereira L., Alves M., 2012.** Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Ed. Springer, Dordrecht Heidelberg. London New York, 620p.
- [23] **Chebli D., 2012.** Traitement des eaux usées industrielles : dégradation des colorants azoïque par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat. *Université Ferhat Abas. 188p.*
- [24] **Reungoat J., 2007.** Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de Doctorat. *Université de Toulouse. 241p.*
- [25] **Zeghache H., 2019.** Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux. Thèse de Doctorat. *Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi. 166p.*
- [26] **Hameed B. H., Hazard J., 2010.** Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials.* 162(2-3). p939-944.
- [27] **Boulhout M., 2012.** Etude de l'adsorption de composés organiques sur des matériaux poreux de type Metal Organic Framework (MOF). Thèse de Doctorat. *AIX-Marseille Université. 253p.*
- [28] **Boualla N., 2011.** Étude expérimentale sur l' élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkh d' Oran Résumé, *Afrique Sci. Rev. Int. Des Sci. Technol.* p56–73.
- [29] **Belgacem F, Boutouata G., 2020.** Valorisation d'un déchet agroalimentaire en vue de la dépollution d'eaux chargées en oxytétracycline. p73.
- [30] **Adda A.O, Benhamida S., 2023.** Etude de l'élimination du Rouge Bemacide par le procédé d'adsorption sur un charbon actif granulaire. Mémoire Master. *Abdelhamid Ibn Badis University – Mostaganem. 48p.*
- [31] **Crini G, Badot P. M., 2010.** Adsorption Sorption Process and Pollution—Conventional and Non-Conventional Sorbents for Pollutant Removal from Wastewaters. *Presses Universitaires de Franche-Comte, Besançon. p493.*
- [32] **Amourache M., 2019.** Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel. Thèse de Doctorat. *Université 8 Mai 1945Guelma. 142p.*

- [33] Sadaf S, Bhatti H. N., 2014. Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. (45)2. p1876-1070.
- [34] Chakravarty R, Prasad G, Raupainwar D. C., 1998. Views 6 Cross Ref citations Altmetric. Original Articles Static Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions by Hematite. p 315–322.
- [35] Babic B. M, Milonjic S. K, Polovina M. J, Cupic S, Kaludjerovic B.V., 2002. Adsorption of zinc-cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth. *Carbon N*. 40 (7). p 1109-1115.
- [36] Edeline F., 1998. L'épuration physico-chimique de l'eau. 4^{ème} édition.
- [37] Masschelein W.J., 1996. Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Édition CEBEDOC.
- [38] Obeid L., 2014. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. Thèse de Doctorat. *Université Pierre et Marie Curie*. 245p.
- [39] Bencheikh T.W., 2018. Etude des propriétés d'adsorption des précurseurs locaux activés et non activés. Thèse de Doctorat. *Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene*. 149p.
- [40] Djelloul C., 2014. Experimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de Doctorat. *Université Mohamed Khider de Biskra*. 116p.
- [41] Marzouk Trifi., 2012. Étude de l'élimination du chrome vi par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de Doctorat. *Université Paris-Est*. 169p.
- [42] Abdelkader H, Benselka N., 2015. Synthèses d'argiles anioniques (MgFeCO₃) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles. Thèse de Doctorat. *Université de Mohamed Boudiaf Oran*. 128p.
- [43] Bentahar Y., 2016. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat. *Université de Nice-Sophia Antipolis*. 170p.
- [44] Baudouin D. E. K., 2018. Traitement de la pollution phosphorée des effluents résiduaux urbains par des matériaux de côte d'ivoire constitués de schiste ardoisier, grès et latérite : approches en réacteur homogène en mode hydrodynamique contrôlé et en réacteur micro-pilote de terrain. Thèse de Doctorat. *Université de Lorraine*. 218p.
- [45] Hamouche A., 2013. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de Doctorat. *Université M'hamed Bougara Boumerdès*. 198p.
- [46] Tien C. 2019a. Chapter 2 : Adsorbents. In Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications. 1st Ed, Elsevier Science. 429p.
- [47] Tikhomirova T. I, Ramazanov G. R, Apyari V.V., 2017. Adsorption Preconcentration of Synthetic Anionic Food Dyes (Reviews). *Journal of analytical chemistry*. 72, p917-934.
- [48] Evans J D, Sumby C J, Doonan C.J. 2015. Synthesis and applications of porous organic cages. *Chemistry Letters*. 44, p582–588.
- [49] Aziri S. 2018. Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse. Thèse de Doctorat. *Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou*, 116p.

- [50] **Adrar I., 2016.** Utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ions Fe^{2+} en solution aqueuse. Mémoire de magister en chimie de l'environnement. Mémoire Master. *Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.* p12.
- [51] **Benmehdi E, Mebarki R, Boulal A., 2019.** Valorisation des noyaux de dattes par production de bioénergie dans la région d'Adrar. Mémoire de Master. *Université Ahmed Draïa-Adrar.* 89p.
- [52] **Bledzki A. K, Gassan J., 1999.** Article Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres. *Progress in Polymer Science*, 24. p221- 274.
- [53] **Rinaudo M, Joseleau J.P., 2008.** La biomasse végétale peut-elle concurrencer le pétrole. *Cermav-CNRS.* 32p.
- [54] **Jacquinet P. 1991.** Utilisation des matériaux composites. Paris : *Hermès*, pagination multiple.
- [55] **Anastopoulos L, Bandegharai H. A, Athanasios J. F, Mitropoulos C, Kyzas G. Z., 2017.** Use of nanoparticles to dye adsorption: Review, *Journal of Dispersion Science and Technology.* p1-43.
- [56] **Ketta M, Tůmová E., 2016.** Eggshell Structure, Measurements, and Quality-Affecting Factors in Laying Hens: A Review. *Czech Journal of Animal Science.* 61. p299-309.
- [57] **Ayodele O, Olusegun S.J, Oluwasina O.O, Okoronkwo E.A, Olanipekun E.O, Mo-hallem N.D.S, Guimarães W.G, Gomes B.L.F.d.M, Souza G, de O, Duarte H.A., 2021.** Experimental and theoretical studies of the adsorption of Cu and Ni ions from wastewater by hydroxyapatite derived from eggshells. *Environ. Nanotechnol-ogy, Monit. Manag.* 15p.
- [58] **Tsa I, Wen T, Yan G, Jwu M, Hs U, Hsin Ch, Li N, Chien M., Li N, Keng Y, Chi U, Chung H., 2008.** Development and characterization of mesoporosity in eggshell ground by planetary ball milling. *Microporous and Mesoporous Materials.* (111):1. p379–386.
- [59] **Solomon S.E., 2010.** British Poultry Science 51 (SUPPL. 1). p 52–59.
- [60] **Oudjit M. N, Tili Z., 2021.** Elimination de bleu de méthylène par un matériau naturel. Mémoire de Master. *Université Mohamed Chérif Messadia - Souk Ahras.* 45p.
- [61] **Bruce et Drysdale., 1994.** Trans-shell transmission. Chapter. Edited by RG Microbiology of the Avian Egg. Board and R Fuller. Published in 1994 by Chapman & Hall, London. ISBN 0 412 47570 7. *Springer, Boston, MA.* p 63-91.
- [62] **Gautron J, Rehaultgodbert S, Pascal G, Nys Y, Hincke M.T., 2011.** Ovocalyxin-36 and other LBP/BPI/PLUNC-like proteins as molecular actors of the mechanisms of the avian egg natural defenses. *Biochemical Society Transactions.* 39. p 971-976.
- [63] **Gautron J, Stapane L, le Roy N, Nys Y, Rodriguez-Navarro A. B, Hincke M. T., 2021.** Avian eggshell biomineralization: an update on its structure, mineralogy and protein tool kit. *BMC Molecular and Cell Biology.* 22(11) 17p.
- [64] **Mellouk N., 2022.** Cours HIDAOA.4ème Année. Futures vétérinaires hygienistes. *Université El-Tarf.* 24p.
- [65] **Chen Q, Wang H, Tang X, Ba Z, ZhaoX, Wang Y, Deng H, 2021.** One-step synthesis of carbon quantum dot-carbon nanotube composites on waste eggshell-derived catalysts for enhanced adsorption of methylene blue. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, p106222.
- [66] **Younes H., 2014.** Adsorption d'un colorant cationique (Bleu de méthylène) à partir d'une solution aqueuse par les coquilles d'œufs, Mémoire de Master. *Université Badji Mokhtar- Annaba.* p09.

- [67] Dave P.N, Kaur S, Khosla E, 2011. Removal of Eriochrome black-T by adsorption on to eucalyptus bark using green technology. *Indian J. Chem. Technol.* 18. p53–60.
- [68] Gouder A, Nekkaa W, Guouadjlia M., 2016. Adsorption d'un colorant noir ériochrome t sur un semiconducteur oxyde de zinc. Mamoire de Master. 88p.
- [69] Lee, J.I., Kim, J.M., Yoo, S.C., Jho, E.H., Lee, C.G., Park, S.J., 2022. Restoring phos-phorus from water to soil: Using calcined eggshells for P adsorption and subse-quent application of the adsorbent as a P fertilizer. *Chemosphere.* 287, p132267.
- [70] Tamang M, Paul K.K., 2022. Adsorptive treatment of phenol from aqueous so-lution using chitosan/calcined eggshell adsorbent: Optimization of preparation process using Taguchi statistical analysis. *J. Indian Chem. Soc.* 99, p100251.
- [71] Paramanpol. N et Nitayapat. N., 2006. Adsorption of reactive dye by eggshell and its membrane. *Kasetsart Journal Nature science.* 40. p192-197.
- [72] Gupta V. K., Mittal A., Malviya A., Mittal J. 2009. Adsorption of carmoisine A from wastewater using waste materials—Bottom ash and deoiled soya. *Journal of Colloid and Interface Science.* 335. p24–33.
- [73] Ahmed M.J, Theydan S.K., 2012. Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb-organics. *Powder Technology.* 229, p237–245.
- [74] Saygılı G. A., 2015. Synthesis, characterization and adsorption properties of a novel biomagnetic composite for the removal of congo red from aqueous medium. *Journal of molecular liquids* .211. p515-526.
- [75] Baocheng Q.U., Zhou J., Xiang X., Zheng C., Zhao H., Zhou X. 2008. Adsorption behavior of Azo Dye C. I. Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils. *Journal of Environmental Sciences.* 20, p704–709.
- [76] Aldegs Y, Elbarghouthi M, Elsheikh A, Walker G., 2008. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments.* 77, p16–23.
- [77] Wang X.S, Tang C.H, Li .S, Yang X.Q, Li L, Ma C.Y., 2008. Effects of high- pressure traetment on some physicochemical and functional properties of soy protein isolates. *Food hydrocolloids*, 22(4). p560-567.

Résumé

Les coquilles d'œufs (CO) contiennent une quantité élevée de carbonate de calcium (CaCO_3), ce qui en fait un bioadsorbant idéal pour le traitement des eaux contaminés par de divers polluants organiques. De plus, la nature poreuse des coquilles d'œufs confère à ce résidu un fort potentiel en tant qu'adsorbant notamment pour l'élimination des colorants présents dans les solutions aqueuses, tels que les colorants alimentaires. Cette étude s'intéresse donc à l'adsorption de colorant Noir Erichrome T (NET), reconnu pour sa toxicité, en utilisant des coquilles d'œufs brute (COB) ou modifiée (COM). Ce choix repose sur les avantages que présente ce bioadsorbant : rapidité du processus, efficacité élevée et coût réduit. Les résultats montrent que le taux de décoloration du colorant NET atteint environ 96 % avec COB et 98 % avec COM, à pH neutre respectivement, avec une masse de bioadsorbant de 4 g pour COB et 1 g pour COM, et un temps d'équilibre de 30 min dans les deux cas. Par ailleurs, les résultats expérimentaux ont été analysés à l'aide de modèles d'adsorption et de cinétique. Les données obtenues s'ajustent bien aux modèles de Freundlich et à la cinétique du pseudo-deuxième ordre, avec des coefficients de corrélation proches de l'unité, indiquant une bonne adéquation aux systèmes étudiés.

Mots clés: *Coquille d'œuf ; Adsorption ; Traitement ; Noir Erichrome T ; Modification.*

Abstract

Eggshells (ES) contain a high amount of calcium carbonate (CaCO_3), making them an ideal bioadsorbent for the treatment of water contaminated with various organic pollutants. Moreover, the porous nature of eggshells gives this waste material strong potential as an adsorbent, particularly for the removal of dyes present in aqueous solutions, such as food colorants. This study focuses on the adsorption of the dye Eriochrome Black T, (EBT), which is known for its toxicity, using raw (COB) or modified (COM) eggshells. This choice is based on the advantages offered by this bioadsorbent: rapid process, high efficiency, and low cost. The results show that the decolorization rate of the EBT dye reaches approximately 96 % with COB and 98 % with COM, at neutral pH, respectively, using 4 g of COB and 1g of COM, with a contact time of 30 minutes in both cases. Furthermore, the experimental results were analyzed using adsorption and kinetic models. The data fit well with the Freundlich model and the pseudo-second-order kinetic model, with correlation coefficients close to unity, indicating a good agreement with the studied systems.

Keywords: *Eggshell ; Adsorption ; Treatment ; Eriochrome Black T ; Modification.*

ملخص

تحتوي قشور البيض (CO) على كمية عالية من كربونات الكالسيوم (CaCO_3)، مما يجعلها مادة ممتصة حيوية مثالية لمعالجة المياه الملوثة بمختلف الملوثات العضوية. بالإضافة إلى ذلك، فإن الطبيعة المسامية لقشور البيض تمنح هذا المخلف قدرة عالية كمادة مازة، خاصة لإزالة الأصباغ الموجودة في المحاليل المائية، مثل الأصباغ الغذائية. تهتم هذه الدراسة بإدمصاص الصبغة اسود إريوكروم تي (NET)، المعروفة بسميتها، باستخدام قشور البيض الخام (COB) أو معدلة (COM). ويعتمد هذا الاختيار على المزايا التي تقدمها هذه المادة الممتزة الحيوية، والتي تشمل سرعة المعالجة، الكفاءة العالية، والتكلفة المنخفضة. تُظهر النتائج أن نسبة إزالة الصبغة NET تصل إلى حوالي 96% باستخدام COB و 98% باستخدام COM، عند قيم pH معتدل على التوالي، وباستعمال 4 غ من COB و 1 غ من COM، مع زمن توازن يبلغ 30 دقيقة في كلتا الحالتين. من جهة أخرى، تم تحليل النتائج التجريبية باستخدام نماذج الإمتزاز والحركية. وقد أظهرت البيانات تطابقاً جيداً مع نموذج فريندلش ومع الحركية من المرتبة الثانية الزائفة، حيث كانت معاملات الارتباط قريبة من الوحدة، مما يدل على توافق جيد مع الأنظمة المدروسة.

الكلمات المفتاحية: قشور البيض، إدمصاص، معالجة، اسود إريوكروم تي، تعديل.