

## THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de

## DOCTORAT EN SCIENCES

Par

**BENCHEKOR Hassiba**

**Contribution à l'épuration des eaux par des  
matériaux à base de chitine**

Soutenu le : 24/02/2021

À 9h 30min

Devant Les membres du jury :

Mr. BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur	U. Mostaganem	Président
Mr. MEROUANI Djilali Réda	Professeur	U. Mostaganem	Examineur
M <sup>me</sup> . BENHAMMADI Samia	MCA	U.S.T - Oran	Examinatrice
Mr. DJAFER Abderrahmane	MCA	U. Chlef	Examineur
Mr. IDDOU Abdelkader	Professeur	U. ADRAR	Dir. de thèse
Mr. AZIZ Abdallah	Professeur	U. Mostaganem	Co-Directeur

## Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier le bon Dieu le tout puissant qui m'a donné la force et la patience pour mener à bon terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Matériaux de l'Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, dirigé par le professeur BENTOUAMI Abdelhadi. Merci de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Une vive pensée au professeur Feu M.S. OUALI.

Un grand merci à mon directeur de thèse, Monsieur le Pr. IDDOU Abdelkader, et mon co-directeur Pr. AZIZ Abdallah

J'associe à ces remerciements Monsieur le professeur PICCIN Jeferson non seulement d'avoir accepté de contribuer à ce travail mais aussi de ses orientations objectives.

Je tiens à remercier en particulier Monsieur le professeur KHALFAOUI Mohamed pour l'honneur qu'il me fait d'avoir contribué à l'achèvement de ce travail ainsi que son assistante Dr. BARGAOUI Manel.

Je remercie le président de jury de cette thèse Pr. BENTOUAMI Abdelhadi. Merci au Pr. MEROUANI Djilali Réda de l'université de Mostaganem, Dr. DJAFER Abderrahmane de l'université de Chlef et au Dr BENHAMMADI Samia de l'UST-Oran qui me font honneur en acceptant de participer au jury.

Je tiens à remercier Mme DAOUD Meriem Ingénieur au laboratoire de valorisation des matériaux, Mr Ali BELAROUSSI responsable du laboratoire de chimie N°03 à la faculté S.T., et toute l'équipe du laboratoire de valorisation des matériaux

Un immense merci à mon ami de longues dates monsieur RAHMANI Yahya pour son aide généreuse et sa disponibilité pour la réalisation de ce travail. Sans oublier mes

deux amies Dr. OUAZANI Fouzia et Dr. AIT MAHAMED Halima qui m'ont accompagné au long de ces années de thèse dans une joie et une bonne humeur de tous les jours.

*À vous,  
qui par votre présence  
de cœur et d'intelligence  
M'avez permis d'avancer  
Et de rester debout et m'avez  
Offert énergie et espérance.*

### Liste des abréviations

- A** : Site récepteur de l'adsorbant solide  
**B** : Adsorbant.  
**a (j.ml/mg)** : La pression de la cohésion moléculaire  
**b (ml/mg)** : Covolume de la molécule adsorbée  
**BET** : Brunauer- Emmet et Teller  
**C<sub>e</sub> (mg/ml)** : Concentration de la solution à l'équilibre  
**C<sub>SBET</sub> (mg/ml)** : Concentration à la saturation  
**C<sub>s</sub> (mg/ml)** : Concentration de la solubilité de l'adsorbant  
**C<sub>0</sub> (mg/ml)** : Concentration initiale  
**C<sub>t</sub> (mg/ml)** : Concentration résiduelle à l'instant t  
**F** : Energie libre  
**FTIR** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier  
**ΔE<sup>a</sup> (kJ/mol)** : Energie d'adsorption  
**k<sub>1BET</sub> (l / mg)** : Constante liée à l'énergie de la monocouche  
**k<sub>2BET</sub> = 1 / C<sub>s</sub>**, avec C<sub>s</sub> est la concentration à la saturation (mg / l)  
**K<sub>B</sub>** : Constante de Boltzmann  
**K<sub>L</sub> (l/mg)** : Constante d'équilibre de Langmuir  
**K<sub>F</sub> (l/mg) et n** : Constantes de Freundlich  
**K<sub>T</sub> (L.mg<sup>-1</sup>)** : Constante de Temkin (L.mg<sup>-1</sup>)  
**k<sub>1</sub>** : Constante de vitesse d'adsorption (1/min),  
**k<sub>2</sub>** : Constante de vitesse de pseudo second ordre (g /mg min).  
**k<sub>T</sub>** : Constante de Temkin  
**m** : Transport de la molécule adsorbée  
**N<sub>m</sub> (mg/g)** : Densité des sites récepteurs  
**n** : Coefficient stœchiométrique est le nombre de fraction des molécules adsorbées par site  
**P** : Pression  
**pH** : Potentiel en hydrogène  
**q<sub>BET</sub> (mg / g)** : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche  
**q<sub>m</sub> (mg/g)** : Capacité d'adsorption maximale  
**q<sub>t</sub> (mg/g)** : Quantité du polluant adsorbée à l'instant t  
**q<sub>e</sub> (mg/g)** : Quantité du polluant adsorbée à l'équilibre  
**q<sub>∞</sub> (mg/g)** : Capacité d'adsorption calculée par l'isotherme d'adsorption  
**R (j/K.mol)** : Constante des gaz parfaits  
**R<sup>2</sup> (%)** : Coefficient de détermination  
**t (min)** : temps  
**T (K)** : Température  
**V (m<sup>3</sup>)** : Volume  
**W** : Paramètre énergétique  
**Z<sub>gtr</sub>** : Fonction de partition de translation pour une molécule de gaz parfait par unité de volume  
**α<sub>Elovich</sub> et β<sub>Elovich</sub>** : Constantes cinétiques d'Elovich (g/mg min)  
**β = 1/K<sub>B</sub> T** : Facteur de Boltzmann  
**-E** : Energie d'adsorption du site récepteur  
**μ** : le potentiel chimique

## Table des matières

<b>Introduction</b> .....	2
<b>Chapitre I : Pollution des écosystèmes aquatiques : Origines, Impact et Lutte</b> .....	8
I.1 Les origines de la pollution .....	8
I.1.1 Pollution des eaux causées par les rejets industriels .....	8
I.1.2 Pollution des eaux causées par l'agriculture .....	8
I.1.3 Pollution des eaux causées par les usages domestiques .....	8
I.1.4 Pollution des eaux causées par le cycle hydrologique .....	9
I.2 Les types de pollution .....	9
I.2.1 Pollution physique .....	10
I.2.2 Pollution chimique .....	10
I.2.3 Pollution biologique .....	10
I.2.4 Matières en suspension .....	12
I.2.5 Matières colloïdales .....	12
I.2.6 Pollution dissoutes .....	12
I.2.7 Pollution non-miscible .....	14
I.3 Impact de la pollution sur les écosystèmes .....	14
I.3.1 Impact environnemental .....	14
I.3.2 Impact économique .....	14
I.3.3 Impact social .....	15
I.4 Lutte contre la pollution des écosystèmes aquatiques.....	15
I.4.1 Traitement physico-chimique.....	19
I.4.2 Procédés de traitement biologique .....	20
I.4.3 Les Méthodes de finitions utilisables dans les stations d'épuration.....	22
<b>Chapitre II : Procédé d'adsorption</b> .....	28
II.1 Formation complexe ternaire .....	28
II.2 Physisorption et chimisorption .....	30
II.3 Mécanismes d'adsorption .....	30
II.4 L'état d'équilibre .....	31
II.4.1 Approche thermodynamique et cinétique .....	31
II.5 Isotherme d'adsorption .....	32
II.6 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	33
II.6.1 Modèles à deux paramètres.....	34
II.7 La cinétique d'adsorption .....	39
II.8 Les adsorbants.....	41
II.8.1 Les charbons actifs (CAC).....	42
II.8.2 Autres adsorbants conventionnels.....	42
II.8.3 Les adsorbants non-conventionnels.....	43
II.8.4 Les bioadsorbants .....	47
II.9. Aperçu bibliographique sur l'utilisation de la chitine.....	49
<b>Chapitre III : Matériels et méthodes</b> .....	66
III.1. Définition des matériaux .....	66
III.2. Préparation des matériaux .....	67
III.3. Traitement chimique.....	67
III.3.1. Protocole Expérimental .....	67
III.4. Caractérisation des matériaux.....	68
III.4.1. Analyse infrarouge à transformée de fourrier.....	68
III.5. L'adsorbat.....	71

III.6. Methode analytique .....	71
III.7. Procédure d'adsorption.....	72
III.7.1. Cinétique .....	72
III.7.2. Isotherme d'adsorption.....	72
<b>Chapitre IV</b> : Elimination du colorant le violet NR5 par les matériaux bruts .....	76
IV.1. Étude cinétique .....	76
IV.1.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	79
IV.1.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption par la diffusion intraparticulaire .....	81
IV.2. Isotherme d'adsorption.....	83
IV.2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption par le modèle BET.....	84
IV.2.2. Modélisation linéaire des isothermes d'adsorption .....	86
<b>Chapitre V</b> : Elimination du colorant le violet NR5 par les matériaux modifiés.....	96
V.1 Introduction .....	96
V.2. Résultats et discussion .....	97
V.2.1 Cinétique d'adsorption. ....	100
V.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	102
V.2.3 Commentaires relatifs aux cinétiques d'adsorption du colorant le violet NR5 par les trois matériaux étudiés (HR, HM, ShR) .....	103
V.3 Etude cinétique .....	106
V.3.1 Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption par le modèle BET .....	108
V.3.2 Modélisation linéaire des équilibre isothermes d'adsorption .....	110
V.3.3 Récapitulation des résultats discussion.....	116
<b>Chapitre VI</b> : Élimination du cadmium (II) par la carapace de la crevette brute.....	116
VI.1. Influence de la granulométrie.....	116
VI.2. Influence du pH initial sur l'élimination du Cd (II).....	117
VI.3. Effet de la température sur l'élimination du Cd (II).....	118
VI.3.1. Etablissement des isothermes d'adsorption.....	118
VI.3.2. Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption par le modèle de monocouche couplé à la loi des gaz réels .....	122
VI.3.3. Résultats et discussion.....	126
VI.3.4. Détermination de l'énergie d'adsorption.....	130
<b>Conclusion</b> .....	134

## *INTRODUCTION*

## INTRODUCTION

Le problème de la pollution des eaux est lié à l'ensemble des activités humaines, domestiques, industrielles, et agricoles. Les rejets provenant de ces différentes activités sont non seulement des produits d'origine naturelle (pétrole, minerais,...) ou sous forme de boues de station d'épuration ou de nature organique, mais surtout des substances synthétiques produites par la chimie (colorant, engrais, pesticides,...) [1]. Ces produits chimiques contiennent [nitrates, phosphates, détergents, produits phytosanitaires, solvants chlorés, métaux lourds, pigments, produits minéraux et les agents bactériologiques] ; Une fois libérés dans la nature, ces substances chimiques peuvent constituer des facteurs de risques de santé et de nuisances pour l'homme et son environnement et contribuent à amplifier la pollution aquatiques et destabilisent les écosystèmes.[2]

En Algérie, plus de 100 millions de m<sup>3</sup> d'eau usée contenant des colorants et des métaux lourds sont rejetés chaque année dans le milieu naturel, selon le ministère de l'environnement [3]

Afin de faire face à cette mixture de polluants présente dans les effluents, il existe une gamme de procédés de traitement des eaux. Leur principe repose sur la séparation des polluants toxiques ainsi que la charge organique de l'eau et les récupérer avant de les rejeter dans le milieu naturel. Chaque technique de traitement est destinée à abattre une pollution précise et typique (méallique, colloïdale et organique). Les méthodes classiques telles que la floculation-coagulation, précipitation, échange ionique, adsorption sur charbon actif et procédés biologiques ont leurs avantages et leurs inconvénients. Ce qui limite leur efficacité d'épurer un effluent d'une manière totale et parfaite. A cet effet, plusieurs techniques de traitement des eaux sont mises en place à la fin de la chaîne de traitement d'épuration afin de compléter les procédés prédecesseurs ou classiques.[2]

La filtration sur le sable pose le problème de colmatage des filtres, ce qui est décourageant pour les industriels. Les procédés émergents tels que la filtration membranaire coûtent très cher, ce qui limitera leur réalisation à l'échelle industrielle. L'avantage de l'adsorption liquide-solide avec les adsorbants classiques tels que le charbon actif et les polymères organiques, peut être utilisé au niveau du traitement secondaire et le traitement tertiaire. mais l'inconvénient de ces matériaux est de se saturer rapidement. La nécessité de les renouveler à chaque saturation causera des dépenses financières importantes.

Par conséquent, il est nécessaire de développer des technologies vertes efficace et peu couteuses. Bio-adsorption offre une alternative aux matériaux conventionnels. C'est une méthode qui présente une double dimension : la première est d'atteindre une eau traitée à bas prix et la deuxième est d'arriver à utiliser des biomatériaux considérés comme déchets. Cela permettra la valorisation des déchets et/ou des sous-produits industriels [4]. La littérature montre que la bioadsorption semble être une voie prometteuse [5], [6], [7]. Les biomatériaux dits bioadsorbants exploités sont abondants et moins couteux, comparés au charbon actif. Tels que la coquille de noix de cajou [8], la sciure de bois rose indien [9], la brique concassée [10], la fibre de l'huile de palme [11], l'écorce de pin [12] et la peau d'orange [13].

Depuis plusieurs années, notre laboratoire a étudié avec succès l'élimination des polluants avec des matériaux naturels et de synthèse [14-19]. Leur efficacité dépend de leur capacité à adsorber les polluants et de la cinétique d'adsorption. Cette dernière, repose sur l'effet de la surface des matériaux et du rôle des groupements fonctionnels relatifs aux polluants et aux matériaux. On peut citer les biomasses algales, les argiles ou encore les déchets issus des industries.

Dans ce travail de thèse, nous avons exploité l'aptitude de certains supports connus pour leur structure chitineuse particulière qui sont les carapaces du homard et de la crevette. Les biomatériaux sont exploités à l'état brut et traité pour l'élimination de deux polluants : un colorant le violet NR5 et le cadmium en solution aqueuse et en mode batch.

Pour avoir une bonne compréhension de notre étude nous l'avons présenté sous six chapitres :

Le chapitre I portera sur une synthèse bibliographique détaillant la pollution des écosystèmes aquatiques, son impact sur l'environnement ainsi que les différents moyens pour lutter contre la pollution des eaux. Les procédés d'adsorption, les adsorbants, les bioadsorbants suivi par un aperçu bibliographique sur les différentes recherches qui ont utilisé l'adsorption comme technique dans l'élimination des polluants seront développés dans le chapitre II. Nous avons présenté et discuté l'analyse de la caractérisation des surfaces des trois matériaux provenant de la carapace du homard [brut (HR), modifié (HM)] et de la carapace de la crevette brut (ShR) dans le chapitre III. Le chapitre IV abordera l'élimination du colorant le violet NR5 par les matériaux bruts HR et ShR par une étude cinétique suivie par une étude des isothermes d'adsorption. Le chapitre V portera sur l'élimination du colorant le violet NR5 par le matériau modifié (HM). Et par suite, relativement aux résultats obtenus, notre travail s'est focalisé sur la modélisation afin

d'appréhender les interactions de la multicouche entre adsorbant et adsorbant. Aussi, nous avons étudié la cinétique de sorption du colorant le violet NR5 par les trois matériaux (HR, HM et ShR) pour générer une base de données de sorption, en termes de vitesse et de coefficients cinétiques, et de transfert de matière.

Les conditions appliquées ont toujours été identiques, en eau distillée et à température ambiante. Le chapitre VI présentera l'adsorption du cadmium par la carapace de la crevette à l'état brut et en système statique. Cette partie s'est focalisée sur l'étude d'isothermes d'adsorption sous l'effet de température.

Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

**Références Introduction**

- [1] Sancey B., 2011. Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets Industriels : Abatement chimique et gain environnemental, université de Franche-Comté.
- [2] Crini G., Badot P.M., 2007. « Traitement et épuration des eaux usées polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique » ». Presses universitaires de Franche-Comté. Université de Franche Comté.
- [3] Journal Officiel de la République Algérienne. Décret exécutif n 93-160 portant sur les rejets. (Tout déversement, écoulement, jets, dépôts directs ou indirects d'effluents liquides industriels dans l'environnement (2009).
- [4] Crini G., Badot P.M., (2010). « Sorption Processes and Pollution. Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters ». Ed. Presses universitaires de Franche-Comté.
- [5] Crini G., 2006. Non-Conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 97, 1061-1085.
- [6] Crini G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in waste water treatment. *Progress in Polymer Science* 30, 38-70.
- [7] Guibal E, Vincent T. 2004. *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, Besançon, chapitre 4, P. 138-186.
- [8] Ferrero F., 2007. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J. Hazard. Mat.* 142, 144-152.
- [9] Garg V.K., Amota M., Kumar R., Gupta R., 2004b. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments* 63, 243-250.
- [10] Hamdaoui O., 2006a. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *J. Hazard. Mat.* B135, 264-273.
- [11] Hameed B.H., El-Khaiary M.I., 2008b. Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies. *J. Hazard. Mat.* 154, 273-244.
- [12] Leitch A.E., Armstrong P.B., Chu K.H., 2006. Characteristics of dye adsorption by pretreated pine bark adsorbents. *Int. J. Environ. Stud.* 63, 59-66.
- [13] Pérez-Marin A.B. Mesguer Zapata V., Ortuno J.F., Aguilar M., Saez J., Lloréns M., 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *J. Hazard. Mat.* B139, 122-131.

- [14] Iddou A., Hadj Youcef M., Aziz A., Ouali M., S., 2011. Biosorptive removal of lead (II) ions from aqueous solutions using *Cystoseira stricta* biomass: Study of the surface modification effect. *Journal of Saudi Chemical Society*.15, 83-88.
- [15] Bentouami A., Ouali S.M., 2006. Cadmium removal from aqueous solutions by hydroxy-8 quinoleine intercalated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 293, 270-277.
- [16] Aziz A., Iddou A., Ouali M S.,2007. Hg (II) sorption from aqueous solution by blast-furnace slag. *Water Quality Research Journal*. 42, 41-45.
- [17] Benalioua B., Mansour M., Bentouami A., Boury B., Elandaloussi EH., 2015. The layered double hydroxide route to Bi-Zn co-doped TiO<sub>2</sub> with high photocatalytic activity under visible light. *Journal of hazardous materials* 288, 158-167.
- [18] Benyamina I., Manseri K., Mansour M., Benalioua B., Bentouami A., Boury B., 2019. New Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO composite deposited on glass wool. Effect of the synthesis method on photocatalytic efficiency under visible light. *Applied Surface Science* 483, 859-869.
- [19] Mansour M., Benyamina I., Benalioua B., Bentouami A., Boury B., Hentit H., Lippens P R., 2020. Combined effect between PVP and glass wool for improvement of the photocatalytic activity under visible light of bismuth (III) oxyhalide and access to  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BiOI-BiOBr. *Applied Surface Science* 534, 147577.

## *CHAPITRE I*

### **POLLUTION DES ECOSYSTEMES AQUATIQUES : ORIGINES, IMPACT ET LUTTE**

## CHAPITRE I

### **POLLUTION DES ECOSYSTEMES AQUATIQUES : ORIGINES, IMPACT ET LUTTE**

L'eau réunit un ensemble de propriétés physiques et chimiques qui lui permettent de devenir une nécessité indispensable à la vie et constitue un moyen de nettoyage. Elle peut être aussi solvant fluide thermique ou simplement liquide facile à manipuler [1].

En effet toute activité humaine (domestique, industrielle ou agricole) entraîne des rejets polluants constitués de tous les produits et les pertes de matières premières qui n'ont pu être ni récupéré ni recyclés [2].

On peut dire que l'eau polluée est un sous-produit, de l'action de l'homme, qui renferme un ensemble de composés toxiques, libérés dans la nature [2].

#### ***1.1. LES ORIGINE DE LA POLLUTION***

##### **1.1.1. POLLUTION DES EAUX CAUSEE PAR LES REJETS INDUSTRIELS**

Pour la plupart des techniques et opérations de fabrications, l'eau entre en contact avec des matières premières minérales ou organiques. Les rejets industriels renferment des produits divers sous forme insoluble ou soluble à caractère plus ou moins biodégradable et parfois toxique même à très faible concentration comme par exemple les métaux lourds, les composés phénolés, les pesticides et les hydrocarbures [3].

##### **1.1.2. POLLUTION DES EAUX CAUSEES PAR L'AGRICULTURE**

Les agriculteurs utilisent des engrais chimiques azotés et phosphorés, afin de développer leurs cultures et augmenter les rendements de leurs récoltes. Aussi ils s'en servent des produits phytosanitaires destinés à la protection des cultures contre les maladies et les insectes. Si l'utilisation de ces produits est excessive, elle pourra être la source principale de la contamination des eaux de surface ainsi que les nappes phréatiques, en période de pluie par lessivage, ruissellement ou infiltration [4].

##### **1.1.3. POLLUTION DES EAUX CAUSEES PAR LES USAGES DOMESTIQUES**

La pollution des eaux causées par les usages domestiques est occasionnée par les rejets urbains (mélange d'eau du robinet et des eaux ménagères). Elles sont essentiellement constituées de matières organiques biodégradables, donc elles sont de grandes consommatrices d'oxygène, par ailleurs, elles sont composées de germes pathogènes qui

peuvent entraîner des épidémies, et des produits chimiques provenant des lessives et des détergents riches en phosphate qui sont à l'origine d'eutrophisation [3].

**I.1.4. POLLUTION DES EAUX CAUSEE PAR LE CYCLE HYDROLOGIQUE**

La pluie se charge en polluants de nature très diverses, due à son contact avec l'air et à son ruissellement sur les chaussées et les toitures des bâtisses. La pluie se charge en poussières d'origines minérales, en matières organiques, en métaux lourds, en huiles, en toxiques divers, en hydrocarbures, en amiante, en germes pathogènes, etc... Ces polluants sont entraînés à la suite dans les cours d'eaux et les eaux souterraines et dégradent la qualité des eaux [4]. Cette dégradation entraîne un appauvrissement à la diversité de la végétation et du monde animale et même une pénurie des sources en eau potable. Crini et Badot ont classifié les contaminants importants des rejets ainsi que leurs sources [2].

**Tableau I.1.** Les contaminants importants et leurs sources, d'après Crini et Badot (2007) [2].

Contaminants	Sources
Solides en suspension	Domestique, industries, infiltration
Matières organiques biodégradables	Domestique, industries
Matières organiques réfractaires	Industries
Métaux lourds	Industries, mines
Engrais, pesticides	Secteur agricole
Nutriments	Domestique, industries, secteur agricole
Solides dissous inorganiques	Domestique, industries
Organismes pathogènes	Domestique

Ces substances polluantes présentes dans les eaux usées peuvent se retrouver dans le milieu aquatique sous formes :

- ❖ Dissoutes dans l'eau,
- ❖ Adsorbées sur les matières en suspension (MES),
- ❖ Adsorbées sur les sédiments,
- ❖ Accumulées dans les tissus des organismes (animaux ou végétaux).

**I.2. LES TYPES DE POLLUTION**

On peut classer la pollution des eaux en plusieurs catégories. En fonction de la nature de ses polluants. Elle peut être aussi classifiée en fonction de la taille des polluants présents

dans les eaux à traiter. Et aussi cette classification peut être fondée sur la capacité des substances à être dégradés [5].

### **I.2.1. POLLUTION PHYSIQUE**

La chaleur peut être une source de pollution de l'eau. Quand la température de l'eau monte à cause des rejets des centrales électriques classiques, les eaux superficielles subissent une désaération entraînant une diminution de leur teneur en oxygène dissous. Ce phénomène est lourd de conséquences pour la faune et la flore aquatique. La pollution thermique a également l'inconvénient d'entraver l'utilisation ultérieure de l'eau à des usages industriels ou communaux. Les polluants radioactifs comprennent les décharges d'eau d'égouts des usines et mines d'uranium. Ces polluants peuvent également provenir des isotopes naturels comme les radions. Les polluants radioactifs présents dans l'eau, constituent une source d'exposition lorsque cette eau utilisée comme eau de boisson ou sert de loisirs. L'exposition peut également résulter de l'emploi de l'eau contaminée pour l'irrigation des cultures. Certains radionucléides présents dans l'eau de mer peuvent, à la suite de divers processus biologiques, subir une concentration et entraîne une contamination considérable des organismes marins [6].

### **I.2.2. POLLUTION CHIMIQUE**

Les polluants des eaux à caractère chimique sont des mélanges hétérogènes comprenant des matières de nature minérale, ou organique (biodégradable ou non biodégradable) et toxique, à l'eau soluble ou insoluble (grossier, finement dispersé ou colloïdal) [2].

### **I.2.3. POLLUTION BIOLOGIQUE**

La pollution biologique est issue du milieu lui-même et est causée par le surdéveloppement de microorganismes ou de végétaux micro ou macroscopiques. Elle peut provoquer un déséquilibre du milieu environnant, entraînant une mortalité élevée chez les autres organismes présents. Ce surdéveloppement est généralement la conséquence d'une action humaine telle que l'enrichissement du nitrate d'un milieu (rejets organiques), la modification de la température d'un milieu (rejet d'eau chaude), etc [8].

Les effets sur la santé de l'exposition des bactéries, des virus et des protozoaires pathogènes dans l'eau potable sur la santé, varient. Les bactéries comme (*shigella et campylobacter*), les virus tels que (les norovirus et le virus de l'hépatite A) et les protozoaires comme (*gardia et cryptosporidium*), peuvent être responsables de troubles gastro-intestinaux graves. D'autres agents pathogènes peuvent infecter les poumons, la peau, les yeux, le système nerveux central ou le foie [7].

Les types d'infections changent à travers les années. Dans les vingt dernières années, un grand nombre de maladies sont apparues, même dans les pays développés. Par exemple en 1993 aux USA, 400,000 personnes se sont sentis mal après l'utilisation d'eau contaminée par le kyste *cryptosporidium*. En l'an 2000, 2300 personnes tombaient malades au Canada, à cause de la bactérie d'*E.coli*. D'autres microorganismes pathogènes qui peuvent être trouvés dans l'eau potable, sont les *calivirus*, les bactéries *Heliobater*, les mycobactéries et les *Giardia lamblia*. Dans le futur, plus de microorganismes pathogènes émergent et se diffuseront dans l'eau, à cause du développement agricole, de l'augmentation de la croissance démographique, l'intensification de la migration. Les microorganismes pathogènes peuvent aussi se développer en créant des résistances aux désinfectants [7].

La présence des microorganismes pathogènes, présente de lourdes conséquences sur la santé des zones humides (lacs, cours d'eaux lents, les étangs,...). L'eutrophisation est un des phénomènes majeurs qui perturbent l'équilibre des écosystèmes des milieux aquatiques. Elle représente une fertilisation excessive des eaux. Due à un apport massif de composés azotés et phosphorés provenant de l'activité agricole et de rejet domestiques et industriels. Ces composés favorisent le développement des microalgues (phytoplanctons) et des macroalgues qui constituent le premier maillon de la quasi-totalité des chaînes alimentaires maritimes.

Une fois parvenu dans l'eau, le phosphore y exerce l'action pour laquelle il est utilisé dans l'agriculture, c'est-à-dire comme un fertilisant. Les eaux ainsi engraisées, deviennent malheureusement eutrophiques. : Elles produisent une quantité anormale de microalgues, vivantes ou mortes, elles produisent différents types d'effets nocifs. La conséquence principale de cette prolifération est de consommer tout l'oxygène disponible dans l'eau. Une fois mortes sur le fond, ces algues ont encore besoin de beaucoup d'oxygène pour leur décomposition. Celle-ci est soustraite massivement à l'eau. Ce qui entraîne l'asphyxie de nombreuses espèces végétales et animales. L'eutrophisation est également responsable des marées rouges. Elle correspond à une prolifération massive de microalgues qui peut atteindre une concentration de plusieurs millions de cellules par litre d'eau. Ce qui entraîne une coloration d'eau de mer. Ce phénomène est souvent naturel, mais il est favorisé et amplifié par l'apport d'éléments nutritifs dans le milieu aquatique [9].

La pollution des eaux peut être évaluée aussi par la classification des polluants présents dans les rejets en les répertoriant en fonction de leur taille [5]. En effet, les eaux à traiter contiennent de nombreux composés qui forment quatre grandes catégories [5] :

- 1) les matières en suspension (MES) ;
- 2) les matières colloïdales ;
- 3) les matières dissoutes ou solubles ;
- 4) et les matières non-miscibles.

#### **I.2.4. MATIERES EN SUSPENSION**

Les matières en suspension ou MES ont une taille supérieure à 100  $\mu\text{m}$  et peuvent être d'origine minérale, organique ou biologique. En général, les MES sont des composés solides et grossiers, visibles à l'œil nu. Les matières sèches (MS) regroupent les matières minérales (MM) et les matières organiques appelées matières volatiles sèches (MVS) [10]. La présence des matières en suspension (MES) dans les cours d'eau est à l'origine de la production des sédiments et le colmatage des habitats au fond des cours d'eau par accumulation et transfert des polluants. Ce qui entraîne la dégradation de la qualité biologique des cours d'eau [11].

#### **I.2.5. MATIERES COLLOIDALES**

Les matières colloïdales, ce sont des particules très fines en suspension. Leurs tailles varient entre 1 et 100  $\mu\text{m}$  et peuvent être inférieure ou proche de 1 $\mu\text{m}$ . Elles sont responsables de la turbidité et de la couleur des eaux [12].

L'origine des particules colloïdales et de la même origine des MES, mais dont la décantation est extrêmement très lente, pratiquement impossible à décanter sous l'effet de la gravité. Leur charge est généralement négative. La stabilité de ces suspensions est liée à des phénomènes d'interface qui les soumettent à deux types de forces [12]:

1. une force d'attraction dite de Van der Waals, dépendante de la structure et de la forme du colloïde et du milieu.
2. Une force de répulsion électrostatique dépendante des charges superficielles du colloïde.

#### **I.2.6. POLLUTION DISSOUTES**

La pollution dissoute résulte de la présence des substances organiques ou minérales solubles de moins de quelques nanomètres. Ces substances peuvent être des molécules de (composés organiques, substances biologiques, etc), des ions, des polymères ou des gaz [12].

En général, la pollution dissoute dans un effluent industriel peut être due à la présence de :

- **Charge organique :**

La charge organique est la quantification de la matière organique oxydable. Cette oxydation peut être biodégradable et non biodégradable. Elle représente tout ce qui peut être oxydé, c'est-à-dire la majorité des composés organiques et certains sels oxydables, comme les sulfures et les sulfites. Seuls certains composés azotés et les hydrocarbures échappent à cette puissante oxydation. Cette quantification est évaluée par la mesure de la DCO (demande chimique en oxygène) qui correspond à la quantité d'oxygène que l'effluent peut consommer au cours d'une réaction d'oxydation. La DCO évalue la matière organique non biodégradable et biodégradable. La charge organique peut être estimée aussi par la DBO (demande biochimique en oxygène). Elle évalue la matière organique qui peut être consommée par la biomasse dans un échantillon [5].

- **Les colorants :**

Les colorants naturels se comptent en dizaine. En revanche, parlant des Colorants synthétiques ou commerciales, ce sont des milliers [13]. La majorité des produits industriels sont colorés ; l'utilisation des colorants est donc nécessaire et inévitable dans l'industrie. Les substances colorantes peuvent être classées en deux grandes familles. Solubles dans l'eau et non solubles dans l'eau. Les colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent causer des risques pour la santé humaine et de l'environnement [14]. De nombreuses études ont été faites sur la toxicité des colorants sur les organismes aquatiques (mortalité, effets mutagéniques et cancérigènes) [15]. L'étude faite par sur le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux a montré que les colorants basiques, et particulièrement ceux de la famille du triphénylméthane, sont parmi les plus toxiques. [16]

- **Métaux lourds :**

La pollution métallique provient des rejets des industries de papèterie, de tannerie, de l'industrie métallurgique ou chimique. Les métaux les plus rencontrés dans les effluents sont le chrome, l'aluminium, l'arsenic, le mercure, le cadmium, le cuivre, le plomb, le nickel et le zinc. Ces polluants ne sont pas biodégradables et fortement toxiques [17].

- **Composés azotés et phosphorés :**

L'azote et le phosphore sont des éléments nutritifs pour la prolifération des algues (phénomène d'eutrophisation). L'azote présent dans les effluents industriels sous

différentes formes : azote organique, azote amoniacal, Nitrate ( $\text{NO}_3^{-1}$ ) et nitrite ( $\text{NO}_2^{-}$ ) [18].

### **I.2.7. POLLUTION NON-MISCIBLE**

La pollution non-miscible est due à la présence d'huiles et solvants utilisées dans les procédés industriels. Les huiles (huiles de coupe, dégraissants, hydrocarbures...) se dissolvent très peu. Les effets de toxicité des huiles sont liés aux additifs qui ont été incorporés pendant leur fabrication industrielle. Dans les stations d'épuration, à l'arrivée des rejets, les eaux usées seront soumises à un système de déshuilage. Cette étape de prétraitement est essentielle avant de procéder à leur traitement. Ces composants peuvent encrasser les matériels et ont également des actions néfastes sur la chimie des eaux (ex. la floculation) [5].

### **I.3. IMPACT DE LA POLLUTION SUR LES ECOSYSTEME**

La pollution est un des principaux phénomènes qui altère les écosystèmes. Malgré leurs systèmes immunitaires, ils ne pourraient absorber l'entièreté de cette pollution incessante. Par conséquent, les impacts de la pollution sur les écosystèmes sont classés en trois grandes catégories : l'impact environnemental, l'impact économique et l'impact social.

#### **I.3.1. IMPACT ENVIRONNEMENTAL**

Les problèmes qui peuvent être énumérés sont [19] :

- L'épuisement des ressources en eau ;
- Destruction des habitats de la faune par migration ou disparition des espèces ;
- Impact visuel, qui constitue le plus souvent une véritable pollution esthétique.

La pollution des lacs par exemple : devient un milieu favorable pour l'eutrophisation. L'apport massif des substances nutritives (azote, phosphore) provenant des engrais utilisés en grandes quantités en agricultures, provoque la croissance des algues qui consomment l'oxygène indispensable à la survie des autres espèces [19].

#### **I.3.2. IMPACT ECONOMIQUE**

Les revenus pour certains pays, découlent essentiellement du tourisme. Il représente le moteur économique, générateur d'emploi et source de croissance. Ce succès est victime de la pollution des eaux du littoral. Ce qui entraîne le mauvais classement de certaines plages et une baisse de fréquentation estivale. Ces régions vont perdre leur attrait touristique. Et toutes les activités liées à ce secteur, telle que l'hôtellerie, la restauration, les activités de loisirs, subiront des conséquences dommageables pour leur équilibre économique [20].

### **I.3.3. IMPACT SOCIAL**

La pollution est un des facteurs primordiaux de la pénurie d'eau. Des milliers de personnes n'auront pas l'accès à une eau potable, notamment les populations pauvres et rurales des pays en voie de développement. Plusieurs maladies liées à l'eau vont réapparaître. L'appauvrissement du capital naturel des zones rurales, menacera les moyens d'existences des pauvres et limitera la croissance économique rurale. Les populations locales ont tendances à migrer vers les grandes villes. Il en résulte un accroissement de taux de chômage, un changement démographique, une dégradation de certains quartiers et la prolifération des bidonvilles ou sévit l'absence d'équipement collectif.

A ces effets, l'homme a fragilisé la capacité de la nature à fournir d'autres services essentiels tels que la purification de l'air et de l'eau, et à précipiter la planète au bord d'une extinction massive d'espèces. Mettant en danger notre propre bien être. Il est important de souligner que tout le monde n'est pas touché de la même façon par ces changements ; il y a des gagnants et des perdants et l'on constate que les impacts affectant particulièrement les populations les plus pauvres [20].

### ***I.4. LUTTE CONTRE LA POLLUION DES ECOSYSTEME AQUATIQUES***

L'eau de mer ou de rivière, riche en espèces animales et végétales, transforme et élimine naturellement (en totalité ou en partie) les pollutions auxquelles elle sert d'exutoire : c'est ce qu'on appelle l'autoépuration. Grâce aux phénomènes de filtration et d'oxydation, combinés à l'action des organismes (bactéries, insectes, plantes...) vivant dans le milieu aquatique et sur les berges, l'eau assure le maintien de la qualité de son eau et préserve l'équilibre de son écosystème [20].

Si le niveau de pollution n'atteint pas un seuil critique, l'eau est capable de s'auto épurer, c'est-à-dire d'éliminer progressivement les agents polluants. Ce phénomène explique d'une rivière peut être polluée par des rejets à un endroit et être poissonneuse en aval de ce point. Bien sûr l'autoépuration de l'eau a ses limites. Par exemple, le sel ou les plastiques ne sont pas dégradables et perturbent ce phénomène naturel [21]. Dans la nature on observe une autoépuration des eaux c'est-à-dire la capacité pour les eaux naturelles d'oxyder des quantités assez importantes de matière organique polluante rejetées par les activités humaines. Le renouvellement des masses d'eau libres facilite cette autoépuration. Malheureusement cette capacité tend à diminuer avec l'augmentation des quantités des matières polluantes produites par l'homme, ce qui nous oblige à mettre en place des procédés adéquats d'épuration à chaque type de pollution [21].

C'est ainsi que le traitement des eaux résiduaires, dispose d'une gamme de techniques, physique, physicochimique et biologique. Les performances de ces différents intervenants sont limitées par leur domaine d'action particulier sur certaines formes de pollution. Par conséquent, chacune de ces techniques est considérée comme un traitement d'appoint. Le tableau ci-dessous, présente les traitements pour chaque type de pollution [20].

**Tableau I.2.** Les traitements pour chaque type de pollution [20]

<b>Classement en fonction de la possibilité de traitements spécifiques</b>
<p><b>1- Composés insolubles</b></p> <p><b>Séparables par voies physique</b> (décantation, flottation, filtration)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Solides en suspension (sable, oxyde, argiles) décantables ;</li> <li>• Matières flottantes ou légères (huile, goudrons, hydrocarbures, graisses)</li> </ul> <p><b>Séparables par voies physicochimiques</b> (avec coagulation, floculation) ;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Matières colloïdales en générale (pigment, soufre colloïdal...) ;</li> </ul> <p>Produits en émulsion (huile, hydrocarbures émulsionnés.).</p> <p><b>2- Composés solubles</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Justifiables d'une neutralisation seule (acides ou bases organiques ou minéraux) dont les sels sont solubles dans une certaine limite de concentration et ne sont pas eux même toxique <math>\text{SO}_4\text{H}_2</math>, <math>\text{HCl}</math>, <math>\text{NaOH}</math>) <b>et/ou d'une réaction d'oxydo-réduction</b> (cas des sulfures, cyanures, chromate à caractère toxique).</li> <li>• <b>Séparable par précipitation</b> : métaux toxiques ou non (Fe, Cu, Zn, Ni, Al, Pb, Cr, Cd...) précipitables dans une certaine zone de pH, sulfures, fluorures, phosphates par adjonction de calcium (<math>\text{Ca}^{++}</math>).</li> <li>• <b>Séparable par dégazage ou extraction gaz-liquide (stripping)</b> : c'est le cas des gaz occlus, produits sulfureux, composés phénolés, ammoniac, et certains hydrocarbures légers ou aromatiques).</li> <li>• <b>Concentrables par échanges d'ions ou par osmose inverse</b> : radionucléaire, sels d'acides et de base forts, composés organiques ionisés (échange d'ions) ou non (osmose inverse).</li> <li>• <b>Séparation physique par adsorption</b> : ce sont des matières organiques, colorants, détergents, composés phénolés, composés macromoléculaires divers).</li> </ul>

3- **Composés organiques biodégradables** : ces composés, produits sous forme solide généralement finement dispersés ou à l'état colloïdal. Et/ou en dissolution, sont justifiables d'un traitement biologique. Beaucoup d'eaux résiduaires (notamment celles issues de l'industrie agroalimentaire) renferment des éléments biodégradables par définition comme les produits hydrocarbonés (sucres), les protéines et les lipides.

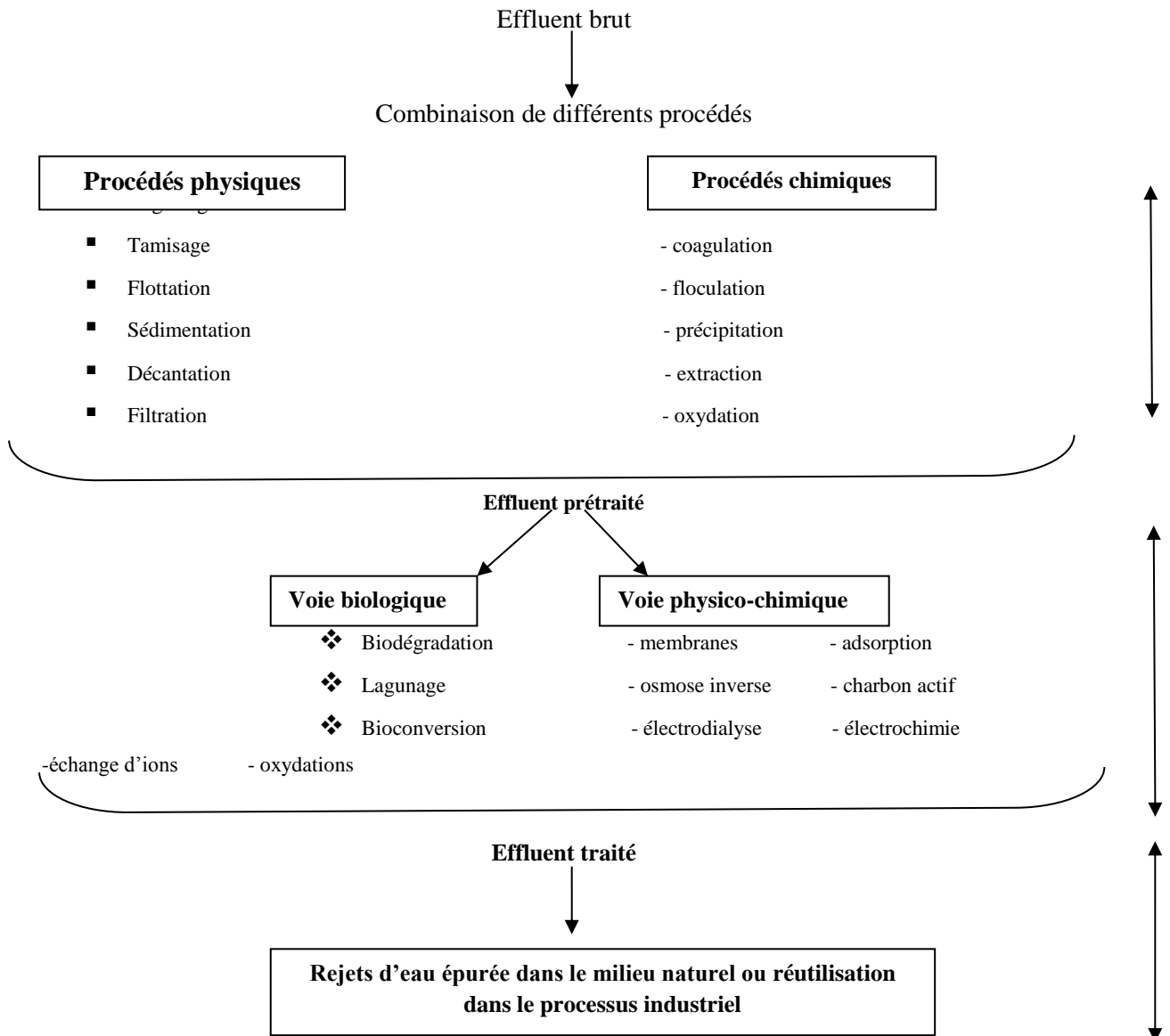
De ce bref aperçu découle une évidence : à chaque pollution, sa solution.

Mais généralement, les effluents comprennent une mixture de polluants, colorés et/ou odorante. Il est donc évident qu'un traitement complet exigera plusieurs étapes. Il est souvent judicieux d'associer plusieurs méthodes d'épuration en chaîne, afin de parfaire un traitement d'eau résiduaire et répondre d'une manière efficace [2].

Une chaîne de traitement d'effluents industriels est constituée des cinq étapes qui sont décrites ci-dessous. Les différentes étapes sont :

1. Traitement préliminaire ou prétraitement (physique, mécanique) ;
2. Traitement primaire (physique et physico-chimique) ;
3. Traitement secondaire ou épuration (chimique et biologique) ;
4. Traitement tertiaire ou traitement de finition (physique ou biologique) ;
5. Traitement des boues formées (décharge contrôlée, valorisation ou incinération).

Crini et Badot ont proposé un schéma général du traitement des eaux industrielles. Il est présenté au-dessous dans la figure 1 [2].



**Figure I.1. Schéma synoptique des principaux procédés et techniques d'épuration des eaux industrielles polluées**

Ces différents traitements peuvent être classés de la manière suivante :

#### **I.4.1. TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUE**

Les filières physicochimiques utilisent des moyens physiques (décantation, flottation, et filtration) en associant des produits chimiques ; exemple des coagulants (chlorures ferrique, sulfate d'aluminium...) et des floculants. Ces traitements peuvent se trouver en amont ou en aval d'un traitement biologique afin d'éliminer les polluants qui ne peuvent pas être dégradés. Ces procédés visent essentiellement à l'élimination des matières en suspension, de la DBO (généralement inférieure à 10-15mg/l), des composés organiques réfractaires (évalués usuellement par la DCO et le COT), des nutriments (azotes et phosphores), des métaux lourds et des sels inorganiques.

##### **COAGULATION ET FLOCCULATION**

Les colloïdes sont la cause de la turbidité d'une eau. Ce sont des particules très fines, microscopiques en suspension dans une eau résiduaire. Leurs dimensions varient approximativement de 100Å à 10µ. Cette stabilité colloïdale en suspension est vérifiée par [11] :

1. La force de répulsion qui est l'intervenant dominant de ce système d'équilibre, qui tend à écarter les particules les unes des autres. Cette force dépend des charges des particules qui sont négatives,
2. La force d'attraction (type de Van der Waals) tend à rassembler les particules pour atteindre l'énergie potentielle minimale. Cette force dépend de la distance entre les particules.

Ces forces de répulsions sont induites par un potentiel ( $Z$ ) qui est une mesure de la stabilité du système. Il représente le potentiel nécessaire pour franchir la couche d'ions entourant la particule et ainsi la déstabiliser. Plus le potentiel zêta ( $Z$ ) est élevé, plus la suspension est stable [22,23].

La coagulation a pour but de réduire ce potentiel par addition d'ions (des sels minéraux) et de provoquer l'agglomération des particules déstabilisées (floculation) [22]. Dans ces conditions, les particules se rapprochent suffisamment les unes des autres pour que les forces de Van Der Waals deviennent prédominantes. Chaque collision entre particules provoque un accroissement de leur taille par agglomération [22,23]. C'est la phase de floculation qui conduit à la formation des floes dont la taille est de l'ordre du millimètre, qui entraîne leur décantation. Les réactifs coagulants les plus communément employés dans la pratique se limitent au [23] :

- Sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3, nH_2O$ ,

- Polychlorure d'aluminium  $Al_nOH_mCl_{3n-m}$ ,
- Chlorure ferrique  $FeCl_3$ ,
- Sulfate de Fer  $FeSO_{4,n}H_2O$ ,
- Sulfate ferrique  $Fe(SO_4)_3$ ,
- Aluminate de soude  $NaAlO_2$ ,
- Chaux  $CaO, Ca(OH)_2$ .

#### **I.4.2. PROCÉDES DE TRAITEMENT BIOLOGIQUES**

Les procédés du traitement biologique, se servent des microorganismes présents dans l'eau à épurer. Un grand nombre de microorganismes sont capable de dégrader la matière organique et par conséquent, de conduire à l'épuration des eaux usées chargées en matière organique biodégradable. Ces procédés reproduisent les phénomènes d'autoépuration déjà existants dans la nature, où un milieu aquatique pourra retrouver sa qualité d'origine après une pollution. Parmi les traitements biologiques, on distingue les procédés à culture libre et à culture fixe [24].

##### **1. PROCÉDES BIOLOGIQUES A CULTURE LIBRE**

Les installations à culture libre regroupent toute une série de techniques ; leur principe est de développer des cultures bactériennes en floes et de les maintenir en suspension au temps qu'il faut jusqu'à décantation.

##### **Le lagunage**

Il s'agit d'une simulation des propriétés d'autoépuration des lacs, les eaux à épurer sont accumulées dans un bassin ou une série de bassins, exposés à l'air libre. Le principe est d'obtenir une épuration bactérienne aérobie, est utilisant l'oxygène fourni par les algues. Ce qui oblige à exposer l'eau au soleil sous faible profondeur et grande surface. L'exposition à la lumière, permet le développement des algues, disposant de pigments leur permettant de réaliser une photosynthèse. Ce principe est illustré dans le schéma suivant :  
 Les algues sont la source d'oxygène des microorganismes. La biodégradation est essentiellement le fait des bactéries et il n'y a pas de preuve que les algues y participent. La matière organique est dégradée par oxydation. Ce mode d'épuration permet l'élimination de 80% à 90% de la DBO, 20% à 30% de l'azote et contribue à une réduction très important des germes [9].

### **Boue activée**

Le procédé à boue activée consiste en un réacteur biologique aérobie, où les microorganismes flottent librement dans un liquide aéré. Dans les conditions de brassage et l'aération et en présence d'un substrat abondant, les microorganismes se multiplient s'agglomèrent et forment des petits amas appelés bioflocs ou flocons. Ces derniers permettent la dégradation de la matière organique. Ce procédé, reproduit industriellement l'effet épurateur des rivières. Les flocons de boue activée ont un diamètre apparent de 3-5mm [12]. Dans une station à boues activées, la biomasse est continuellement séparée de l'eau épurée dans le décanteur secondaire, et recyclée dans le bassin aérateur. Du fait de l'utilisation du substrat, la biomasse a tendance à croître. Et pour la maintenir constante, on est obligé d'en éliminer un certain pourcentage chaque jour [3].

### **2. PROCÉDES BIOLOGIQUES A CULTURE FIXÉE**

Dans cette filière de traitement biologique, il s'agit de reproduire d'une manière industrielle l'effet épuratoire du sol. En faisant ruisseler une eau résiduelle sur un support inerte, les microorganismes se fixent et forment un biofilm appelé aussi (biomasse)[25].

#### **Lit bactérien**

C'est un des procédés biologiques aérobies à culture fixe. L'élément essentiel du lit bactérien est le support inerte. Constitué d'une couche de matériau (gravier, pouzzolane, pierre ponce, ...) disposée en colonne. En ruisselant, les microorganismes présents dans l'eau à épurer, s'attachent sur le support inerte et forment une pellicule microbienne (biofilm). Qui sera traversé par l'oxygène venant de l'air, et par le CO<sub>2</sub> formé dans la biomasse [26].

#### **Disques biologiques**

Le réacteur est constitué de disque en matière plastique, de diamètre élevé et monté sur un axe horizontal. Le tambour, à-demi immergé (environ 40%) tourne autour de cet axe. Un biofilm, dont l'épaisseur varie de 1 à 4 mm, se développe sur les disques. La rotation des disques assure à la fois l'oxygénation et le contact avec l'eau usée. La biomasse en excès se détache de la même façon que dans les lits bactériens (force de frottement) et est séparée dans un décanteur secondaire. Les disques sont actuellement en polyéthylène expansé, présentant une surface spécifique de 121m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, pour une unité de l'arbre peut atteindre 7.5 m et supporter des disques de 3.7m de diamètre, développant ainsi une surface de 10000m<sup>2</sup>.

L'efficacité du procédé dépend essentiellement de la vitesse de rotation des disques ; du temps de séjours ; du nombre d'étage et de la température [22].

### **1.4.3. LES METHODES DE FINITION UTILISABLES DANS LES STATIONS D'EPURATION**

Le rôle des méthodes d'affinage dans la chaîne de traitement des rejets est de réduire au maximum la teneur en polluants. La finalité est d'obtenir une eau épurée qui répond aux normes internationales et aux exigences en termes de protection environnementale. Plusieurs méthodes sont possibles et certaines ont fait leurs preuves au stade industriel [27].

En général, ces techniques sont classées en trois grandes catégories : les méthodes conventionnelles comme l'adsorption sur charbon actifs commerciaux, les techniques émergentes comme la filtration membranaire et les méthodes innovantes comme la bio-adsorption [5].

#### **1. METHODES CONVENTIONNELLES DE FINITION**

##### **La filtration physique**

La filtration physique ou la filtration sur un matériau est un procédé destiné à piéger les matières en suspension MES qui n'ont pas été retenues au niveau du traitement primaire et secondaire. Cette technique consiste à faire passer les effluents à travers un milieu poreux (filtre) constitué d'un matériau granulaire. La technique conventionnelle la plus répandue est la filtration sur sable. Un filtre à sable est constitué par des couches de sable de qualité et de granulométrie adéquates, et de hauteur de remplissage variable, à travers lesquelles circule l'effluent à vitesse relativement faible. Le processus se fait à flux ascendant ou à flux descendant dans des filtres ouverts ou fermés. En effet, la filtration est certes simple, efficace et peu coûteuse, mais, elle pose le problème du colmatage du réacteur [28].

##### **L'adsorption liquide-solide**

L'adsorption est l'une des techniques de traitement les plus répandues dans la dépollution des eaux. Le matériau adsorbant le plus utilisé et le plus efficace est le charbon actif. L'adsorption sur charbon actif a été commercialisée depuis de nombreuses années et a fait ses preuves à l'échelle industrielle [5]. Cependant, cette technique sur charbon actif présente plusieurs inconvénients tels que le colmatage, la régénération et les coûts de fonctionnement relativement élevés. La technique de l'adsorption sera détaillée plus bas.

### **L'évaporation**

Cette méthode d'épuration, est un traitement thermique, son but est la surconcentration des matières indésirables et le recyclage des eaux. En effet, le distillat peut être recyclé, ce qui permet de travailler en circuit fermé. Cette technique peut être utilisée en traitement secondaire ou en traitement de finition. Il existe deux grands types d'évaporateurs, à pompes à chaleurs ou à compression mécanique de vapeur [29].

## **2. METHODES EMERGENTES DE FINITION**

### **La filtration membranaire**

La filtration membranaire ou procédé membranaire s'est fortement développée ces dernières années surtout dans les eaux de potabilisation et les eaux de surface. Cette méthode de traitement est basée sur la séparation des polluants suivant leur affinité pour la membrane, sur la taille et sur la charge électrique des molécules ou ions séparés [31]. Elle est appliquée surtout pour le traitement des eaux destinée à l'alimentation potable. Les procédés membranaires sont des séparations physiques sans aucune réaction chimique. Parmi les techniques qui existent, on distingue la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). L'inconvénient majeur de la filtration membranaire est son cout [30].

La finalité de la chaîne de traitement des eaux est de produire une eau épurée, dépourvue totalement de la pollution. A cet effet, les recherches s'orientent sur les procédés de traitement de finition afin de parfaire la qualité du produit. Parmi les méthodes utilisées, l'adsorption liquide-solide est bien cotée et occupe une place de choix comme nous allons le décrire dans le prochain chapitre.

**Références bibliographiques chapitre I**

- [1] Perraud B., 2001. Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Dechets. Ed Deboeck university S-a.
- [2] Crini G., Badot P. M., 2007. « Traitement et épuration des eaux usées polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ». Presses universitaires de Franche-Comté. Université de Franche Comté.
- [3] Ouali M.S., 2001. Cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux. Ed. Office des publications universitaires.
- [4] Metahri M. S., 2012. « Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux traitées par des procédés mixtes. Cas de la STEP de la ville de Tizi-Ouzou ». Thèse de doctorat. Université de Mouloud Mammeri.
- [5] Sancey B., 2011. Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets Industriels : Abatement chimique et gain environnemental, université de Franche-Comté.
- [6] Kuster M., López de Alda J. M., 2005. Estrogens and Progestogens in Wastewater, Sludge, Sediments, and Soil, the Handbook of Environmental Chemistry. 5, 1- 24.
- [7] Tortora G.J., Funke B. R., Case C. L., 2003. Introduction à la microbiologie. Ed. Edition du Renouveau Pédagogique Inc.
- [8] Figarella J., Leyral G., Terret M., 2004. Microbiologie générale et appliquée. Ed. Delagrave.
- [9] Edeline F., 1997. L'épuration biologique des eaux, Théorie et technologie des réacteurs. Ed. CEBEDOC sprt, Liège.
- [10] Bouafia S., 2010. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction du Fenton : Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat de l'université de Paris-Est.
- [11] Desjardin R. 1997. Le traitement des eaux. Ed. Edition de l'Ecole Polytechnique de Montréal.
- [12] Cardot CL., 2010. Les traitements de l'eau, Procédés physico-chimique et biologiques, Cours et problèmes résolus. Ed. Ellipses.
- [13] Perrin R., Pscharff J., 1999. Chimie industrielle. Ed. Dunod, pp: 661-679, Paris.

- [14] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15<sup>th</sup> World Conference on Non- Destructive Testing, 15-21 October 2000, Rome.
- [15] Manahan S. E., 1994. Environmental chemistry. Ed. Lewis publisher, U.S.A.
- [16] Hammami S., 2005. Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de l'université de Paris-Est.
- [17] Nriago, J.O., 1996. A History of Global metal Pollution. Science 272, 223-224.
- [18] Gaid A., 1984. Epuration biologique des eaux usées urbaines. Ed. Office des publications universitaires OPU.
- [19] Hertig J.A., 1999. Etude d'impact sur l'environnement. Ed. Presse polytechnique et universitaire Romande.
- [20] Benchechor H., 2009. Adaptation des procédés à cultures fixées aux traitements des effluents concentrés des industries agroalimentaires. Mémoire de magister de l'université des sciences et de technologie USTMB.
- [21] Koller E., 2004. Traitement des pollutions industrielles Eau, Air, Déchets, Sol, Boues. Ed. Dunod.
- [22] Eckenfelder w.w., (1982). Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Ed. Techniques et documentation, Lavoisier.
- [23] Lauzin X., 2010. Guide pratique des stations de traitement des eaux. Ed. Eyrolles.
- [24] Bourjois C. M., Leveau J. Y., 1960. Technique d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires. Tec. & Doc. Paris.
- [25] Christensen B.E., Characklis W.G., 1990. Physical and chemical properties of biofilms. Ed. Marshall and Wielly. P. 523-584.
- [26] Chachuat B., 1998. Traitement d'effluents concentrés par cultures fixées sur gravier. Rapport de DEA, Ecole Nationale du Génie de l'eau et de l'environnement de Strasbourg, 118p.
- [27] Crini G., Badot P. M., 2010. Sorption Processes and Pollution. Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters. Ed. Presse universitaires de Franche-Comté.

[28] Séguret F., 1998. Etude de l'hydrodynamique des procédés de traitement des eaux usées à biomasse fixes, application aux lits bactériens et aux biofiltres. Thèse de Mécanique. Université de Bordeaux I, 118p.

[29] Algehed P., 2002. Energy Efficient Evaporation in Future Kraft pulp Mills. Chalmers University of Technology, Ed., Golhèrnburg, Suède.

[30] Fiévet P., Crini G., 2009. Ultrafiltration assistée par complexation; Utilisation de chitosane pour complexer des métaux lourds. Dans : chitine et chitosane. Ed. : Presse Universitaire de Franche-Comté, chap II, p.211-230.

[31] Viadero R. C., Noblet J.A., 2002. Membrane filtration for removal of fine solids from aquaculture process water, *Aquacultural Engineering* 26, 151-169.

## *CHAPITRE II*

### **PROCÉDÉS D'ADSORPTION**

## CHAPITRE II

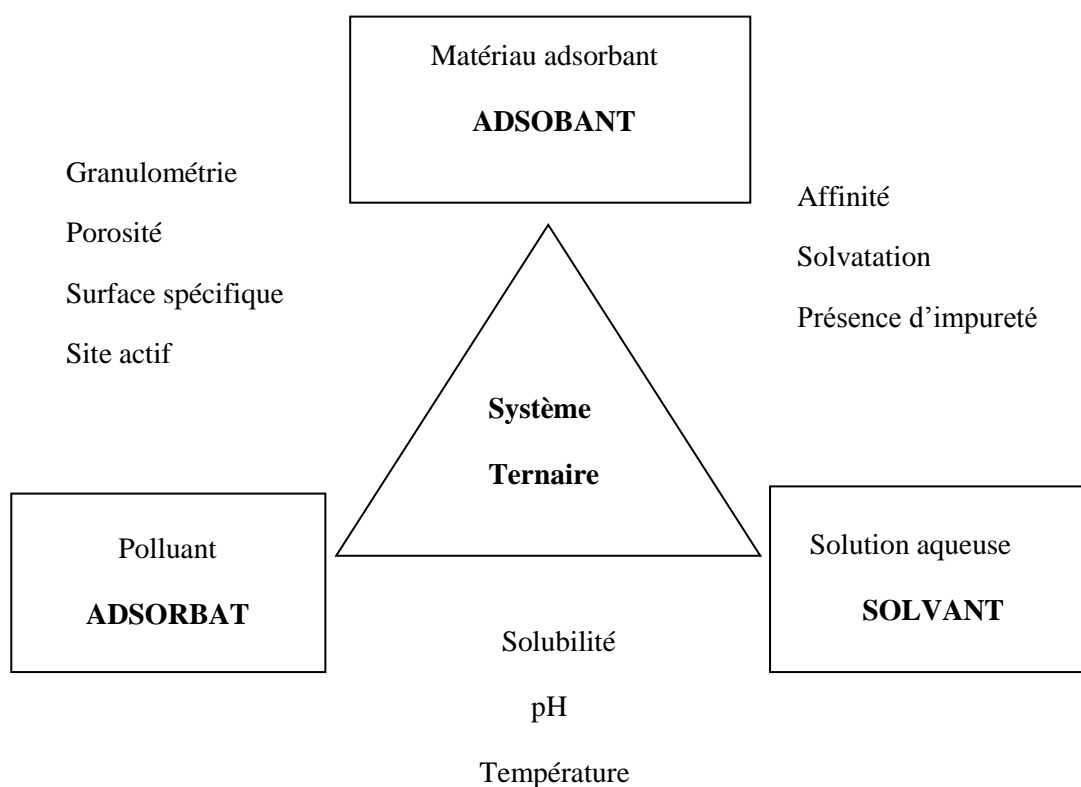
### PROCEDES D'ADSORPTION

L'adsorption est un processus de séparation, où une substance appelée (adsorbat) présente dans une solution (solvant) est extraite de la phase liquide et se fixe sur une surface d'un matériau solide appelé (adsorbant). Il faut préciser que ce procédé de séparation est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la phase solide. En effet, elle est souvent utilisée pour éliminer des matières inorganiques et/ou organiques non dégradables et réfractaires aux traitements classiques [1].

Le phénomène d'adsorption est une manifestation d'interactions spécifiques entre trois intervenants (adsorbant, adsorbat et solution) ; ce qui veut dire que l'adsorption dépend donc des caractéristiques du matériau (adsorbant), de l'espèce chimique du polluant (adsorbat), et des caractéristiques du liquide (solution). Alors, un polluant peut s'adsorber non seulement par ce qu'il est attiré par le solide, mais aussi par ce que la solution peut le rejeter en raison de son hydrophobicité [2].

#### ***II.1. FORMATION COMPLEXE TERNAIRE***

L'adsorption est un processus de partage de la substance chimique entre la solution aqueuse et le solide. La figure II.1 montre le schéma du model de l'adsorption pour les trois paramètres et leurs interactions [2].



**Figure II.1.** Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorption/solvant.

Généralement et dans la littérature, l'interaction la plus dominante dans l'adsorption est entre l'adsorbant et l'adsorbat. Crini, 2005[3] ; Furuya et al 1997[4], dont l'identification des mécanismes d'adsorption repose sur les caractéristiques physiques et chimiques du biopolymère. Cependant, les affinités entre l'adsorbat et la solution, entre l'adsorbant et la solution et entre les molécules du polluant peuvent jouer un rôle majeur dans l'adsorption [5]. Plusieurs auteurs, Montagnaro et Santoro (2010) [6], Crini[7], Gadd, [9], Oliveira et Franca [10], Aksu [11], Allen et Koumanova[12], Guibal [13], Wase et Forster [14] et McKay [15] ont démontré que la capacité d'adsorption d'un adsorbant dépend également d'autres interactions du fait de l'influence de plusieurs facteurs et que les mécanismes sont alors complexes qu'il n'y paraît. Ce qui entraîne que les mécanismes ne sont pas complètement élucidés, et font l'objet de nombreuses recherches et débats dans la littérature.

## ***II.2. PHYSISORPTION ET CHIMISORPTION***

Il existe deux grands types d'adsorption : le premier type est l'adsorption physique de surface ou physisorption où l'interaction du polluant avec la surface peut se faire simplement grâce aux forces d'attraction physiques (interaction intermoléculaires, forces de polarisation, dipôle, forces de Van der Waals.....) ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible, la physisorption se produit rapidement car aucune énergie d'activation n'est nécessaire ; étant un phénomène physique, ce type d'adsorption est en général, réversible par des changements de (température, de pression.....) [1]. Les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption sur du charbon actif sont principalement attribués à de la physisorption (Dabrowski [16] ; Radovic et al. [17] ; Cooney, [18]. Le second type est la chimisorption qui met en jeu la formation de liaisons chimiques. Il y a mise en commun d'électrons entre les atomes superficiels du solide et les molécules du fluide, qui sont ainsi activées. Ce processus étant une réaction chimique (formation de liaison ionique ou covalente), il nécessite une certaine énergie d'activation, ce qui suppose que la chaleur d'adsorption est de l'ordre de grandeur des chaleurs de réaction. Ce type d'adsorption est généralement irréversible. La chimisorption est dite complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de polluant Cooney, [18] ; McKay [15] ; Ruthven, [19].

## ***II.3. MECANISMES D'ADSORPTION***

Les mécanismes d'adsorption sont nombreux et très complexes à identifier, ils peuvent être définis comme étant un certain nombre d'interactions ou de phénomènes physico-chimiques pour expliquer ce qu'il se passe à l'interface entre l'adsorbant, le polluant et la solution aqueuse [5]. L'adsorption dans un système ternaire, il ne s'agit pas seulement à des interactions physiques entre l'adsorbant et le polluant (adsorption de surface ou physisorption), mais aussi à des interactions chimiques (chimisorption : interactions électrostatiques, complexation, chélation, interactions acido-basique, ....) entre le polluant et les sites actifs du matériau [20]. En enchaînant avec ces interactions qui correspondent à ces deux types d'adsorption, il est primordial d'ajouter les phénomènes de diffusion dus à la forme et à la structure de la particule solide qui sont la diffusion de surface (diffusion externe et la diffusion du film) et la diffusion à l'intérieur de la particule (diffusion de pores et la diffusion intraparticulaire).

Ces phénomènes de diffusion permettent d'obtenir des informations sur le type de mécanisme et ce sont en général, les étapes qui limitent les cinétiques d'adsorption [1].

Dans l'adsorption (solide/liquide), plusieurs mécanismes d'adsorption peuvent intervenir d'une manière instantanée, la complexité se situe dans l'identification des interactions prédominantes [20]. Cependant, dans la littérature a été reporté que la prépondérance de ces interactions est contrôlée essentiellement par les conditions expérimentales de la solution batch (pH, force ionique, présence de contaminants) et la composition du polymère (présence de groupes fonctionnels sur les chaînes macromoléculaires, balance hydrophile/hydrophobe) [21] [22].

#### **II.4. L'ETAT D'EQUILIBRE**

Lorsqu'on étudie la rétention d'un soluté sur des particules solides (y compris des microorganismes) ; Au fur et à mesure du processus de l'adsorption, la quantité du soluté retenue sur les particules solides à tendance à désorber dans la solution. Il s'agit d'une rétention et d'un relargage de façon simultanée entre la surface solide et la solution [23].

L'état d'équilibre est établi donc quand la quantité du soluté retenue sur le sorbant est égale à la quantité désorbée vers la solution [23].

##### **II.4.1. APPROCHE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE**

La théorie des équilibres thermodynamiques des réactions chimiques met en évidence la réversibilité complète entre l'adsorption et la désorption et donc un couple unique entre la concentration du soluté et la quantité adsorbée ( $C$ ,  $Q$ ) [24]. Par ailleurs, les mécanismes de la sorption sont gouvernés par de nombreux mécanismes (physiques et/ou chimiques) cinétiquement contrôlés dont les temps réactionnels sont d'une grande variabilité [25].

Par conséquent, la sorption peut être caractérisée par une constante d'équilibre standard ( $K^0$ ) et par des constantes de vitesse d'adsorption ( $K_{ads}$  ou  $K_1$ ) et de désorption ( $K_{des}$  ou  $K_1$ ) [26].

Comme toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre en cours de réaction ( $\Delta G$ ) est la différence entre l'enthalpie libre des produits ( $G_{complexe}$ ) diminuée de la somme des enthalpies libres des réactifs ( $G_{site\ libre} + G_{soluté}$ ), aux coefficients stœchiométriques près. Elle peut être exprimée par la relation suivante [26] :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{a_{\text{complexe}}}{a_{\text{site libre}} \cdot a_{\text{soluté}}} \right)$$

$\Delta G^0$  = variation d'enthalpie libre standard ;  $R = 8,314 \text{ J.mol.K}^{-1}$  ;  $T$  = température absolue (K) ;  $a$  = activité ( $\text{mol. L}^{-1}$ ).

Négative en début de réaction,  $\Delta G$  devient nulle quand l'équilibre est atteint et  $\Delta G^0$  peut être alors exprimé par l'équation 1.

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K^0 \text{ (équation 1)}$$

Quand  $\Delta G^0 < 0$  (ce qui implique  $K^0 > 1$ ), la réaction est spontanée.

D'autre part, à l'état d'équilibre, la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta G^0$  est aussi égale à la différence entre les énergies d'activation des réactions d'adsorption ( $E_1$ ) et de désorption ( $E_{-1}$ ) (équation 2). L'énergie d'activation est elle-même reliée à la constante de vitesse ( $k$ ) de la réaction par la loi d'ARRHENIUS (équation 3).

$$\Delta G^0 = E^1 - E^{-1} \text{ (équation 2)}$$

$$\text{Et } K = D \cdot e^{-E/RT} \text{ (équation 3)}$$

$D$  = Coefficient de fréquence de collision.

Les équations (1), (2) et (3) permettent d'établir que :

$$\Delta G^0 = RT \cdot \ln \left( \frac{K_1}{K_{-1}} \right) \text{ (équation 4)}$$

Et par suite,

$$K^0 = \frac{K_1}{K_{-1}} \text{ (équation 5)}$$

### II.5. ISOTHERME D'ADSORPTION

L'étude expérimentale de réaction de sorption est de relier la concentration de soluté subsistant en solution  $C_e$  ( $\text{mol L}^{-1}$  ou  $\text{kg L}^{-1}$ ) à la concentration de ce même composé retenu sur les particules solides  $q_e$  ( $\text{mol kg}^{-1}$  ou  $\text{kg kg}^{-1}$ ) à l'équilibre. La relation  $q_e = f(C_e)$  est nommée isotherme de sorption à condition que l'expérience soit effectuée à température constante [26].

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \text{ (équation 6)}$$

$V$  : volume de solution ( $\text{m}^3$ ),  $m$  : masse de solide adsorbant (kg),  $C_0$  : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse ( $\text{mol/L}$ ),  $C_e$  : concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide ou gazeuse ( $\text{mol/l}$ ) ou ( $\text{kg/L}$ ),  $q_e$  : quantité du soluté retenue par le solide en ( $\text{kg / kg}$ ) ou ( $\text{mol/kg}$ ).

Giles et al. ont effectué plusieurs études expérimentales sur les isothermes d'adsorption des solutions et les ont classifié en quatre catégories (S, L, H, et C) en subdivisant chaque type (Figure II.2). Cette classification repose sur la courbure et la pente initiale de la courbe d'isotherme d'adsorption [27].

D'après la littérature, Limouzin et al (2007) [28], ont présenté une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent

- l'isotherme de type H, dite de « haute affinité »,
- l'isotherme de type L, dite de « Langmuir »,
- l'isotherme de type C, dite de « partition constante »,
- l'isotherme de type S, dite « sigmoïdale ».

L'isotherme de type « H » est un cas particulier du type « L », où la pente initiale est très élevée. Ce cas représente une forte affinité du soluté pour le solide.

L'isotherme de type « L » est d'une allure concave, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Elle est distinguée plutôt pour les faibles concentrations en soluté dans l'eau. Quand  $C_e$  tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante et par conséquent l'état d'équilibre est atteint.

L'isotherme de type « S » présente un point d'inflexion ce qui révèle au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée, celle-ci favorise une adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires. Il s'agit d'une adsorption coopérative dans laquelle l'interaction entre adsorbant-adsorbant est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbé.

L'isotherme de type « C » est une droite passant par l'origine ce qui signifie que le rapport  $q_e/C_e$  (appelé coefficient de distribution  $K_d$ ) est constant.

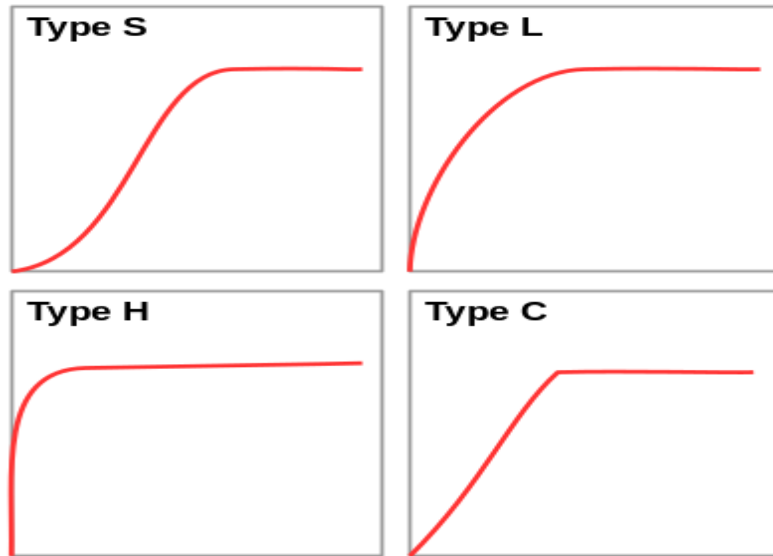
## **II.6. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION**

Les phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par des représentations graphiques, appelées courbes isothermes. Ces courbes décrivent la relation existante, à l'équilibre d'adsorption, entre la quantité de colorant retenue par gramme d'adsorbant ( $q_e$ ) et la concentration du même colorant en solution à l'équilibre ( $C_e$ ) à une température donnée constante [20].

Plusieurs modèles sont utilisés et parfois développés dans la littérature. On distingue :

- Les modèles à deux paramètres : Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich et Dubinin Radushkevich ;

- Les modèles plus de deux paramètres : Sips, Tóth, Fritz-Schluender, Jossens, Kislev, Redlich-Peterson. [32-37].



**Figure II.2.** Les quatre principaux types d'isotherme d'après Giles et al [29]

### II.6.1. MODELES A DEUX PARAMETRES

#### a) Modèle de Langmuir :

Le modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (1918) [30]. Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée ( $q_m$ ), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre  $K^0$ .

$$K^0 = \frac{(a_{\text{complexes}})_{\text{éq}}}{(a_{\text{sites libres}})_{\text{éq}} \cdot (a_{\text{soluté}})_{\text{éq}}}$$

En remplaçant les activités par des concentrations et  $K^0$  par  $K_L$ , l'équation devient :

$$K_L = \frac{qe}{C_e \cdot (q_m - qe)} \quad (\text{équation 7})$$

$$\frac{qe}{q_m} = \theta = \frac{K_L \cdot C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{équation 8})$$

$q_m$  : la capacité d'adsorption maximale (mg/g),  $C_e$  : la concentration de la solution à l'équilibre (mg/l),  $K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir (l/mg),  $\theta$  : taux de recouvrement.

Des développements de l'équation 8 conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature (ex. : Hamdaoui et Naffrechoux, 2007a), une d'entre elles est très couramment utilisée [31] :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{kl \cdot c_e \cdot q_m}\right) \text{«LangmuirI} \quad (\text{équation 9})$$

Quand  $q_e$  et  $q_m$  sont exprimées en  $\text{mg.g}^{-1}$  et  $C_e$  en  $\text{mg.L}^{-1}$ , la constante  $K_l$  est exprimée en  $\text{L.mg}^{-1}$ . Notons que  $K_l$  est souvent appelée « b » ou encore « L » et que certains auteurs définissent le rapport  $R_L$  (équation 10) comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que  $R_L$  tend vers zéro ( $R_L \rightarrow 0$ ) et d'autant plus défavorable que  $R_L$  tend vers un ( $R_L = 1$ ) (HALL et al. 1966) [38].

$$R_L = \frac{1}{1 + kl \cdot c_0} (\text{équation 10})$$

#### b) **Modèle de Freundlich :**

Le modèle simple et empirique de Freundlich VAN BEMMELEN (1888) [39] ; FREUNDLICH, (1909) [40] est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_F \cdot C_e^n (\text{équation 11})$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  :

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e (\text{équation 12})$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution  $K_d$  en fonction de  $q_e$  :

$$\log K_d = \left(\frac{1}{n}\right) \log K_F + \left[\frac{(n+1)}{n}\right] (\log q_e) \quad (\text{équation 13})$$

$K_F$  est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme  $C_e$  est souvent exprimée en  $\text{mg.L}^{-1}$  et  $q_e$  en  $\text{mg.g}^{-1}$ , l'unité de  $K_F$  est  $\text{mg(1}^{-n}\text{).Ln.g}^{-1}$ . En accord avec HASLEY (1952) [41], la relation entre  $K_F$  et la capacité maximum d'adsorption ( $q_m$ ) est :

$$K_F = \frac{q_m}{C_m^n} (\text{équation 14})$$

La constante  $n$  (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de  $n$  ( $0,1 < n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < n < 1$ ) ou faible ( $n > 1$ ).

La constante « n » est très souvent remplacé par « 1/n » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou 1/n) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C [26,31].

c) **Modèle de Temkin :**

Le modèle de Temkin (TEMKIN et PYZHEV, 1940) [42] repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement  $\theta$ . C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène.

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \text{Ln}(k_T \cdot C_e) \text{ (équation 15)}$$

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

T : température absolue (en K),  $\Delta Q$  : variation d'énergie d'adsorption (en  $\text{J.mol}^{-1}$ ), K : constante de Temkin (en  $\text{L.mg}^{-1}$ ),  $\Theta$  : Taux de recouvrement.

d) **Modèle d'Elovich :**

Le modèle d'Elovich (ELOVICH et LARINOV, 1962) [43] est basé sur un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multi-couches.

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = K_E C_E \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \text{ (équation 16)}$$

$K_E$ , constante d'Elovich (en  $\text{L.mg}^{-1}$ )

La forme linéaire du modèle d'Elovich est :

$$\text{Ln}\left(\frac{q_e}{q_m}\right) = -\left(\frac{q_e}{q_m}\right) + \text{Ln}(K_E q_m) \text{ (équation 17)}$$

## II.6.2. MODELES A TROIS PARAMETRES

Les modèles à deux paramètres ont montré une limite d'application et ne répondaient pas à certains types d'isothermes d'adsorption. Des modèles à plus de deux paramètres ont été développés afin de remédier les déficiences des modèles simples à deux paramètres [44].

a) **Modèle de B.E.T :**

Le modèle d'isotherme d'adsorption de BET est développé par Brunauer et al. (1938) [45]. Le modèle de BET est l'un des modèles les plus fiables pour exprimer les phénomènes d'adsorption. Cette équation est théorique de base, elle permet de donner une bonne compréhension de la nature des phénomènes d'adsorption.

Le comportement d'adsorption de la multicouche, la capacité d'adsorption de la monocouche et la chaleur d'adsorption à différentes couches, sont parmi les paramètres d'adsorption qui peuvent être déterminés en utilisant le modèle de BET.

Le modèle est donné par la formule suivante :

$$q_e = \frac{q_{BET} k_1 C_e}{(1 - k_2 C_e)(1 - k_2 C_e + k_1 C_e)} \quad (\text{équation 18})$$

$q_{BET}$  : Capacité d'adsorption maximale (mg/g),  $k_1$  : constante reliée à l'énergie de monocouche en (l/mg),  $k_2 = 1/C_s$  d'où  $C_s$  est la concentration de saturation (l/mg).

#### b) Modèle de Redlich-Peterson :

C'est le modèle à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est connu par sa validité d'application sur une large gamme de concentration. C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Dans la publication initiale Redlich et Peterson, (1959) [46], le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme Hamdaoui et Naffrechoux, (2007b) [47].

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{[1 + a_{RP} (C_e^g)]} \quad (\text{équation 19})$$

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg L<sup>-1</sup>),  $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g<sup>-1</sup>),  $a_{RP}$ ,  $K_{RP}$  et  $g$  : paramètres de l'équilibre de Redlich-Peterson.

**Tableau II.1** : les différents modèles d'isothermes d'adsorption à deux paramètres [26]:

Isotherme	Forme non linéaire	Forme linéaire	Le tracé
Langmuir-1	$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m c_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
Langmuir-2		$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} c_e + \frac{1}{q_m b}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs $C_e$
Langmuir-3		$q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{c_e} + q_m$	$q_e$ vs $\frac{q_e}{C_e}$

Langmuir-4		$\frac{q_e}{c_e} = -bq_e + bq_m$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs $q_e$
Langmuir-5		$\frac{1}{c_e} = bq_m \frac{1}{q_e} - b$	$\frac{1}{C_e}$ vs $\frac{1}{q_e}$
Fowler-Guggenheim	$K_{FG}C_e = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2\theta W}{RT}\right)$	$\ln\left[\frac{C_e(1-\theta)}{\theta}\right] = -\ln K_{FG} + \frac{2W\theta}{RT}$	$\ln\left[\frac{C_e(1-\theta)}{\theta}\right]$ vs $\theta$
Kiselev	$K_1C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)(1+K_n\theta)}$	$\frac{1}{C_e(1-\theta)} = \frac{K_1}{\theta} + K_1K_n$	$\frac{1}{C_e(1-\theta)}$ vs $\frac{1}{\theta}$
Hill-de Boer	$K_1C_e = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{K_2\theta}{RT}\right)$	$\ln\left[\frac{C_e(1-\theta)}{\theta}\right] - \frac{\theta}{1-\theta} = -\ln K_1 - \frac{K_2\theta}{RT}$	$\ln\left[\frac{C_e(1-\theta)}{\theta}\right] - \frac{\theta}{1-\theta}$ vs $\theta$

**Tableau II.2** : les différents modèles d'isothermes d'adsorption plus de deux paramètres [26] :

Isotherme	Forme non linéaire	Paramètres	Le tracé
SIPS	$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{ms}}{1 + K_s C_e^{ms}}$	$q_m$ $K_s$ $M_s$	$\frac{q_m}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e^{ms}}$
THOT	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k_L C_e}{(1 + (K_L C_e)^n)^{1/n}}$	$q_m$ $k_L$ $n$	$\left(\frac{C_e}{q_e}\right)^n$ vs $(C_e)^n$
Fritz-Schluende	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k_1 C_e}{1 + q_m C_e^n}$	$K_1$ $q_m$ $n$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs $(C_e)^n$
Jossens	$C_e = \frac{q_e}{H} \exp(F \cdot q_e^p)$	$H$ $F$ $P$	$\ln(C_e)$ vs $(q_e)^p$
Kiselev	$k_1 C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)(1+k_n\theta)}$	$K_1$ $K_n$ $\theta$	$\frac{1}{C_e(1-\theta)}$ vs $\frac{1}{\theta}$

### **II.7. LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION :**

Les cinétiques de rétention sont également un paramètre primordial dans l'évaluation des performances d'un adsorbant. La cinétique de sorption résulte de différentes étapes ou mécanismes. La rétention comprend trois phases de transfert de matière et 1 une phase réactionnelle [20].

- La diffusion au cœur de la solution (*bulk diffusion*),
- La diffusion externe ou diffusion de film (*film diffusion*),
- La diffusion à l'intérieur de la particule dans le réseau poreux (*intraparticule diffusion*),
- Et finalement la réaction de sorption proprement dite «réaction de surface » pouvant inclure différents mécanismes : complexation, échange d'ion....).

La cinétique de sorption est contrôlée ou (limitée) par une ou plusieurs de ces étapes. En effet la réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions du film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption [20].

Les données cinétiques expérimentales peuvent être modélisées en appliquant plusieurs modèles cinétiques ; afin de mettre en évidence la contribution des différentes étapes citées ci-dessus, en précisant les étapes limitantes. Les modèles les plus utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption cités dans la littérature sont :

#### **1) Modèle du Pseudo premier ordre (Lagregren) :**

Le modèle de Lagergren, (1898) [48] est un modèle cinétique irréversible de premier ordre, généralement utilisé pour décrire l'adsorption de polluants organiques et métalliques sur des surfaces solides hétérogènes. Il est basé sur la quantité du polluant fixé à la surface de la particule. Sa formule est la suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

$k_1$ : Constante de vitesse d'adsorption (1/min),  $q_t$  : quantité du polluant adsorbée à l'instant t (mg/g),  $q_e$  : quantité du polluant adsorbée à l'équilibre (mg/g), t : temps (min).

### 2) Modèle du pseudo second ordre de (Ho et McKay) :

Le modèle de Ho et McKay [49] est le plus utilisé car il est valable pour une large gamme de temps. L'équation de Ho et McKay tenant compte de l'hétérogénéité des sites de fixation, de l'énergie d'adsorption constante et indépendante du taux de recouvrement des sites et d'aucune interaction entre les molécules adsorbées et supposant un mécanisme de chimisorption.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

$k_2$ : Constante de vitesse de pseudo second ordre (g /mg min).

### 3) Modèle d'Elovich :

L'équation d'Elovich est une équation très utilisée dans la littérature. Citée dans plusieurs travaux [50], ce théorème est un des modèles classiques de la cinétique de chimisorption, sa formule est la suivante :

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{1}{\beta} \ln t$$

$\alpha, \beta$  : constantes cinétiques d'Elovich (g/mg min):

### 4) Modèle de weber et Morris (1963) :

Le modèle de weber et Morris [51] est le modèle le plus utilisé des modèles de diffusion. Sa théorie suppose une diffusivité constante. La multilinéarité obtenue par les graphiques désigne qu'aux moins deux ou plusieurs mécanismes (diffusion de film, diffusion externe et/ou diffusion intraparticulaire) peuvent se produire dans les processus. Si la droite passe par l'origine implique que la diffusion intraparticulaire est le seul intervenant dans le processus.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C$$

$k_i$ : la constante intraparticulaire de diffusion (mg/g min<sup>1/2</sup>), C : paramètre de l'équation de Weber et Morris (mg/g).

**Tableau II.3:** Principaux modèles utilisés pour modéliser des données cinétiques expérimentales [26] :

Modèles	Equation non linéaire	Commentaires / Tracé
Boyd	$\log(1 - F) = -\frac{S}{2.303} t$	Modèle d'échange d'ions
Bangham	$\log \log \left[ \frac{C_0}{C_0 - q_t m} \right] = \log \left[ \frac{(K_0 m)}{2.303 \cdot V} \right] + a \log(t)$	$\log \log \left[ \frac{C_0}{C_0 - q_t m} \right]$ vs. $\log t$
SRT	$\theta_t^2 = \left( \frac{q_t}{q_m} \right)^2 = k \cdot C_e \cdot (1 - \theta_e) \cdot K_L C_0 \cdot t$	$q_t$ VS. $t^{0.5}$

## II. 8. LES ADSORBANTS

La performance des procédés d'adsorption liquide/solide repose sur l'efficacité de l'adsorbant. D'après Mc Kay et al [52], tous solides poreux ayant une surface spécifique (surface par unité de masse) importante est un adsorbant. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. Pour qu'un matériau solide doive être utilisé comme un adsorbant, il devrait posséder un certain nombre de caractéristiques [3].

- a) Etre bon marché et facilement disponible ;
- b) Posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de porosité, de granulométrie et de surface spécifique ;
- c) Etre modulable (versatile) en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique ;
- d) Présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- e) Présenter des sélectivités importantes ;
- f) Etre efficace tout étant indépendant des conditions physico-chimique de la solution (concentration, pH, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs....) ;
- g) Facilement régénérable.

Les adsorbants peuvent être classés suivant deux catégories. Les conventionnels et les non-conventionnels.

Les adsorbants conventionnels sont les matériaux industriels et commerciaux, ils comprennent trois grandes familles [1]

- 1. Les charbons actifs commerciaux :** le bois, la houille, la tourbe et la noix de coco.

**2. Les matériaux inorganiques :** les résines échangeuses d'ion et les résines Chélatantes.

**3. Les résines organiques :** les zéolites, les silices et les alumines activées.

Et les adsorbants non-conventionnels sont les sous-produits industriels tels que les boues, les déchets agricoles, les biomasses fongiques, les algues, les argiles, etc.

### **II.8. 1. LES CHARBONS ACTIFS (CAC)**

Les charbons actifs commerciaux (CAC) sont les adsorbants les plus utilisés dans le milieu de traitement des eaux, sont très efficaces pour adsorber la matière organique et la micro-pollution dissoute (organique ou inorganique). Ils sont des matières organiques poreux à base de carbone produits à partir du bois (exemple pin maritime), les coques de noix de coco, la houille bitumeuse, la tourbe ou le lignite [53]. Lors de leurs fabrications, les matériaux subissent une activation chimique ou physique à haute température (carbonisation). Les charbons actifs, leur structure poreuse, leur chimie de surface et leurs propriétés physiques sont attribués à cette activation [54]. Les charbons actifs commerciaux (CAC) bien utilisés depuis longue date ne cessent à être développés, en raison de la forte demande et exigeante d'eaux de qualité. Cependant, malgré leur fort pouvoir de rétention, ces adsorbants sont relativement excessivement coûteux. Les CAC posent également des problèmes d'élimination après usage en raison de saturation rapide. En effet, l'efficacité du filtre s'amointri avec le temps. Il faut alors les changer ou les régénérer. Ces étapes de régénération effectuées par voie thermique, chimique ou aussi par régénération à la vapeur, sont très coûteuses en énergie, impliquant de réels problèmes économiques [54, 1].

En outre, Pereira et al. 2007 [55] ont montré qu'il est indispensable de caractériser chaque charbon en termes de propriétés physique (porosité et texture) et chimique (chimie de surface) afin d'optimiser le procédé à l'échelle industrielle.

### **III.8.2. AUTRES ADSORBANTS CONVENTIONNELS**

- **Les silices :**

Les silices sont des adsorbants synthétiques très hydrophiles à porosité contrôlable et de surface spécifique entre 300 et 800 m<sup>2</sup>/g. les silices sont utilisées pour complexer les polluants tels que les hydrocarbures et les colorants [5-1].

- **Les zéolites :**

Les zéolites sont constituées d'un squelette cristallin aluminosilicaté et se présentent sous la forme de poudre ou granulé. Ces adsorbants sont hydrophiles ou hydrophobes selon les besoins et moins sensible à la chaleur que les charbons. Leur cout est relativement plus intéressant que les charbons et présente également une meilleure sélectivité mais des capacités d'adsorption limitées en raison notamment de surface spécifique plus faible que les charbons. ( $\sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Les zéolites ont un attrait vers des composés soufrés et des molécules de colorants [5-1].

- **Les alumines activées :**

Les alumines activées ont une surface spécifique moins importante que les charbons et les zéolites environ  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , sont utilisées pour complexer les hydrocarbures et les composés soufrés [5-1].

- **Les résines organiques commerciales :**

Les résines organiques commerciales sont capable d'interagir avec les métaux, les colorants qu'avec les polycycliques aromatiques, avec efficacité et d'excellentes sélectivité. Malgré leur performance, leur inconvénient est le cout [5-1].

Il n'y a aucun doute que les charbons actifs commerciaux sont les plus performants des adsorbants, et les plus utilisés à l'échelle industrielle, grâce à leur chimie de surface et leur porosité. Cependant, leur utilisation revient excessivement couteuse ce qui rend leur contribution à la dépollution du point de vue économique et environnemental limitée [5]. A cet effet, ces vingt dernières années, de nombreuses recherches ont été mené pour remplacer les matériaux conventionnels (CAC, résine industrielles, gel de silice, alumine) par d'autres matériaux adsorbants dits non-conventionnels à faible cout appelés les non-conventional low cost adsorbants [8].

### **II.8.3. LES ADSORBANTS NON-CONVENTIONNELS**

Il existe dans la littérature une large gamme de matériaux à prix bas pouvant être utilisés comme adsorbants alternatifs. Appelés adsorbants non-conventionnels. Il s'avère que certains solides (naturels ou synthétiques) et différents déchets (industriels ou agricoles) ont fait leur preuve au niveau des laboratoires, en possédant d'excellentes capacités d'adsorption.

**Tableau II.4** : regroupe les différents matériaux solides non –conventionnels [1]

Familles des adsorbants non-conventionnels	Différents matériaux
1- Charbons obtenus à partir des sous-produits	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Résidus agricoles :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Noyaux de fruits</li> <li>◆ Bagasse</li> <li>◆ Moelle de coco</li> <li>◆ Moelle de datte</li> <li>◆ Epi de maiz</li> </ul> </li> <li>- <b>Déchets industriels :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Pneux usés</li> <li>◆ Boues d'épuration</li> <li>◆ Déchets de journaux</li> </ul> </li> </ul>
2- Matériaux naturels	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Matériaux siliceux : <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Alunite</li> <li>◆ Perlite</li> <li>◆ Dolomite</li> </ul> </li> <li>- Argiles : <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Bentonite</li> <li>◆ Kaolinite</li> <li>◆ Diatomite</li> <li>◆ Terre à foulon ou argile smectique</li> </ul> </li> <li>- Roches volcaniques</li> </ul>
3- Déchets agricoles et forestiers	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sous-produits forestiers</li> <li>- Déchets agricoles</li> </ul>
4- Sous-produits industriels	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cendres</li> <li>- Bauxites</li> <li>- Boues d'hydroxydes métalliques</li> </ul>
5- Bioadsorbants	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tourbe</li> <li>- Chitine/chitosane</li> <li>- Plantes aquatiques</li> <li>- Biomasse</li> </ul>
6- Résines organiques synthétiques ou naturelles	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Résine/hydrogels</li> <li>- Polysaccharides et leurs dérivés : <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Cellulose</li> <li>◆ alginate</li> </ul> </li> </ul>
7- Autres adsorbants	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Déchets de coton</li> <li>- Boue d'épuration</li> </ul>

L'idée d'utiliser ces adsorbants alternatifs est le recyclage des sous-produits et des déchets provenant des activités humaines (agricoles, industrielles ou domestique) [1]. A titre d'exemple, Bhatnagar et Silanpana (2010) [56] ont montré que les charbons actifs synthétisés à base de pelure de fruits possèdent des capacités d'adsorption aussi intéressantes que celles obtenues à partir des charbons actifs commerciaux : 1g de charbon permet d'adsorber 158g de Cd et 131,56g de Cr (IV). Otero et al. (2009) [57] ont montré que le charbon produit à partir de boues d'épuration permet d'adsorber le mercure efficacement contenu dans une solution (174,4 g Hg par g de charbon). Hamdaoui (2006) [58] a montré que le charbon produit à base de sciure de cèdre est efficace pour adsorber 114,94 mg/g du colorant le basic bleu 9 dans une solution. Des charbons obtenus à partir de sciures de bois (Fiset et al. 2000) [59] ont donné aussi de très bons résultats. Aziz et al. (2009) [85] ont pu en fonctionnalisant le grignon d'olive, obtenir un matériau lignicellulosique lié au groupement succinate par covalence. Ce matériau a montré sa capacité effective de la rétention du Cadmium dans une solution aqueuse (200 mg de Cd par 1g de matériau).

Le tableau II.5 suivants présentent d'autres matériaux solides non-conventionnels utilisés dans le traitement des eaux polluées [5].

**Tableau II.5** : Les différents matériaux solides non-conventionnels.

Adsorbants	Colorants	q <sub>max</sub> mg/g	Références
Algue	Remazol black B	419,5	Aksu Z et Tezer S (2005) [60]
Algue	Pb(II)	65	Iddou A et Ouali MS (2010) [84]
Algue	Cr(VI)	0.6 et 2	Bouacherine et al. (2018) [86]
Argile	Bleu acide 193	740,5	Zcan AS et al (2004) [61]
Biomasse	Direct yellow 12	98	Kagi F et Ozmohei S (2004) [62]
Biomasse	Cr(VI)	40%	Noureddine et al. (2017) [87]
Biomasse	Cd(II), Pb(II)	(35.67, 81.99)%	Khodja et al. (2018) [88]
Biomasse	Rouge bémacide	124mg/g	Ouazani et al. (2017) [89]
Biomasse	Violet NR5	667,33	Benchekor et al. (2018) [90]
Canna à sucre	Le violet basic 1	408	Ho YS et al. (2005) [63]
Chitine	Bleu acide 158	216	McKay G et al. (1983) [64]
Chitosane	Noir réactif 5	1100	Guibal E et al. (2005) [65]
Déchets agricole	Rouge directe 80	178,5	Arami et al (2006) [66]
Déchets métallique	Rouge réactif	56,1	Netrapadit S et al. (2003) [67]
Plante aquatique	Bleu basic 9	144,9	Waranusantigul et al.(2003) [68]
Sciure de bois	Jaune acide 132	398,8	Zacar M. et Sengil J (2005) [69]
Zéolite	Jaune everzole	7,6	Magan B et al. (2004) [70]
Cendre de bois	Cd	110	Montagnaro et Santoro (2009) [71]
Bentonite	Cd, Hg, Pb, Zn	41.35%, 31%	Oyanedal-Craver et al. (2007) [72]
Bagasse	Cd, Ni	-	Srivastava et al. (2006) [73]
Boue activée	Cr(III)	25,64	Iddou et Ouali MS (2008) [74]
Boue activée	Cr(VI)	100%	Iddou et Ouali MS (2006) [91]
Déchets métallique	Cd(II)	70,92	Ait Mahamed et al. (2017) [92]

#### II.8.4. LES BIOADSORBANTS

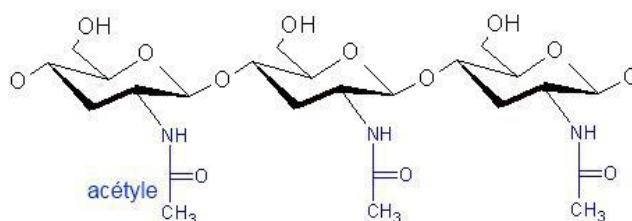
Les bioadsorbants sont des polymères naturels dits (biopolymères). Ces matériaux présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes. Elles sont abondantes, renouvelables, et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives [2].

Parmi les biopolymères faisant l'objet d'études sur leur capacité à être utilisés dans le traitement des eaux usées, on peut citer la chitine extraite des carapaces des crustacés et de crevette et son principal dérivé est le chitosane, les alginate extraits des algues brunes ou l'amidon et ses dérivés [2].

##### a) Chitine et chitosane:

La chitine est un polysaccharide d'origine marine : c'est l'un des polymères les plus abondants au monde. Ce biopolymère est extrait essentiellement de la carapace des crustacés (principalement crevettes et crabes). Sa structure chimique est composée d'unités de *N*-acétyl-D-glucosamine liée par des liaisons de type  $\beta$  (1  $\rightarrow$ 4) [20].

Le principal dérivé de la chitine est le chitosane, obtenu par une désacétylation partielle en milieu basique. C'est-à-dire constitué d'unités de D-glucosamine liées par des liaisons de type  $\beta$  (1  $\rightarrow$ 4) [13], La Figure II.3 présente Les structures de la chitine et du chitosane sont donc caractérisé par la présence de groupement amine et de groupements acétamide, auxquels ils convient d'ajouter la présence de nombreuses fonctions hydroxyle qui confèrent un fort caractère hydrophile notamment au chitosane. Tous ces groupements sont propices à interagir avec les polluants [20].



**Figure II.3.** Structure chimique de la chitine

En effet, les études rapportées dans la littérature, montrent que l'utilisation des matériaux à base de chitine comme adsorbants ; leurs propriétés polyélectrolytes, chélatantes et complexantes font de ces biopolymères de très bons candidats pour des applications environnementales dans le traitement des eaux usées [20].

**Tableau II.6:** Exemples de valeurs de capacités d'adsorption ( $q_{\max}$  en mg/g) rapportée dans la littérature pour l'élimination de différents polluants en solution aqueuse par la chitine en système batch.

Polluants	$q_{\max}$ (mg/g)	Références
Cd <sup>2+</sup>	14	Benguella et Benaissa.(2002) [75]
Phénol	25,06	Dursun et Kalayci. (2005) [76]
Cd <sup>2+</sup>	94,3	Xiong C. (2010) [77]
Zn <sup>2+</sup>	123,7	Vijayaraghavan et al. (2011) [78]
Hg <sup>2+</sup>	348-372	Trimukhe et Varma. (2008) [79]
Zn <sup>2+</sup>	8,21	Naceret al. (2008) [80]
Cr(VI)	3450 (mg/g)	Kousalya et al. (2010) [81]
Jaune réactif 2	38	Akkaya et al. (2007) [82]
Orange de méthyle	107,5	Li et al. (2010) [83]

#### a) La Cellulose:

La cellulose est un polymère important du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  tel que n est compris entre (200 et 14000). Elle est le principal composant de la paroi cellulaire des plantes et des algues. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. La cellulose constitue la molécule organique la plus abondante sur terre (plus de 50 % de la biomasse) [5].

#### b) La lignine :

La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième bio polymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux. La biomasse cumulée entre la cellulose et la lignine représente environ 70% de la biomasse totale. La lignine est un polymère constitué par trois types de monomères : le coniféryle, le p-coumaryle et les alcools sinapiques. La lignine, étant très résistante à la compression, confère aux cellules végétales de la solidité. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcools, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention des polluants [5-1].

**c) Les alginates :**

L'alginate est un polysaccharide produit dans toutes les algues brunes. Il est présent sous forme d'acide alginique et constitue une grande part de la structure membranaire des cellules d'algues. L'acide alginique est un biopolymère (polyuronide) de structure hétérogène constituée de deux unités monosaccharidique l'acide  $\beta$ -D-mannuronique (GulA) et l'acide  $\alpha$ -L-guluronique (GulA) [5-1].

L'alginate se révèle intéressante du fait de sa capacité à former des gels poreux en présence des cations divalents, notamment d'ions de calcium. La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate.

**d) Biomasses:**

Les bioadsorbants provenant de la masse microbienne (bactéries, algues et champignons) peuvent être utilisés dans le traitement des eaux usées. Morte ou vivante, elle peut interagir avec les métaux lourds et les colorants. Ces mécanismes interviennent sur la paroi cellulaire, barrière rigide autour de la cellule. La biomasse, sa capacité de piéger les ions métalliques et les colorants repose sur la composition de la couche externe. Cette dernière présentent une grande diversité de groupements fonctionnels tels que les groupements phosphates, carboxyliques, hydroxyles ou encore amines. Iddou et al. (2010) [84] ont étudié l'élimination du plomb Pb(II) par une biomasse à base d'algue *Cystoseira stricta*. Ils ont montré qu'après une modification chimique de la biomasse avec l'acide sulphurique et sous une température ambiante, la capacité d'adsorption  $q_{\max}$  atteinte est  $64,516 \text{ mg g}^{-1}$  [5-1].

**II.9. APPERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'UTILISATION DE LA CHITINE**

**Zhou et al. (2018) [93]**, ont utilisé la carapace de la crevette en poudre comme support pour l'élimination du colorant le rouge Congo. Le but de la modification chimique par NaOH est l'élimination des protéines qui sont un des composants de la carapace de la crevette. L'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques a montré que la capacité d'adsorption à l'équilibre croit avec la croissance de la concentration initiale du colorant et décroît avec l'augmentation du pH. L'isotherme d'adsorption de Langmuir a répondu parfaitement par les deux matériaux (brut et modifié) : les capacités maximales d'adsorption  $q_m$  obtenues sont  $288,2 \text{ mg/g}$  pour le matériau modifié et  $256,4 \text{ mg/g}$  par le matériau brut.

L'étude de la cinétique d'adsorption, a montré que pour les deux matériaux suivent le model du pseudo second ordre et le model de Weber et Morris pour la diffusion intra particulaire. Le calcul des paramètres thermodynamiques a fait ressortir une valeur négative de  $\Delta G$  et une valeur positive de  $\Delta H$ , indiquant une adsorption spontanée et endothermique naturelle. Du point de vue de la capacité d'adsorption maximale, le matériau modifié est plus efficace que le matériau brut. Cela est attribué au volume des pores et à la surface spécifique (B.E.T).

**Piccin et al. (2017) [94]**, le but des auteurs est de développer des modèles de transfert de masse avec et sans la résistance externe. Ce travail est fait pour l'adsorption des deux colorants le rouge acide AR357 et le noir acide AB 210 par les déchets solides des tanneries. Sous différentes températures. Les résultats ont montré que la résistance du transfert de masse externe est négligée. Cela indique que le transfert de masse interne est l'étape limitante de l'adsorption des deux colorants sur les matériaux utilisés.

**Gopi et al. (2016) [95]**, ont étudié l'élimination du Violet Crystal par la synthèse de deux matériaux à base de chitine extraite de la carapace de la crevette. L'un est une mixture de la chitine avec l'oxyde magnétique (ChNWM). Et l'autre est un nano composite (ChNW) obtenu par l'hydrolyse de la chitine par l'acide hydrochlorique. Ce dernier possède une meilleure capacité à éliminer le violet crystal. D'après les auteurs, cela est due aux forces électrostatiques entre les charges négatives du matériau ChNW et les charges positives des molécules du violet crystal.

**Raval et al. (2015) [96]**, ont comparé l'efficacité de la rétention du colorant rouge Congo par la chitine et son matériau dérivé le chitosane. L'étude comparative ne révèle aucune différence entre les deux matériaux utilisés du point de vue de la capacité d'adsorption maximale. Les paramètres physico-chimiques ont été étudié tels que le pH, la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact et le dosage du matériau. D'après les analyses, il a été observé que la quantité du colorant adsorbée sur les deux matériaux décroît avec l'élévation du pH. Le temps d'équilibre a été atteint au bout des 90 min. les isothermes d'adsorption ont suivi favorablement l'équation de Langmuir pour les deux matériaux. Les capacités maximales d'adsorption obtenues sont 112,36 et 166,67 mg/g pour la chitine et le chitosane respectivement. Les mécanismes d'adsorption ont été étudiés en indiquant que les résultats obtenus ont suivi le modèle du pseudo second ordre.

**Franco et al. (2015) [97]**, ont mené des études sur l'élimination du Bleu de Méthylène (BM) par la chitine (SMC). Le substrat choisi est modifiée au niveau de la surface. Les auteurs sont arrivés à identifier le type d'ancrage des molécules du colorant (BM) sur la surface du matériau, en utilisant la théorie de la physique statistique. Les résultats ont montré : à 25°C, les molécules du bleu de méthylène sont ancrées parallèlement par un ou deux sites récepteurs de la surface du matériau. Au-delà de cette température, l'ancrage des molécules du colorant est perpendiculaire sur la surface de la chitine. Cela est probablement dû aux faibles interactions électrostatiques entre le colorant cationique BM et les sites riches en électrons de la surface de SMC.

**Daneshvar et al. (2014) [98]**, ont testé la chitine extraite de la carapace de la crevette de type *P. indicus* pour la rétention du colorant le Bleu Acide 25 (AB25). Les effets du pH, la granulométrie, la masse du matériau, la concentration initiale du colorant, le temps de contact, la salinité et la force ionique ont été étudié. D'après les résultats, la biosorption est rapide. La capacité d'adsorption a fortement augmenté au bout des quatre premières minutes et atteint l'équilibre en trente minutes. La cinétique d'adsorption suit le modèle du second pseudo-ordre. Les résultats étaient applicables sur les modèles d'adsorption de Temkin, Freundlich, Langmuir, Dubnin et Radushkevich. Ce qui explique que la rétention du colorant AB25 est une physisorption. Les paramètres thermodynamiques calculés confirment que la biosorption est spontanée et exothermique.

**Dotto et al. (2012) [99]**, ont identifié et élucidé Les cinétiques et les mécanismes d'adsorption de l'élimination du colorant Tartrazine par les deux matériaux chitine et chitosane. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption de la tartrazine est rapide et les capacités d'adsorption ont atteint des valeurs importantes dans un temps très court. Ainsi qu'elle est favorable dans le milieu acide pour les deux biomatériaux. La capacité maximale d'adsorption a atteint 30 et 350 mg/g pour la chitine et le chitosane respectivement. Les théorèmes de la cinétique appliqués sont le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre, le modèle d'Elovich, le modèle d'Avrami et celui de Bangham. Les résultats expérimentaux ont répondu favorablement au modèle d'Avrami par rapport aux autres modèles cinétiques ( $R^2$ ). Les mécanismes de la cinétique étudiés ont montré que l'adsorption de la tartrazine s'est produite seulement par la diffusion du film. Par ailleurs, l'adsorption du colorant sur le chitosane s'est produite par la diffusion du film et la diffusion intraparticulaire. Cependant, la diffusion intraparticulaire reste l'étape limitante.

**Tang et al. (2012) [100]**, ont synthétisé un hydrogel à base de chitine (CG3) pour la rétention du colorant le vert de malachite. Les effets de pH, de la concentration initiale du colorant ainsi que l'effet de température ont été étudiés. D'après les résultats obtenus, l'adsorption est spontanée et endothermique et il s'agit d'une physisorption.

**Akkaya et al. (2009) [101]**, Dans cette étude, ont utilisé la chitine et ses dérivées comme supports pour la rétention de deux colorants, le Bleu Trypan (BT) et l'indigo carmine (IC). Le biopolymère a été utilisé à l'état brut et a subi plusieurs modifications chimiques telles que : traitement par l'anhydride succinique (CSA) ainsi que par l'anhydride maléique (CMA) et en dernier par l'anhydride benzène et tricarboxylique (CBA). D'après les résultats obtenus par la chitine, les quantités adsorbées des colorants (IC) et (BT) augmentent quand le pH diminue. Les cinétiques suivent le pseudo second ordre et les isothermes d'adsorption sont de type H. les capacités d'adsorption des matériaux modifiés sont plus importantes que celles obtenues par la chitine.

**[102] Kocer et al. (2008)**, ont utilisé la chitine extraite de la carapace des crabes pour l'élimination du Zn (II) en solution aqueuse. Les paramètres physico-chimiques ont été étudié, tels que le Ph, la température et la concentration initiale du Zn (II). Les meilleurs résultats sont obtenus avec un pH de 4,5 et à une température de 40°C. Les isothermes d'adsorption sont favorables pour le modèle de Frundlich que le modèle de Langmuir. Les cinétiques d'adsorption obtenues à différentes températures suivent le modèle de Pseudo deuxième ordre. D'après les paramètres thermodynamiques calculés indiquent que l'adsorption est spontanée et endothermique.

**Annadurai et al. (2008) [103]**, ont mené une étude dont l'objectif est de comprendre les interactions entre la chitine et le colorant acide le Maron Lanysam (GrL). Les paramètres physico-chimiques tels que la granulométrie, et la température ont été étudié. D'après l'application des modèles de Langmuir, Freundlich et Redlich- Peterson a montré que l'adsorption est de nature monocouche. En outre, sous les conditions optimales, la chitine a un potentiel significatif grâce à son pouvoir de chélation.

**Filipkowska (2007) [104]**, a étudié l'adsorption et la désorption de quatre colorants réactifs, Le jaune 84 (RY 84), le rouge 11 (RR 11), le noir 5 (RB 5) et le noir 8 (RB 8) par trois différents matériaux. Le premier est la chitine (I), le second est le chitosane (II) extrait de la chitine et le troisième est le chitosane sous forme de billes (III). D'après les résultats obtenus, le chitosane en granulés ou en billes est plus efficace que la chitine. En occurrence, l'étude de la désorption a prouvé que la chitine est plus efficace que les deux adsorbants utilisés.

**Akkaya et al. (2007)** [105], ont utilisé la chitine pour la rétention de deux colorants réactifs, le jaune 2 (RY2) et le noir 5 (RB5). Les effets de la concentration initiale des colorants, de la température, de la vitesse d'agitation, et du pH ont été étudiés. D'après les résultats obtenus de l'étude de la cinétique d'adsorption, le processus est contrôlé par la diffusion de surface. Et elle est plus dominante avec les faibles températures. Les isothermes d'adsorption sont de type H4 et H2 pour le Réactif Jaune2 ainsi elle est de type H4 et H2 pour le Réactif Noir 5.

Une étude comparative entre la chitine brute et la chitine modifiée par l'hypochlorite de sodium menée par **Dolphen et al.** [106] dans l'adsorption du colorant le Réactif Rouge 141 (RR141) à pH 11. Le résultat montre une augmentation de la capacité d'adsorption maximale de la chitine brute déterminée par Langmuir de 133 à 167 mg/g avec l'augmentation de la température. En revanche, une diminution de la capacité d'adsorption a été observée de 124 à 59 mg/g pour la chitine modifiée. Cela peut être expliqué probablement par le mécanisme d'adsorption différent du colorant RR141 entre la chitine brute et modifiée.

**Prado et al. (2004)** [107], ont étudié l'adsorption du colorant Carmin Indigo par la chitine et le chitosane. Pour les deux matériaux, les isothermes d'adsorption ont suivi le modèle de Langmuir modifié. La capacité d'adsorption maximale du chitosane vis-à-vis de Carmin Indigo est supérieur à celle obtenue par la chitine. Selon les auteurs, cela est expliqué par la structure superficielle du chitosane, riche en groupes amine et qui sont dispersés sur la surface du chitosane. Le calcul des paramètres thermodynamiques a montré que l'adsorption du colorant Indigo Carmine sur le chitosane est spontanée par contre elle est non spontanée sur la chitine. La non-spontanéité du système colorant/chitine est engendrée par la diminution de l'entropie.

**Annadurai et al. (1999)** Carmine [108], ont étudié l'adsorption et la régénération du colorant le RougeVerofix par la chitine. Les paramètres physicochimiques ont été étudié tels que le pH, l'effet de masse, l'effet de la granulométrie et l'effet de température. D'après les résultats obtenus par l'étude de la désorption, les quantités régénérées du colorant sont négligeable par rapport aux quantités adsorbées. Cela indique que l'adsorption du système (Rouge Verofix /chitine) est de nature physique.

**Longhinotti et al. (1998)** [109], ont étudié l'élimination de trois colorants anioniques par la chitine. Les colorants sont l'Orange G (OG), l'Orange IV (OIV) et l'Orange Xylenole (OX). Le but de cette étude est d'appliquer le modèle de Langmuir avec ses différentes formes pour l'étude de l'isotherme d'adsorption. L'adsorption est favorable pour les trois

colorants dans un milieu acide d'un PH= (3-4). Au-dessous du pH =3, les anions de la solution entrent en compétition avec le colorant anionique, diminuant ainsi l'adsorption. Ceci est également observé au pH alcalin puisque les groupes amino du polymère sont déprotonés. Les résultats expérimentaux ont répondu favorablement à la forme 2 de l'équation de Langmuir. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption des trois colorants par la chitine est de nature physique.

**Lenhart et al. (1997) [110]**, ont étudié l'adsorption de U(VI) par la chitine d'une part et d'autre part ont développé un modèle mathématique en combinant le théorème de transfert de masse et le théorème de complexation de surface. Le modèle FITEQL a la capacité de simuler la complexation d'U (VI) avec les sites captifs de surface de la chitine sur un intervalle de Ph ainsi que d'autres paramètres physicochimiques.

**Juang et al. (1996) [111]**, ont utilisé la chitine et le chitosane pour l'élimination de plusieurs colorants. La chitine est extraite à partir des carapaces du homard provenant des déchets de l'industrie agroalimentaire. Les colorants utilisés sont le bleu basique 69, l'acide bleu 25, le rouge directe 227 et deux colorants réactifs, le rouge réactif 123 et le jaune réactif 145. L'étude comparative a révélé que la capacité d'adsorption du chitosane est plus élevée que celle de la chitine et spécialement vis-à-vis des colorants réactifs. Les capacités maximales d'adsorption obtenus par le chitosane sont 255,1 et 159,3 mg/g pour le rouge réactif 123 et le jaune réactif 145 respectivement. Pour l'ensemble des colorants, les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption obtenus suivent favorablement le modèle de Langmuir dans un intervalle de concentrations de 50 à 500 mg/L.

**Mckay (1986) [112]** a développé un modèle de cinétique d'adsorption basé sur deux phénomènes. Le premier est le transfert de masse ultrafilm et le deuxième est le transfert de masse intraparticulaire. Dont il a appliqué pour expliquer la cinétique d'adsorption des quatre colorants (teinture) par la chitine.

**Mckay et al. (1985) [113]** ont étudié trois systèmes d'adsorption de trois colorants utilisés: le Bleu Acide 158, le Jaune Mordant 5 et le Rouge Direct 84 et l'adsorbant utilisé par la chitine. Dans cette étude l'effet de la concentration initiale des colorants et l'effet de masse de l'adsorbant ont été les deux paramètres de la cinétique d'adsorption. Les auteurs ont développé un modèle de transfert de masse basé sur l'hypothèse de l'isotherme pseudo irréversible et les deux résistances de transfert de masse. Les résultats expérimentaux des trois systèmes ont répondu favorablement au modèle.

**Benguella et al. (2002) [114]** ont étudié l'effet de la compétition des cations métalliques tels que : le Zinc et le cuivre sur la biosorption du Cadmium par la chitine. L'isotherme d'adsorption et la cinétique d'adsorption du mélange des métaux lourds sur la chitine ont été étudié. Les résultats ont révélé la séquence d'efficacité de l'élimination suivante :  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ .

## Références chapitre II

- [1] Sancey B., 2011. Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets Industriels : Abbatement chimique et gain environnemental, université de Franche-Comté.
- [2] Crini G., Badot P.M., 2007. « Traitement et épuration des eaux usées polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique » ». Presses universitaires de Franche-Comté. Université de Franche Comté.
- [3] Crini G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbants in waste water treatment. *Progress in Polymer Science* 30,38-70.
- [4] Furuya F.G., Chang H.T., Miura Y., Naedl K. F., 1997. Non-Conventional Adsorbents for the Removal of Metal Compounds from Wastewaters.: Presses Universitaires de Franche- comté, chapitre2, P. 38-78.
- [5] Crini G., Badot P.M., (2010). « Sorption Processes and Pollution. Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters ». Ed. Presses universitaires de Franche-Comté.
- [6] Montagnaro F., Santoro L., 2010. Non-Conventional Adsorbents for the Removal of Metal Compounds from Wastewaters.: Presses Universitaires de Franche-comté, chapitre 11, P. 297-311.
- [7] Crini G., 2010. Waste water treatment by sorption. In : Sorption Process and Pollution, Ed : Presses Universitaires de Franche-comté, chapitre2, P. 39-79.
- [8] Crini G., 2006. Non-Conventional low-cost adsorbants for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 97, 1061-1085.
- [9] Gadd G. M., 2009. Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84, 13-28.
- [10] Oliveira L. S., Franca A.S., 2008. Low –cost Adsorbants from Agri-Food Wastes in : *Columbus Food Science and Technology*. Ed.: New Research. Columbus F, New York, USA, chapitre 3, 1- 39.
- [11] Aksu Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Biochemical Process* 40, 997-1026.
- [12] Allen S.J., Koumanova B., 2005. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy* 40, 174-192.
- [13] Guibal E, Vincent T. 2004. Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, Besançon, chapitre4, P. 138-186.

- [14] Wase D. A. J., Forster C., 1997. Biosorbents for Metal Ions. Ed.: Taylor and Francis, Londres, UK, 283p.
- [15] McKay G., (1996). Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA, 186 p.
- [16] Dabrowski A., 2001. Adsorption-from theory to practice. Advances Colloid and Interface science 93, 135-224.
- [17] Radovic L. R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., 2000. Chemistry and Physics of Carbon. Marcel Dekker, Ed., New York, USA, chapitre 27, p.227-405.
- [18] Cooney D.O., 1999. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA.
- [19] Ruthven D. M., 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Process. Ed.: Willey, New York, USA.
- [20] Crini G., Badot P.M., Guibal E., 2009. Chitine et Chitosane du Biopolymère à l'application Ed : Presses Universitaires de Franche Comté. 304 p.
- [21] Crini G, Badot PM. Prog Polym Sci 33 (2008) 399.
- [22] McKay G, (1996). Use of Adsorbants for the Removal of Polluants from Wastewaters. Ed: CRC Press, Boca Ratom, USA, 186 p.
- [23] Limousin G, 2007. Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, Besançon, chapitre3, P. 105 -135.
- [24] Strawn DG., Sparks DL. Sorption Kinetics of trace elements in soils and soil materials in: Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone. Selim HM, Iskandar KI, eds. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA (1999).
- [25] Sparks DL. Kinetics and mechanisms of soil chemical reactions, in Summer MF, Ed.: Handbook of Soil Science. CRC press, Boca-Raton, Florida, USA (2000).
- [26] Al Mardini F, Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux, effet compétiteur des matières organiques naturelles. Université de Poitiers, 2008.
- [27] Tien C. Adsorption calculations and modeling. Boston: Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering (1994).
- [28] Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthès V, Krimissa M. Appl Geochem 22 (2007) 249.

- [29] C. H. Giles, T. H. MacEwan, N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis Of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids.(1960).
- [30] Langmuir I. J Am Chem Soc 40 (1918) 1361.
- [31] Hamdaoui O., Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equation allowing determination of thermodynamic parameters Journal of Hazardous Materials 147 (2007) 381-394.
- [32] R. Sips, On the structure of a catalyst surface, J. Chem. Phys. 16 (1948) 490–495.
- [33] J. Tóth, Calculation of the BET-compatible surface area from any type I isotherms measured above the critical temperature, J. Colloid Interf. Sci. 225 (2000) 378–383.
- [34] W. Fritz, E.U. Schlunder, Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solution on activated carbon, Chem. Eng. Sci. 29 (1974) 1279–1282.
- [35] L. Jossens, J.M. Prausnitz, E.U. Fritz, A.L. Myers, Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions, Chem. Eng. Sci. 33 (1978) 1097–1106.
- [36] A V. Kiselev, Vapor adsorption in the formation of adsorbate molecule complexes on the surface, Lollid Zhur 20 (1958) 338-348.
- [37] Redlich O., Peterson C. Useful adsorption isotherm. J. Phys. Chem. 63, 1024, 1959.
- [38] Hall, K.R., Eagleton, I.C., Acrivos, Vermeulen, T., 1966. Pore-and solid-diffusion Kinetics in Fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. Ind. Eng. Chem. Fundamentals 5, 212-223.
- [39] Van Bemmelen JM. Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen 35 (1888) 69.
- [40] Freundlich H. Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany (1909).
- [41] Halsey G.D., 1952. The role of surface heterogeneity. Journal of Advanced synthesis and catalysis 4.259-269.
- [42] Temkin M.J., Pyzhev V., Recent modifications to Langmuir Isotherms, Acta Physiochim. USSR 12, 217–222, 1940.
- [43] Elovich S.Y., Larinov O.G. Theory of adsorption from solution of non-electrolytes on solidadsorbents (1) equation adsorption isotherm from solutions and the analysis of its simplest form (2) verification of the equation isotherm from solutions. Izv. Akad. Nauk. USSR, Otd. Khim Nauk., 2, 209-216,1962.

- [44] Hamdaoui O, Etude et Modélisation des Phénomènes d'Adsorption-Désorption, de Composés Organiques sur Charbon actif en Grain en l'Absence et en Presence d'Ultrasons, Edition Universitaire Européennes, 2010.
- [45] Brunauer, S.P., Emmett, H., Teller, E. (1938). *J. Am. Chem. Soc* 60, 309.
- [46] Redlich O., Peterson C. Useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* 63, 1024, 1959.
- [47] Hamdaoui O., Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with mores two parameters *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 401-411.
- [48] Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöester stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapskadeùiens Handlingar* 24, 1-39.
- [49] Ho, Y.S., Mckay, G., 1998a. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by Wood. *Trans.Institution Chem. Eng.* 76, 183-191.
- [50] Behnamfard, A., Salarirad, M.M., 2009. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon, *Journa of Hazardous Materials.* 170, 127-133.
- [51] Weber, W.J., Morris J., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanitary Eng.Division Proceedings Am. Soc. Civil Engineers* SA2, 31-59.
- [52] Mckay G., (1996). *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters.* Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA, 186 p.
- [53] Rodrigues-Reinoso F., 1997. Activated carbon: Structure, characterization, Preparation and application. In: introduction to carbon technologies. Ed: Universidad de Alicante. Alicante, Espagne, 60p.
- [54] Barczak M; Dabrowski A., 2010. Adsorption of phenolic compounds on activated carbons in: *Sorption Processes and Pollution.* Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, Chapitre 4, 113-127.
- [55] Pereira.M.F.R., örfão.J.M., Figueiredo.J.L, 2007, *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées.* Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 7, p 265-304.
- [56] Bhatnagar A., Sillanpaa M., 2010. Utilisation of agro-industrial and municipal waste as potential Adsorbents for water treatment- A review. *Chemical Engineering Journal* 157, 277- 295.
- [57] Otero M., Rozada F., Moran A., Calvo L. F., Garcia A. L., 2009. Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge-based sorbents: Competitive effects. *Desalination* 239, 46-57.
- [58] Hamdaoui O., 2006. Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick infixed bed columns: *Journal of Hazardous Materials B* 138 293–303.

- [59] Fiset J.F., Blais J.F., Ben Cheikh R., Tyagi R.D., 2000. Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. *Revue des sciences de l'Eau*. 13,325-349
- [60] Aksu Z., Tezer S., 2005. *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [61] Özcan A.S., Erdem B., Özcan A., 2004. *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [62] Kagi F., Ozmoheji S., (2004). *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [63] Ho Y.S., Chiang T.H., Hsueh Y.M., (2005). *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [64] McKay G, Blair H.S, Gardner J.R., (1983). *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [65] Guibal E., Touraud E., Roussy J., (2005). *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [66] Arami M., Limaee N.Y., Mahmoodi N.M., Tabrizi N.S., (2006). *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [67] Netpradit S., Thiravetyan P., (2003). *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [68] Waranusantigul P., Kruatrachue M., Upatham E.S., (2003). *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [69] Özacar M., Sengil I.A., (2005). *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [70] Magan B., Turan M., Celik M.S., (2004). *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [71] Montagnaro F., Santoro L., (2009). *Sorption Processes and Pollution, Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters*. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 11, p 296-312.
- [72] Oyanedal-Craver V.A., Fuller M., Smith J.A., (2007). *Sorption Processes and Pollution, Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters*. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 11, p 296-312.

- [73] Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I. M., (2006). Sorption Processes and Pollution, Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from waste-waters. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 11, p 296-312.
- [74] Iddou A., Ouali M., S., 2008. Waste-activated Sludge (WAS) as Cr (III) Sorbent biosolid from Wastewater effluent. *Colloid and Surface B: Biointerfaces* 66, 240-245.
- [75] Benguella B., Benaissa H., 2002. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: Kinetic and equilibrium studies. *Water Research* 36, 2463-2474.
- [76] Dursun A. Y., Seda Kalayci C.S., 2005. Equilibrium, Kinetic and thermodynamic Studies on The adsorption of phenol onto chitin. *Journal of Hazardous Materials* 124, 151-157.
- [77] Xiong C., 2010. Adsorption of cadmium (II) by chitin. *Journal of the chemical society of Pakistan* 32, 429-435.
- [78] Vijayaraghavan K., Winnie H. Y. N., Balasubramanian R., 2011. Biosorption characteristics of Crab shell particles for the removal of manganese (II) and Zinc (II) from aqueous Solutions. *Desalination* 266, 195-200.
- [79] Trimukhe K.D., Varma A.J., 2008. Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives. *Carbohydrate polymers* 71, 66-73.
- [80] Nacer Kocer N., Uslu G., Cuci Y., 2008. The adsorption of Zn (II) ions onto chitin: determination of equilibrium, Kinetic and thermodynamic Parameters. *Adsorption Sciences And Technology* 26,333-344.
- [81] Kousalya G.N., Rajiv Gandhi H., Meenakshi S., 2010b. Removal of Toxic Cr(VI) ions from Aqueous Solution using nano-hydroxyapatite-based chitin and chitosan hybrid composites. *Adsorption Science and Technology* 28, 49-64.
- [82] Akkaya G., I. Uzun I., Guzel F., 2007. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin. *Dyes and Pigments* 73, 168-177.
- [83] Li N., Mei Z., Ding S., 2010. 2,4-Dichlorophenol Sorption on Cyclodextrin Polymers. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic chemistry* 68, 123-129.
- [84] Iddou A., Hadj Youcef M., Aziz A., Ouali S.M., 2010. Biosorption removal of lead (II) ions from Aqueous solutions using *Cystseira Stricta* biomass: Study of the surface modification effect. *Journal of Saudi chemical society* 15, 83-88.
- [85] Aziz A, Elandaloussi E, Belkhafaoui B, Ouali M S, De Ménorval L C., 2009. Efficiency of succinylated-olive stone biosorbent on the removal of cadmium ions from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 73 (2009) 192-198.

- [86] Bouacherine B., Iddou A., Hentit H., Jumas J.C., Aziz A., Shishkin A., 2017. Bio-Waste Recovery for the Removal of Cr (VI) in Aqueous Solution: Case of the Green Alga *Ulva lactuca*. *Solid state phenomena* 267, 139-134.
- [87] Nouredine N., Benhammadi S., Kara F., Aguedal H., Iddou A., Juhna T., 2016. Purification of Contaminated Water with Chromium (VI) Using *Pseudomonas aeruginosa*. *Key Engineering Materials* 721, 143-148.
- [88] Khodja H., Iddou A., Aguedal H., Aziz A., Shishkin A., 2018. Bioremoval of Lead (II) and Cadmium (II) in Single and Multicomponent Systems Using *Penicillium* sp. *Key Engineering Materials* 762, 93-98.
- [89] Ouazani F.,
- [90] Benchekor H., Iddou A., Hentit H., Aziz A., Piccin J S., 2018. Multilayer Adsorption of Purple NR5 Industrial Dye by *Aristeus antennautus* Shell in Aqueous Solution. *Key Engineering Materials* 762, 109-114.
- [91] Iddou A., Ouali M S., (2006). Étude de l'élimination de Cr (VI) par une boue biologique après épandage. *Water quality research journal of Canada* 40, 184-190.
- [92] Ait Mahamed H., Aguedal H., Hentit H., Iddou A., Mekhissi K., Aziz A., Jumas J C., Shishkin A., 2017. Characterization and Recycling of a Low-Coast Derivative Iron Hydroxide Adsorbent. *Solid state phenomena* 267, 132—138.
- [93] Zhou. Y, Ge. L, Fan. N, Adsorption of Congo red from aqueous solution onto shrimp shell powder, *Adsorption Science & Technology*, (2018) 0(0) 1-21.
- [94] J. S. Piccin, M. Guterres, N. P. G. Salau, G. L. Dotto, Mass transfer models for the adsorption of Acid Red 357 and Acid Black 210 by tannery solid wastes, *Adsorption Science & Technology* (2017), vol. 35(3-4) 300-316.
- [95] S. Gopi, A. Pius, S. Thomas, Enhanced adsorption of crystal violet by synthesized and characterized chitin nano whiskers from shrimp shell, *Journal of Water Process Engineering*, (2016), 182 238-246
- [96] N. P. Raval, P. U. Shah, D.G. Ladha, P.M. Wadhwani, N.K. Shah, Comparative study of chitin and chitosan beads for the adsorption of hazardous anionic azo dye Congo Red from wastewater, *Desalination and Water Treatment*, (2015) 1-16.
- [97] D. S. P. Franco, J. S. Piccin, E. C. Lima, G. L. Dotto, Interpretations about methylene blue adsorption by surface modified chitin using the statistical physics treatment, Springer Science.
- [98] E. Daneshvar, M. S. Sohrabi, M. Kousha, A. Bhatnagar, B. Aliakbarian, A. Converti, A. C. Norrstrom, Shrimp shell as an efficient bioadsorbent for Acid Blue 25 dye removal from aqueous solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2014.

- [99] G. L. Dotto, M. L. G. Vieira, L. A. A. Pinto, Kinetic and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan, *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2012), 51, 6862-6868.
- [100] H. Tang, W. Zhou, L. Zhang, Adsorption isotherm and Kinetics studies of Malachite green on Chitin hydrogels, *Journal of Hazardous Materials*, (2012), 209-210, 218-225.
- [101] G. Akkaya, I. Uzun, F. Guzel, Adsorption of some highly toxic dyestuff from aqueous solution by chitin and its synthesized derivatives, (2009), 249 1115-1123.
- [102] N. N. Kocer, G. Uslu, Y. Cuci, The adsorption of  $Zn^{2+}$  ions onto chitin: Determination of equilibrium, Kinetic and thermodynamic parameters, *Adsorption Science & Technology* (2008), 26 No. 5.
- [103] G. Annadurai, J. F. Lee, Equilibrium studies on adsorption of acid dye into chitin, *Environment Chemical Lett* (2008) 6: 77-81.
- [104] U. Flipkowska, Adsorption and desorption of reactive dyes onto chitin and chitosan flakes and beads, *Science & Technology* (2006), vol. 24 N° 9.
- [105] G. Akkaya, I. Uzun, F. Guzel, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin, *Dyes and Pigments* (2007), 73 168-177.
- [106] R. Dolphen, N. Sakkayawong, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, Adsorption of reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin. *Journal of Hazardous Materials* (2007), 145 250-255.
- [107] A. G. S. Prado, J. D. Torres, E. A. Faria, S. C. L. Dias, Comparative adsorption studies of Indigo Carmine dye on chitin and chitosan, *Journal of Colloid and Interface Science* (2004), 277 43-47.
- [108] G. Annadurai, M. Chellapandian, M. R. V. Krishnan, Adsorption of reactive dye on chitin, *Environmental Monitoring and Assessment* (1999), 59: 111-119.
- [109] E. Longhinotti, F. Pozza, L. Furlan, Maria. Nazaré. M. Sancher, M. Klug, M. C. M. Laranjeira, V. T. Fàvere, Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin, (1998) Vol 9 N° 5, 435-440.
- [110] J. J. Lenhart, L. A. Figueroa, B. D. Honeyman, D. Kaneko, Modeling the adsorption of U(VI) onto animal chitin using coupled mass transfer and surface complexation, (1997), 120 243-254.
- [111] R. S. Juang, R. L. Tseng, F. C. Wu, S. J. Lin, Use of chitin and chitosan in lobster shell wastes for color removal from aqueous solution, *Journal of Environmental Science and Health*, (1996) A31(2), 325-338.
- [112] G. McKAY, Mass transport processes for the adsorption of Dyestuffs onto chitin, (1987), 21 41-51.

[113] G. MCKAY, H. S. Blair, J. G. Gardner, Two-Resistance mass transfert model for the adsorption of various dyestuffs onto chitin, (1985), 30 4325-4335.

[114] B. Benguella, H. Benaissa, Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin, (2002), 201 143-150.

## ***CHAPITRE III***

### **MATERIELS ET METHODES**

## CHAPITRE III

### MATERIELS ET METHODES

Nous décrivons dans ce chapitre les matériaux naturels utilisés dans des procédés statiques d'adsorption dits en batch pour traiter des solutions aqueuses polluées. Un bref aperçu sur la caractérisation et les différentes étapes du Protocole de modification des matériaux sont présentés.

#### III.1. DEFINITION DES MATERIAUX

Les matériaux utilisés dans cette étude sont les carapaces de crustacés riche en chitine. Il s'agit des exosquelettes de la crevette (*Aristeus antennautus*) et du homard (*Homarus vulgaris*).



*Aristeus antennautus*    *Homarus vulgaris*

**Figure III.1** Photos des carapaces de la crevette et du homard

Ce choix repose sur le fort pouvoir adsorbant de la chitine, qui lui permet d'éliminer des effluents industriels, les métaux lourds, les molécules aromatiques et phénoliques ainsi que les colorants [1,2]. La chitine, qui existe dans les carapaces des crustacés, est présente sous forme de muco-polysaccharides intimement associés au calcaire de la coquille (30 à 50 % de carbonate de calcium) ; liés par des liaisons covalentes aux protéines (20 à 40 %) et aux pigments tels que caroténoïdes et astaxanthine et aux lipides[3]. Selon les études qui ont été faites par Tolaimate et al [4], le pourcentage de chitine dans la carapace du Homard est évalué à 17% et celle de la crevette à 22%.

### ***III.2. PREPARATION DES MATERIAUX***

- a) **Collecte** : Les carapaces du homard et de la crevette utilisées dans cette étude ont été collectées à partir des déchets de cuisines.
- b) **Lavage** : Les matériaux ont été lavés avec de l'eau du robinet à plusieurs reprises afin d'éliminer la chair, le gras et les salissures.
- c) **Séchage** : En premier, les matériaux ont été séchés à l'air libre, puis ils ont été mis dans l'étuve à une température de 40°C pendant deux jours.
- d) **Broyage et tamisage** : Afin d'avoir des matériaux homogènes avec une granulométrie uniforme ; les carapaces séchées ont été broyées puis tamisées jusqu'à une granulométrie de 500 µm.

Les produits obtenus ont été conditionnés dans des flacons étanches jusqu'à utilisation. Et ont été nommés :

- Carapace brute de crevette : ShR
- Carapace brute du homard : HR

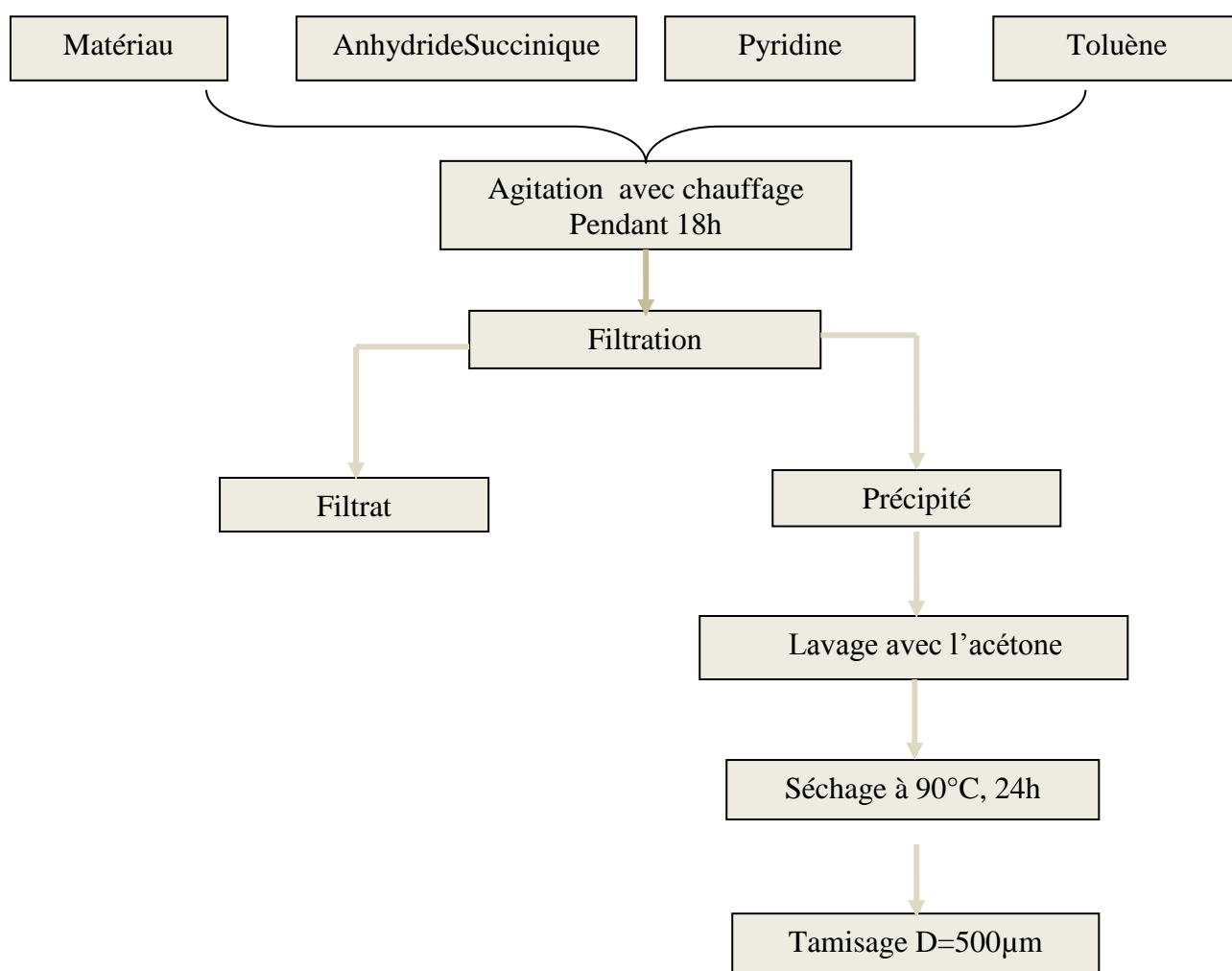
### ***III.3. TRAITEMENT CHIMIQUE***

Son but est d'augmenter la densité des sites de fixation. Cette méthode consiste à utiliser l'anhydride succinique et l'acide phosphorique.

#### ***III.3.1. Protocole Expérimental***

Le processus consiste à utiliser un mélange de 20g de matériau du homard brut (HR), de 300 ml de Toluène, de 150ml de pyridine utilisée comme catalyseur et de 60g d'anhydride succinique. Le mélange réactionnel est mis sous agitation pendant 18h avec chauffage et reflux. Après filtration, le matériau obtenu est neutralisé par un rinçage avec l'acétone pour éliminer l'excès de l'anhydride succinique. Après séchage à l'air libre, le matériau est mis dans l'étuve à température d'environ 90°C pendant 24h.

La perte de masse a été évaluée de 6,4%. Le produit obtenu a été conditionné dans un flacon étanche jusqu'à utilisation et a été dénommé HM.



**Figure III.2.** Organigramme récapitulatif du mode de traitement chimique de HR

### III.4. CARACTERISATION DES MATERIAUX

#### III.4.1. ANALYSE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

Les spectres FTIR sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Nicolet360 dans la gamme 500 à 4000 $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles d'une dispersion des matériaux dans du KBr.

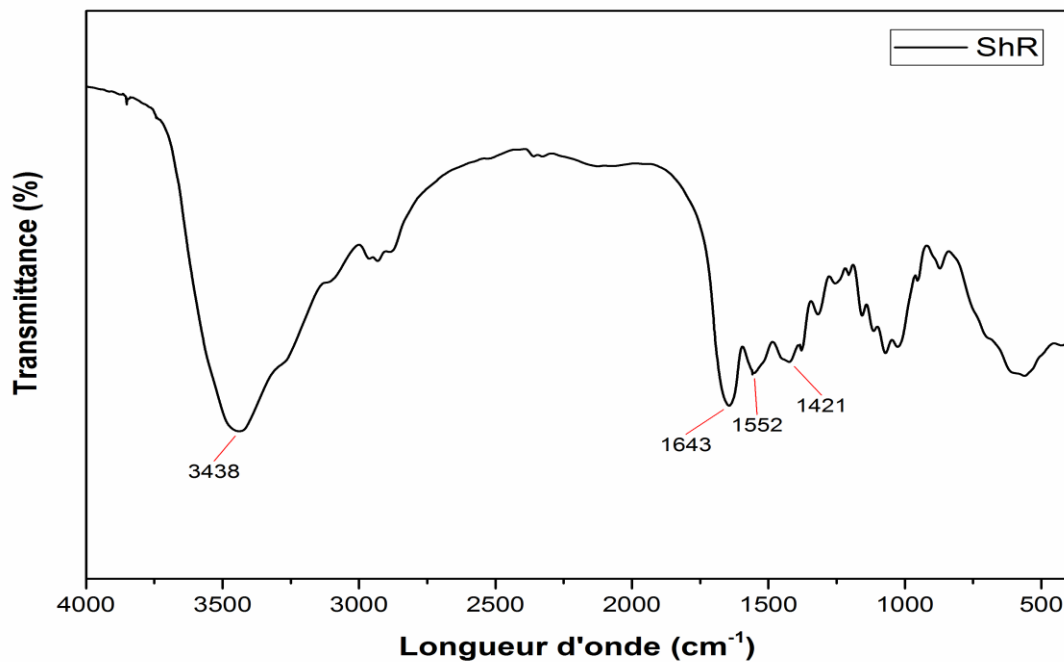
Les trois spectres obtenus sont caractérisés par trois importantes bandes d'amide.

Les deux bandes à 1646 et 1643  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au groupe amide I qui sont assignés aux vibrations d'élongation des groupes C=O [5], sachant que les groupes C=O correspondent aux carbonates de calcium. La bande à 1552  $\text{cm}^{-1}$  correspond au groupe amide II qui est assignée aux vibrations de l'élongation des groupes N-H [5] et la bande à 1309  $\text{cm}^{-1}$  correspond au groupe amide III qui est assignée aux vibrations de l'élongation des groupes C-H [5].

Les trois spectres montrent une large et intense bande à 3438 et 3446  $\text{cm}^{-1}$ , ces deux bandes sont assignées aux groupes amino et aux groupes hydroxyles. [6]

La présence des deux bandes faibles à (1421, 1423)  $\text{cm}^{-1}$  et au pic à 872  $\text{cm}^{-1}$  au niveau des deux spectres FTIR correspondant à ShR et à HM respectivement indiquent la présence des calcites [7], par contre au niveau du spectre FTIR correspondant au matériau HR montre la présence de la bande intense à 1423  $\text{cm}^{-1}$  celle-ci est assignée aux alcanes [FTIR].

Par ailleurs, l'analyse du spectre FTIR du matériau modifié HM montre l'apparition de la faible bande à 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Ce ci indique une estérification qui s'est produite au niveau du matériau HR. Les deux bandes qui apparaissent à 1164  $\text{cm}^{-1}$  et à 1024  $\text{cm}^{-1}$  confirment la présence des deux fonctions C-C-OH et C-O respectivement. Ce ci met en évidence sans équivoque l'efficacité de l'estérification [8].



**Figure III.3.** Spectre FTIR du matériau ShR.

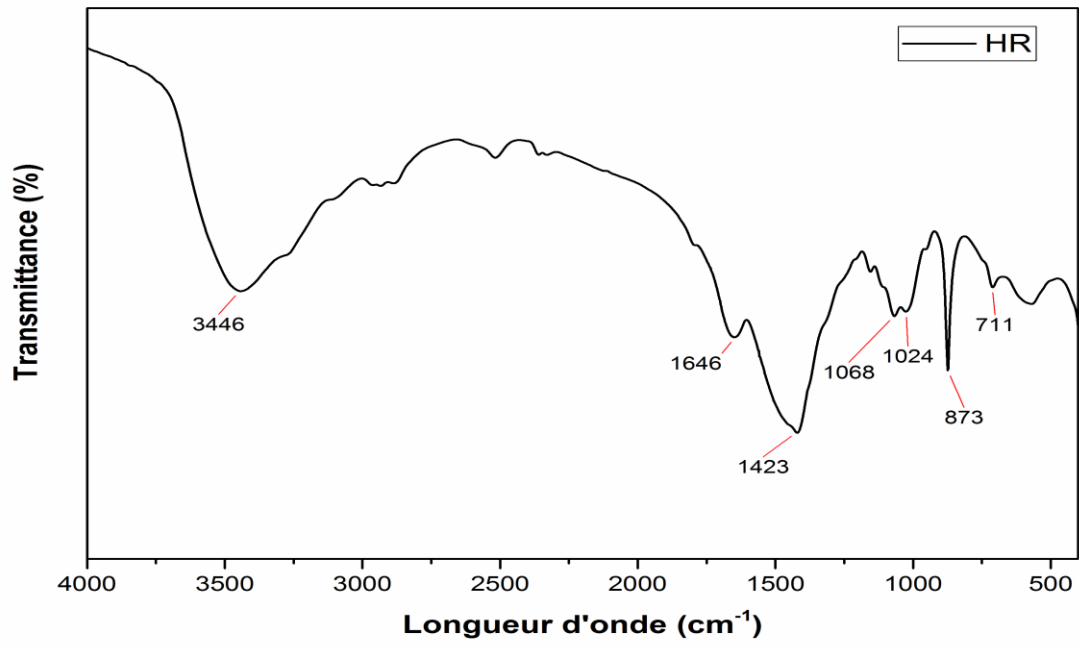


Figure III.4. Spectre FTIR du matériau HR.

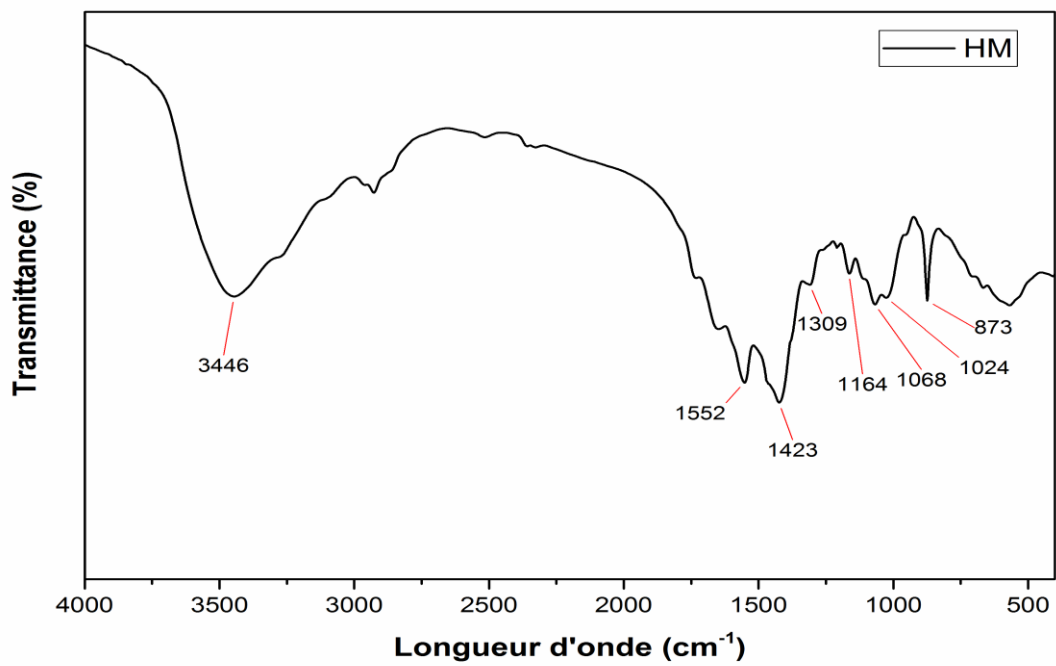


Figure III.5. Spectre FTIR du matériau HM.

### **III.5. ADSORBATS**

Les polluants utilisés comme adsorbats dans notre étude sont :

- Un colorant le violet NR5 offert par l'entreprise nationale des textiles. SOITEX de Tlemcen (ouest de l'Algérie). C'est un colorant très utilisé au niveau de cette entreprise et risque de se retrouver dans les eaux des rejets de ce complexe. Par ailleurs, sa formule chimique reste inconnue. Le violet NR5 est un colorant industriel d'une longueur d'onde caractéristique à 470 nm. Les solutions du colorant le violet NR5 sont préparées avec de l'eau distillée à une concentration de 1 g/l. les solutions filles de différentes concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère.
- Un métal lourd toxique, le cadmium, qui est un polluant dangereux d'où sa présence dans l'environnement engendre la destruction des écosystèmes et pose un risque pour la santé humaine. Le Cd (II) est présent dans les rejets industriels et peut être accumulé dans le sol à travers les engrais [10].

### **III.6. MÉTHODE ANALYTIQUE**

Du fait de sa couleur apparente, Le colorant violet NR5 présente la propriété d'absorber sélectivement certaines radiations du spectre de la lumière blanche. Cette propriété est utilisée pour mesurer la concentration en colorant dans l'eau. Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable.

Le violet NR5 est dosé par spectrophotométrie d'absorption en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible type HACH-DR4000. La résolution de la longueur d'onde et la largeur de la bande sont de 1nm et 0,5 nm respectivement. Des cuves en verre de 1cm de trajet optique ont été employées.

Nous avons réalisé le spectre d'absorption du colorant en solution aqueuse pour déterminer la longueur d'onde optimale afin d'effectuer le dosage et suivre l'évolution de la concentration au cours de l'adsorption. Il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle la substance présente un maximum d'adsorption. La longueur d'onde utilisée pour le dosage du violet NR5 est de 470nm.

La courbe d'étalonnage donnant la variation de la concentration du colorant en fonction de l'absorbance a été déterminée pour des concentrations allant de 1 à 10 mg/l. pour les concentrations supérieures, des dilutions appropriées ont été faites pour déterminer la concentration du colorant au cours de la sorption.

### **III.7. CINÉTIQUE D'ADSORPTION**

L'élimination du colorant violet NR5 sur les différents matériaux : ShR, HR et HM, a été effectuée en système batch. Pour l'étude cinétique, les essais ont été effectués en mettant sous agitation 1l de colorant NR5 à 25mg/l avec différentes masses de matériaux (1g et 2g). Des aliquotes de 3mL ont été prélevés à des intervalles de temps fixes afin de mesurer la diminution de la concentration du polluant en solution au cours du temps. Le volume prélevé reste négligeable devant le volume total du réacteur de 1 litre. La température est maintenue constante et égale à la température ambiante. Les concentrations résiduelles du colorant ont été déterminées par spectrophotométrie à 470nm.

En résumé, les conditions opératoires sont les suivantes :

**Tableau III.1.** Les conditions opératoires.

<b>Volume (L)</b>	<b>Masse (g)</b>	<b>Concentration (mg/L)</b>	<b>PH</b>	<b>Température (°C)</b>
1	1 et 2	25	5,5-6	26

### **III.8. ISOTHERMES D'ADSORPTION**

Toutes les déterminations des équilibres isothermes d'adsorption ont été réalisées en réacteurs discontinus à température ambiante (26°C). Des suspensions contenant 0,05g de matériau et 50mL de solution de colorant à différentes concentrations ont été mises en agitations pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Cette durée a été déterminée par une étude préalable des cinétiques d'adsorption. Les solutions sont préparées avec de l'eau distillée. La vitesse d'agitation est de 150 tr/min jusqu'à l'équilibre afin de s'affranchir des phénomènes de diffusion dans la solution. Les analyses permettent de déterminer la concentration résiduelle du soluté en solution. La quantité adsorbée est calculée à partir de la concentration résiduelle en solution. Les conditions opératoires sont les suivantes :

**Tableau III.2.** Les conditions opératoires.

<b>Volume (mL)</b>	<b>Masse (g)</b>	<b>Vitesse d'agitation (tr/min)</b>	<b>PH</b>	<b>Température (°C)</b>
50	0,05	350	5,5-6	26

La classification de Giles et al (1960) a été adoptée pour évaluer l'allure des résultats expérimentaux, les isothermes d'adsorption obtenue ont été représentées par le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Plusieurs modèles cinétiques et d'isotherme d'adsorption ont été proposés pour représenter les résultats expérimentaux obtenus. Les paramètres de ces modèles ont été déterminés à partir de la forme non-linéaire en utilisant les fonctions du Solver d'Excel (Microsoft), en minimisant la fonction objective de la somme des carrés [9].

***Références du chapitre III***

- [1] Pereira MFR, Orfao JM, Figueiredo JL. Les charbons actifs dans le traitement des eaux dans : Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées. Ouvrage coordonné par Crini G et Badot PM, et édité par les Presses Universitaires de Franche- Comté. Chapitre 7 (2007) 265.
- [2] Crini G., 2006. Non-Conventional low-cost adsorbants for dye removal : A review. *Bioresource Technology* 97, 1061-1085.
- [3] Crini G., Badot P.M., Guibal E., 2009. Chitine et Chitosane du Biopolymère à l'application Ed : Presses Universitaires de Franche Comté. 304 p.
- [4] Tolaimate A, Desbrieres J, Rhazi M, Alagui A. Chitine et Chitosane du Biopolymère à L'application Ed : Presses Universitaires de Franche Comté. Cahapitre 2 p.55-63.
- [5] Jaafarzadeh N, Menglizadeh N, Takdastann A, Heidari-Farsani M, Niknam N., Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using chitin extraction from crustaceous shell. *J Adv Environ Health* 2014 2(2): 110-9.
- [6] Kousha M, Tavakali S, Daneshvar E, et al. (2015) Central composite design optimization of Acid Blue 25 dye biosorption using shrimp shell biomass. *Journal of Molecular Liquids* 207: 266-273.
- [7] Loftus E, Rogers K and Lee-Thorp J (2015) A simple method to establish carbonate: aragonite ratios in archaeological mollusc shells. *Journal of quaternary science* 30 (8): 731-735.
- [8] Aziz A, El andaloussi E, Belhafaoui B, Ouali M S, De Ménorval L C., Efficiency so succinylated-olive stone biosorbent on the removal of cadmium ions from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 73 (2009) 192-198.
- [9] J.S. Piccin, G.L. Dotto and L.A.A. Pinto. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red N° 40 binding by chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 2 (2011) 295-304.
- [10] A. Sari, M. Tuzen., *Journal of Hazardous Mterials* 164, (2009), 1004-1011.

## *CHAPITRE IV*

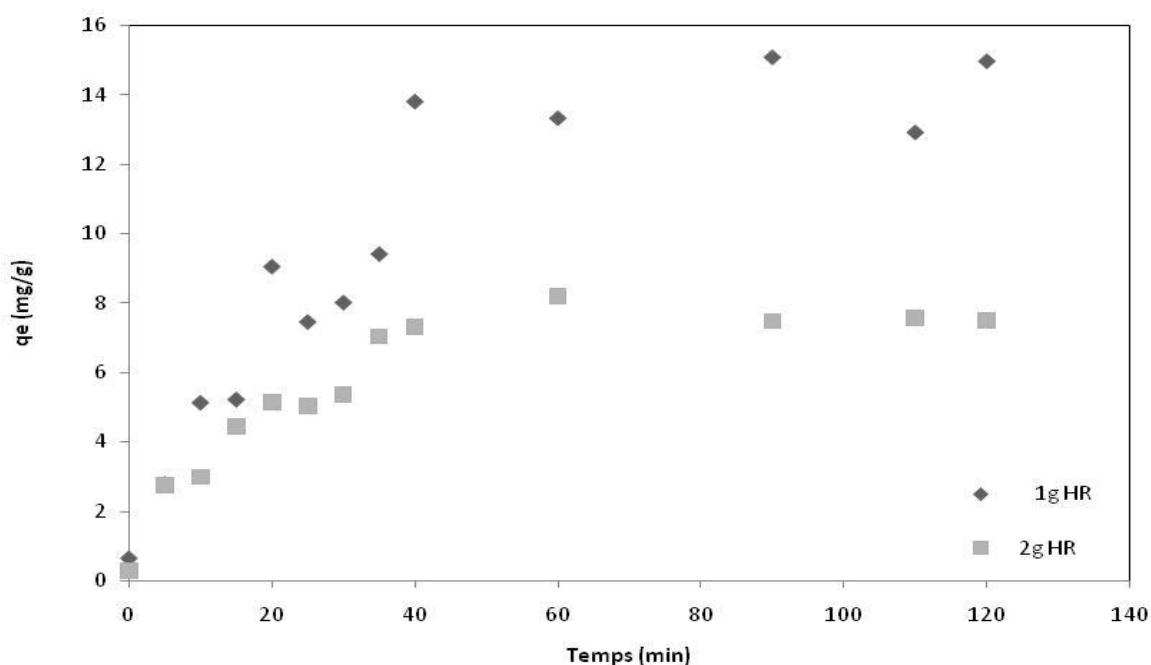
### **ÉLIMINATION DU COLORANT LE VIOLET NR5**

### **PAR LES MATERIAUX BRUTS**

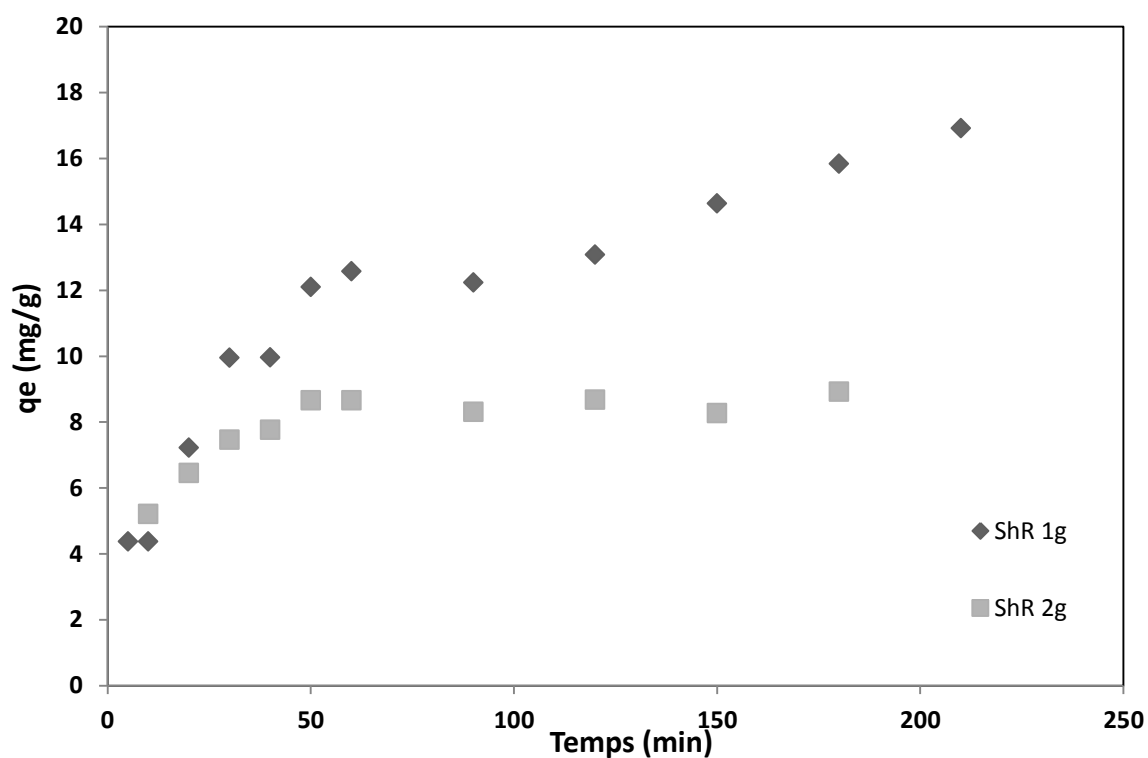
**CHAPITRE IV****ÉLIMINATION DU COLORANT LE VIOLET NR5****PAR LES MATERIAUX BRUTS*****IV.1. ÉTUDE CINÉTIQUE***

L'étude de la cinétique représente la variation de la concentration du colorant à l'équilibre en fonction du temps. L'étude a été effectuée à deux différents rapports solide/solution de 1g/l et 2g/l.

D'après les figures (IV.1) et (IV.2), les quantités adsorbées du colorant NR5 sont plus élevées pour un rapport 1 g/L que 2 g/L. Des travaux similaires dans la littérature ont révélé les mêmes observations [1]. Cela est attribué au bon rapprochement et au bon contact entre adsorbat-adsorbant qui est due à la bonne dispersion de l'adsorbant dans le cas du rapport 1 g/L contrairement au chevauchement et à l'agrégation des particules entraînant une diminution de la surface totale du sorbant et un accroissement de la longueur du trajet de la diffusion dans le cas du rapport 2 g/L.



**Figure IV.1.** Cinétique d'adsorption du colorant violet NR5 sur HR pour 1g et 2g de matériau



**Figure. IV.2.** Cinétique d'adsorption du colorant violet NR5 sur ShR pour 1g et 2g de matériau

D'après la figure IV.3, l'évolution de la cinétique d'adsorption du violet NR5 sur les matériaux étudiés HR et ShR pour 1g de matériau, montre que les capacités d'adsorption des matériaux HR et ShR suivent la même forme presque chevauchée jusqu'à 50min. Au-delà de 50 min, les capacités d'adsorption du matériau HR continuent à augmenter jusqu'à 90min ; au-delà, elles restent constantes. En revanche, à partir de 50 min la capacité d'adsorption de ShR atteint le palier jusqu'à 90 min, puis recommence à croître.

La figure IV.4, montre que les cinétiques d'adsorption du violet NR5 obtenues par les deux matériaux étudiés en utilisant 2g, les quantités d'adsorption augmentent au cours des soixante premières minutes ; au-delà des soixante minutes, la cinétique d'adsorption ralentit et atteint l'état d'équilibre. Ceci indique que la cinétique d'adsorption est rapide et instantanée.

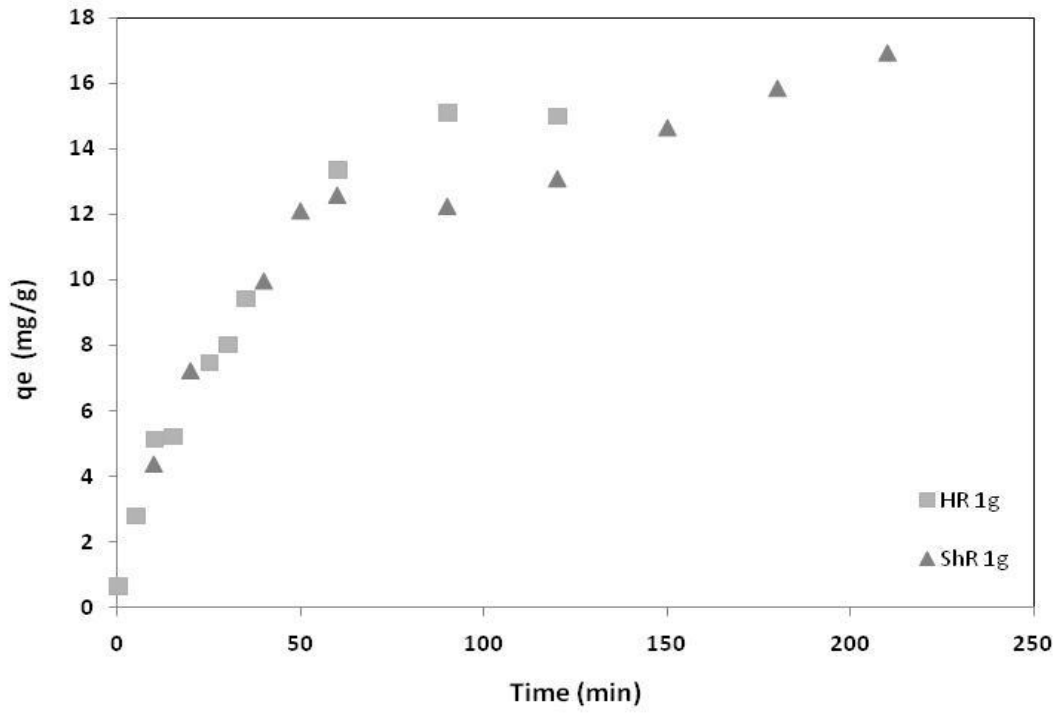


Figure IV.3. Cinétique d'adsorption du colorant violet NR5 sur HR et ShR pour 1g de matériau

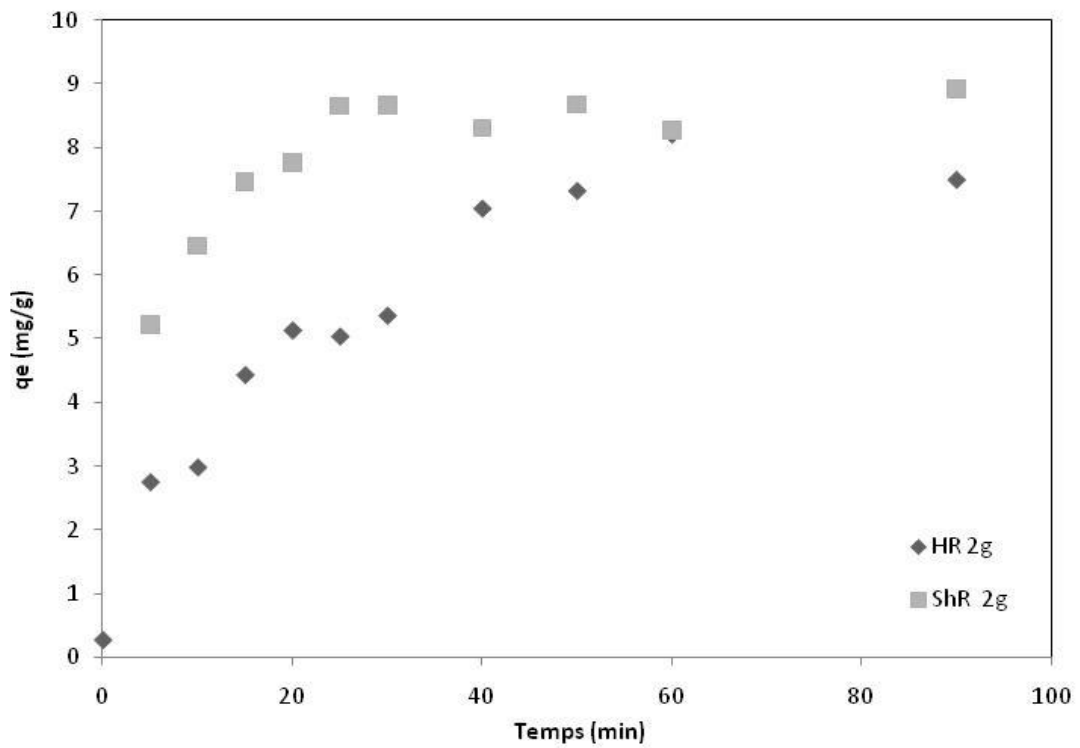


Figure IV.4. Cinétique d'adsorption du violet NR5 sur HR et ShR pour 2g de matériau

#### IV.1.1 MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Plusieurs modèles sont appliqués pour la modélisation de la cinétique d'adsorption du violet NR5 sur HR et ShR.

$$q_t = q_1(1 - \exp(1 - k_1 t)) \quad (2) \quad \text{Pseudo premier ordre} \quad [2]$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (3) \quad \text{Pseudo second ordre} \quad [3]$$

$$q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \ln(t) \quad (4) \quad \text{Elovich} \quad [4]$$

$$q_t = K_t t^{0,5} + C \quad (5) \quad \text{Weber et Morris} \quad [5]$$

Le tableau ci-dessous regroupe les paramètres cinétiques obtenus après application des modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre et Elovich, correspondant à la cinétique d'adsorption utilisant HR.

**Tableau IV.1.** Modélisation de la cinétique d'adsorption du violet NR5 à différents dosages (1g et 2g de HR).

	1g	2g
<b>Pseudo premier ordre</b>		
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,035	0,051
$q_1$ (mg/g) 14,8		7,75
$R^2$	0,973	0,983
<b>Pseudo second ordre</b>		
$k_2 \times 10^3$ (g.mg <sup>-1</sup> .min)	0,0011	47,56
$q_2$ (mg/g) 21,128		9,175
$R^2$	0,990	0,983
<b>Elovich</b>		
$\alpha$ (g.mg <sup>-1</sup> )	2,551	
$\beta$ (mg.g <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	2,654	1,74
$R^2$	0,802	1,86
		0,95
$q_\infty$ (mg/g) 24,84		12,46

## DISCUSSION

Les résultats expérimentaux correspondant à 1g de matériau répondent favorablement au modèle du pseudo second ordre avec un coefficient de corrélation  $R^2 > 0,99$ , par rapport aux deux autres modèles le pseudo premier ordre ainsi qu'Elovich. La capacité d'adsorption expérimentale ( $q_{\infty} = 24,84$  mg/g) est très proche de la capacité d'adsorption calculée par la modélisation du pseudo second ordre ( $q_2 = 21,128$  mg/g).

Pour 2g de matériau, les coefficients de corrélation  $R^2$  correspondant aux deux modèles mathématiques, le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre sont supérieurs à 0,98. Cependant, la capacité d'adsorption obtenue par le modèle du pseudo second ordre ( $q_2 = 9,175$  mg/g) est proche de la capacité d'adsorption expérimentale ( $q_{\infty} = 12,46$  mg/g).

Le tableau ci-dessous regroupe les paramètres cinétiques obtenus après application des modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre et Elovich, correspondant à la cinétique d'adsorption utilisant ShR.

**Tableau IV.2** Modélisation de la cinétique d'adsorption du violet NR5 à différents dosages (1g et 2g de ShR).

	1g	2g
<b>Pseudo premier ordre</b>		
$k_1(\text{min}^{-1})$	0,032	0,079
$q_1$ (mg/g)	14,88	8,52
$R^2$	0,98	0,993
<b>Pseudo second ordre</b>		
$k_2 \times 10^3(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min})$	0,0025	0,014
$q_2$ (mg/g)	16,70	10,947
$R^2$	0,985	0,994
<b>Elovich</b>		
$\alpha$ (g.mg <sup>-1</sup> )	0,15	16,13
$\beta$ (mg.g <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	3,42	1,13
$R^2$	0,985	0,993
$q_{\infty}$ (mg/g)	19,75	14,96

D'après le tableau IV.2, et pour 1g de matériau ShR, les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus par l'application des modèles pseudo premier ordre, pseudo second ordre et Elovich sont satisfaisants ( $R^2 > 0,98$ ). Les capacités d'adsorption calculées  $q_2$  et  $q_1$  sont proches de la capacité d'adsorption expérimentale ( $q_{\infty} = 19,75$  mg/g). Par ailleurs, les résultats expérimentaux correspondant à 2g de matériau ShR répondent favorablement aux trois modèles mathématiques appliqués, le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre et Elovich. Avec des coefficients de corrélations  $R^2 > 0,99$ . En outre, Les capacités d'adsorption calculées  $q_2$  et  $q_1$  sont proches de la capacité d'adsorption expérimentale ( $q_{\infty} = 14,96$  mg/g).

#### IV.1.2 MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION PAR LA DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE

L'application du modèle de Weber et Morris sur la cinétique d'adsorption du violet NR5 sur les adsorbants HR et ShR est illustrée sur les figures (IV.5 et IV.6).

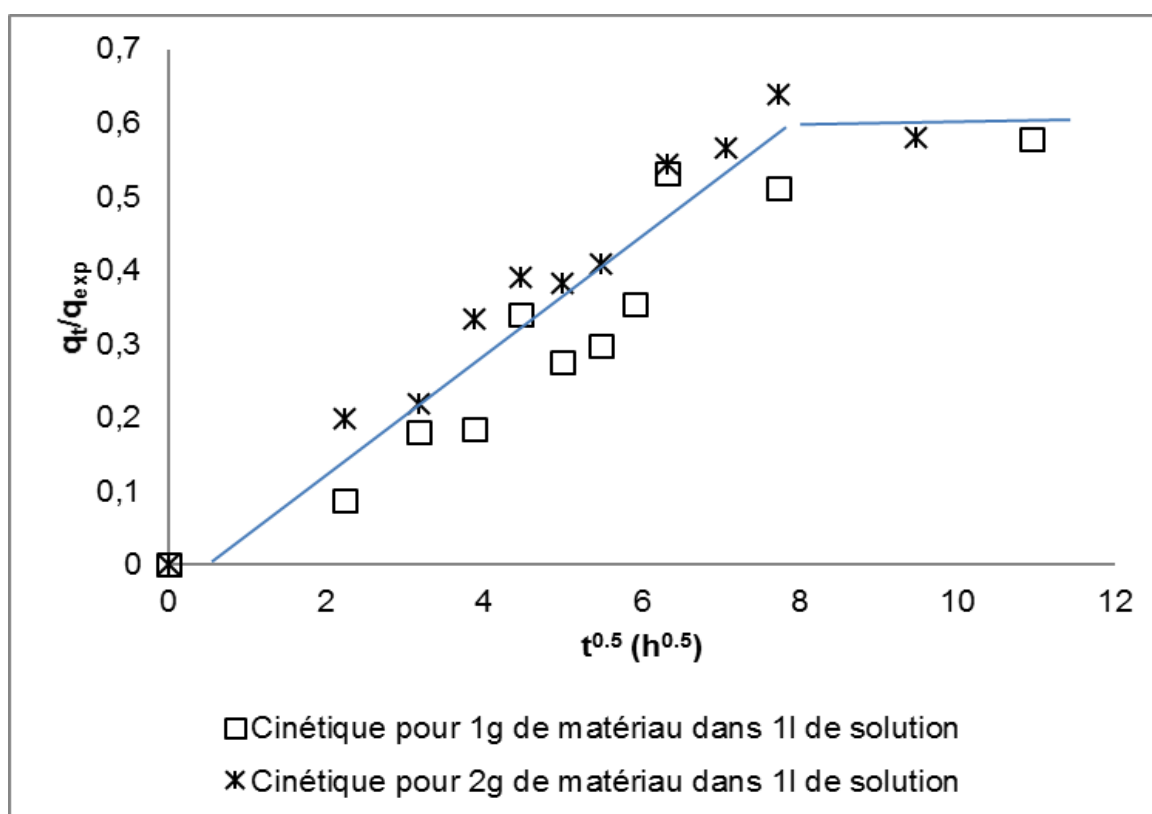


Figure. IV.5. Diffusion intraparticulaire de la cinétique d'adsorption du violet NR5 sur HR.

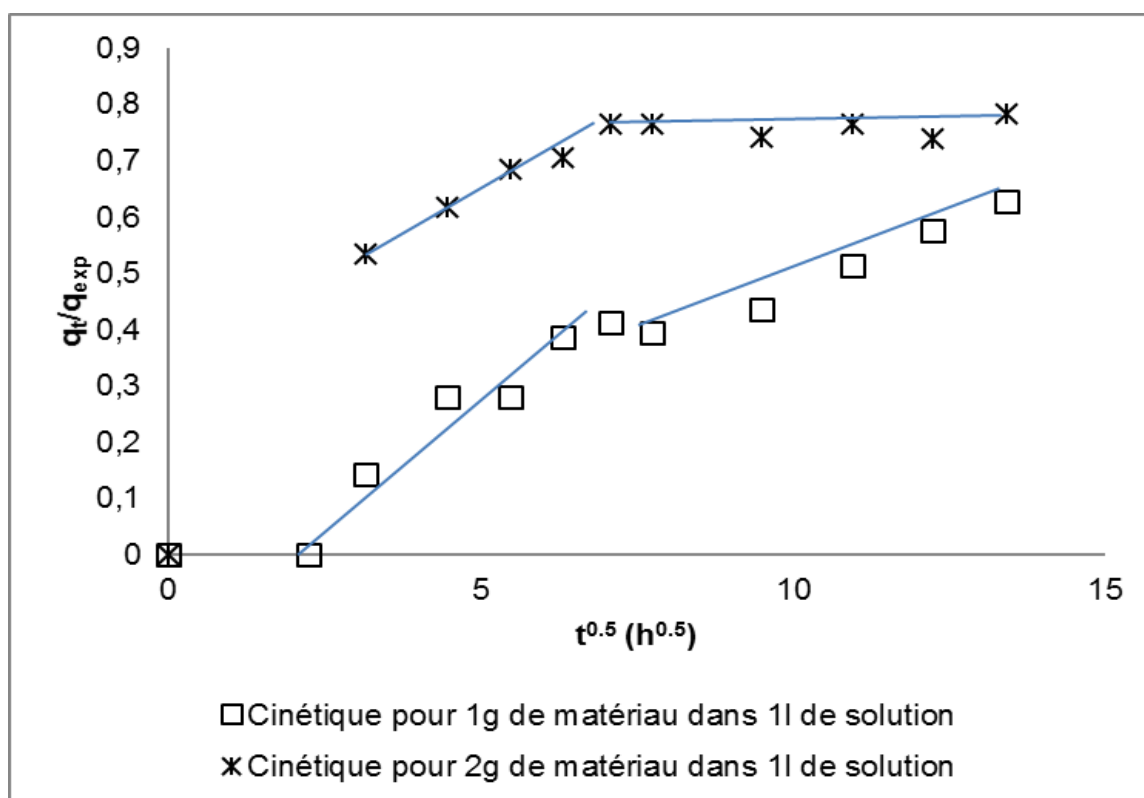


Figure. IV.6. Diffusion intra-articulaire de la cinétique d'adsorption du violet NR5 sur ShR.

## DISCUSSION

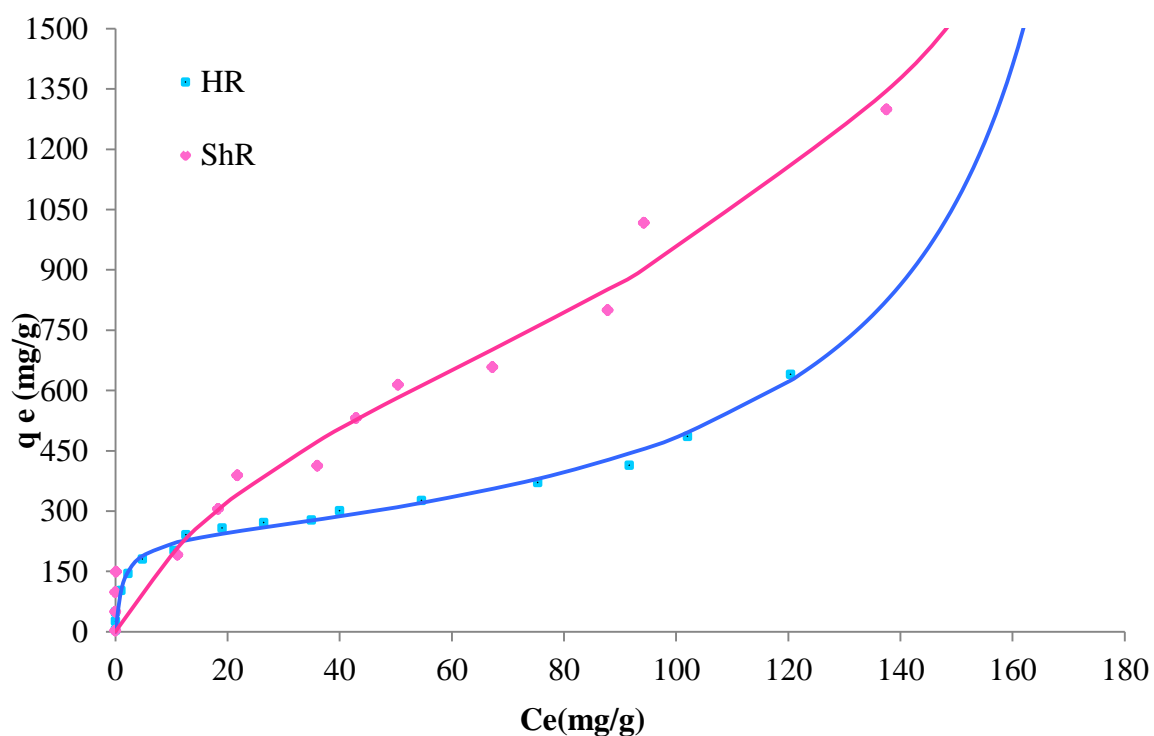
La figure IV.5 présente une double linéarité pour les deux cas étudiés. Ce qui indique deux mécanismes intervenant dans le processus (le transfert de masse par la diffusion du film et le transfert de masse par la diffusion intraparticulaire). La capacité d'adsorption ( $q_t/q_e$ ) du matériau HR pour (1g et 2g) est inférieure de 60% (<60% de la saturation de l'adsorbant). Cela démontre que la diffusion extraparticulaire (la diffusion du film) est le mécanisme dominant du processus de transfert de masse entre la solution et l'adsorbant. Après que la saturation de l'adsorbant atteint les 60% ( $q_t/q_{exp} > 0,6$ ), la diffusion intraparticulaire devient le mécanisme dominant du processus de l'adsorption.

Cependant, l'application du modèle de Weber et Morris dans le cas de la cinétique d'adsorption par le matériau ShR, la figure IV.6 montre que le processus de transfert de masse se produit avec différentes capacités d'adsorption.

Concernant le dosage avec 1g/L, la diffusion intraparticulaire est dominante quand la saturation de l'adsorbant atteint les 40%. Par ailleurs, il s'avère que l'application du modèle de weber et Morris avec un dosage de 2g/L, qu'après 75% de saturation de l'adsorbant, la diffusion du film (extraparticulaire) est la dominante. Cela est dû à la densité importante des sites captifs qui se trouvent à la surface du matériau. Par conséquent, le matériau ShR possède plus de sites captifs au niveau de la surface par rapport au matériau HR.

#### IV.2. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du colorant le violet NR5 étudié sur les matériaux à l'état brut HR et ShR sont représentées sur la figure IV.7. Les résultats obtenus montrent que le colorant est mieux adsorbé par la carapace de la crevette (ShR) que par la carapace du homard (HR).



**Figure.IV.7** Isotherme d'adsorption du violet NR5 sur les matériaux HR et ShR par le modèle de BET.

Ces isothermes sont de la forme H3 pour HR et de type L3a pour ShR, selon la classification de Giles [6]. L'isotherme d'adsorption de type H3 a une grande affinité envers les faibles concentrations et lorsque la concentration du soluté augmente, l'adsorption se produit plus facilement. Cela est dû à l'effet synergique des molécules

adsorbées qui facilitent l'adsorption des molécules supplémentaires, ce type d'adsorption est la résultante des interactions attractives entre adsorbat-adsorbat [7]. L'isotherme d'adsorption type L3a est un système qui se réalise avec une grande polarité du soluté et du substrat et aussi avec la non polarité du solvant [1].

#### IV.2.1. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION PAR LE MODELE BET

Les isothermes d'adsorption obtenues de type H3 et de type L3a, ont été représentées par le modèle de BET. Le modèle de BET est présenté par l'équation (1) qui est une extension de la théorie de Langmuir pour l'adsorption de la monocouche à l'adsorption de la multicouche, lorsque l'interaction entre adsorbat-adsorbat augmente et la formation de la multicouche se produit cela est attribué à une adsorption secondaire qui se manifeste sur un site convenu [8], [9], [10] ; à l'équilibre nous arrivons à :

$$q_e = \frac{q_{BET}k_1C_e}{(1-k_2C_e)(1-k_2C_e+k_1C_e)} \quad (1)$$

$q_{BET}$  : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche (mg / g) ;

$k_1$  : Constante liée à l'énergie de la monocouche (l / mg) ;

$k_2 = 1 / C_s$ , avec  $C_s$  est la concentration à la saturation (mg / l).

Les valeurs des capacités maximales d'adsorption et des constantes d'équilibres d'adsorption adsorbat- adsorbant  $k_1$  et  $k_2$  sont regroupées dans le tableau 11.

D'après la simulation des résultats expérimentaux présentée sur la figure IV.7, la représentation du modèle BET est favorable pour les deux matériaux HR et ShR. Les coefficients de corrélation s'approchent à l'unité ( $R^2 > 0,99$ ).

Les valeurs de la capacité d'adsorption maximale obtenues sont satisfaisantes. Cependant, nous constatons que la capacité maximale obtenue par le matériau ShR est trois fois supérieur que celle obtenue par le matériau HR.

La valeur de la constante liée à l'énergie de la monocouche  $k_1$  correspondante au matériau HR est supérieur à celle obtenue par le matériau ShR, par contre les valeurs de la constante  $k_2$  correspondantes aux deux matériaux HR et ShR se rapprochent.

**Tableau IV.3.** Les valeurs des paramètres d'isotherme d'adsorption du colorant violet NR5 sur HR, ShR selon le modèle BET

<b>Paramètres</b>	<b>HR</b>	<b>ShR</b>
<b>R<sup>2</sup></b>	0,99	0,99
<b>q<sub>BET</sub> (mg/g)</b>	233,32	667,33
<b>k<sub>1</sub>(l/mg)</b>	0,75	0,036
<b>k<sub>2</sub>(l/mg)</b>	0,0052	0,0039
<b>C<sub>s</sub>(mg/l)</b>	191,68	252,37

## DISCUSSION

D'après la figure IV.7, le modèle de la BET reproduit favorablement l'adsorption du colorant NR5 sur les deux matériaux HR et ShR. Des observations similaires ont été effectuées par Fiorentin et al. [11]. Selon ces auteurs, le comportement de la forme sigmoïde est probablement le signe du changement du mécanisme d'adsorption à partir de la monocouche à la multicouche sur la surface du matériau à une concentration spécifique. Ce qui suggère qu'il existe une réduction de la disponibilité de sites actifs lorsque la concentration de la solution augmente.

Concernant le matériau HR, la courbe correspondante ne montre pas de palier, l'adsorption est donc continuellement en croissance. Dans ce cas, une fois que la molécule du colorant est adsorbée, la surface couverte accepte systématiquement une autre couche de molécules. Celle-ci se dépose l'une sur l'autre rapidement, par conséquent la courbe croît progressivement [1].

L'isotherme d'adsorption du colorant par ShR, présente une courbe sigmoïde avec un palier très court, dans ce cas, presque inexistant. Cela est attribué aux molécules du soluté adsorbées présentant une surface qui a presque une affinité similaire qu'avait la surface originale envers le soluté [1].

A partir du tableau IV.3. La capacité d'adsorption des deux matériaux HR et ShR est classée selon l'ordre suivant: ShR>HR. Ceci peut être attribué au taux de chitine présent dans la carapace de crevette qui est beaucoup plus important que celui de la carapace du homard [12].

#### IV.2.2. MODELISATION LINEAIRE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Le modèle BET est compliqué du point de vue mathématique, comparé aux autres modèles simples tels que les modèles de Langmuir, de Freundlich ou de Temkin qui sont plus faciles à appliquer pour le dimensionnement d'un réacteur. La modélisation linéaire de la partie initiale des deux courbes permettra une bonne visualisation des mécanismes d'adsorption pour chaque matériau. Le tableau IV.4, regroupe les trois modèles appliqués pour la régression linéaire de la partie gauche des courbes expérimentales.

**Tableau IV.4. Les modèles d'isothermes d'adsorption et leur forme linéaire**

Modèles	Equations	Forme linéaire	Ref.
Langmuir	$q_e = (q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e)$	$C_e / q_e = (1 / K_L q_m) + (C_e / q_m)$	[13]
Freundlich	$q_e = K_L (C_e)^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + n^{-1} \ln C_e$	[14]
Temkin	$q_e = q_m \ln(K_T C_e)$	$q_e = q_m \ln K_T + q_m \ln C_e$	[15]

La partie droite de chaque courbe de la figure IV.7, est liée à la concentration de saturation  $C_s$ , cependant la partie gauche de chaque courbe représente la série des résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption qui peut être représentée en forme linéaire. Ces résultats sont ajustés de manière appropriée aux modèles proposés. La forme linéaire des résultats expérimentaux sont présentés sur les figures suivantes.

## a) Modélisation linéaire de l'isotherme d'adsorption selon Langmuir

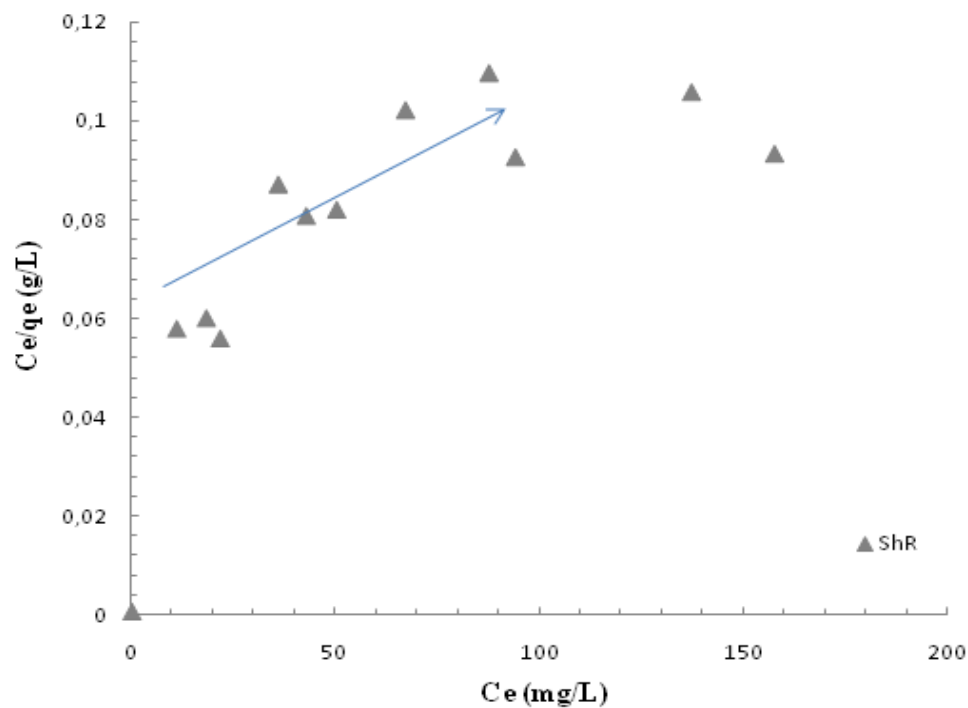


Figure IV.8. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet NR5 par ShR selon Langmuir

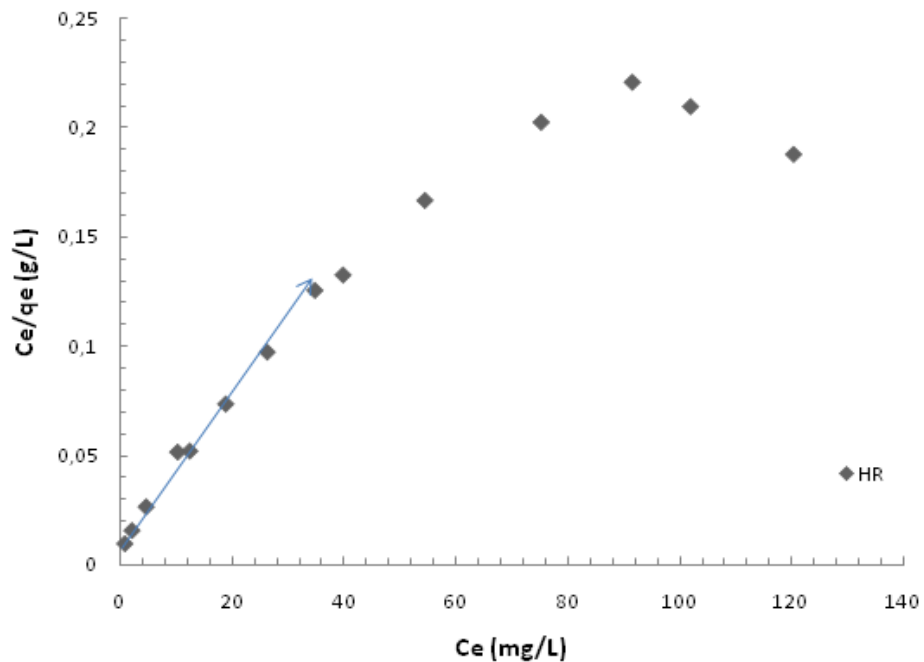
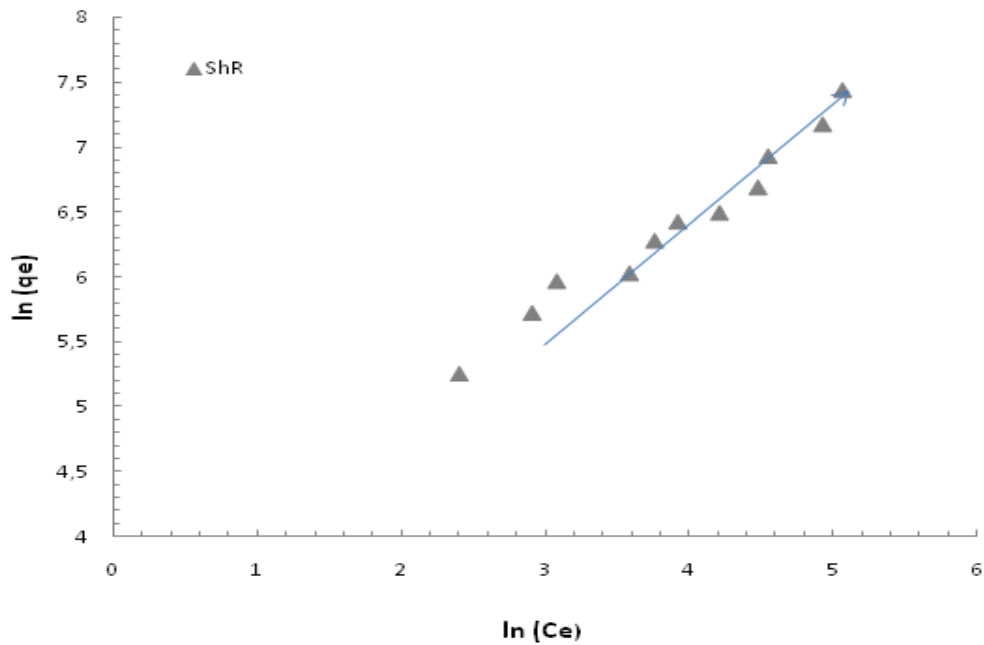
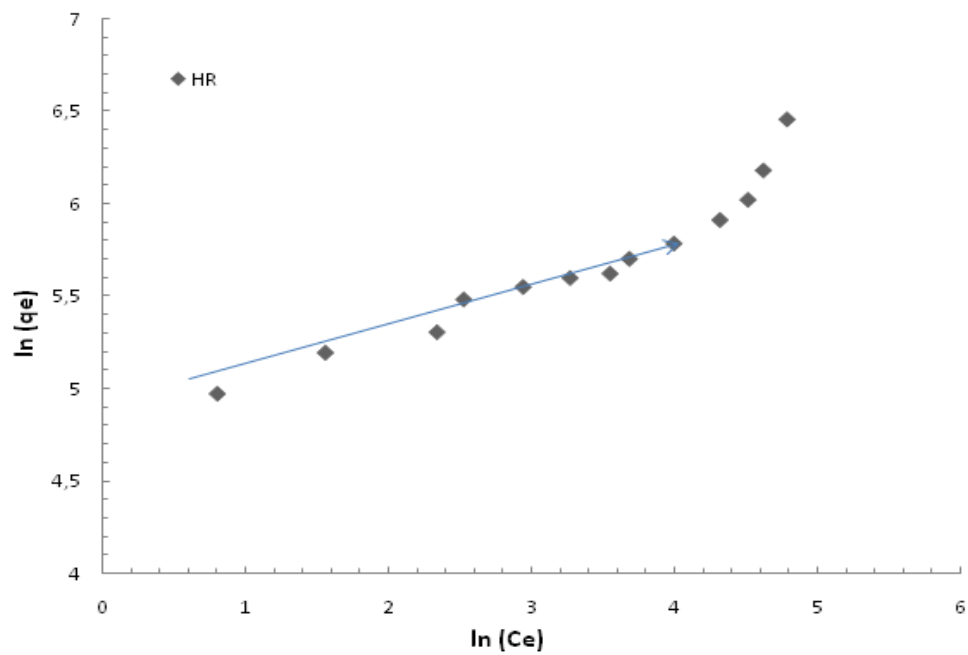


Figure IV.9. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet NR5 par HR selon Langmuir

**b) Modélisation linéaire de l'isotherme d'adsorption selon Freundlich.**

**Figure IV.10.** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet NR5 par ShR selon Freundlich.



**Figure IV.11.** Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet NR5 par HR selon Freundlich.

## c) Modélisation linéaire d'isotherme d'adsorption selon Tempkin.

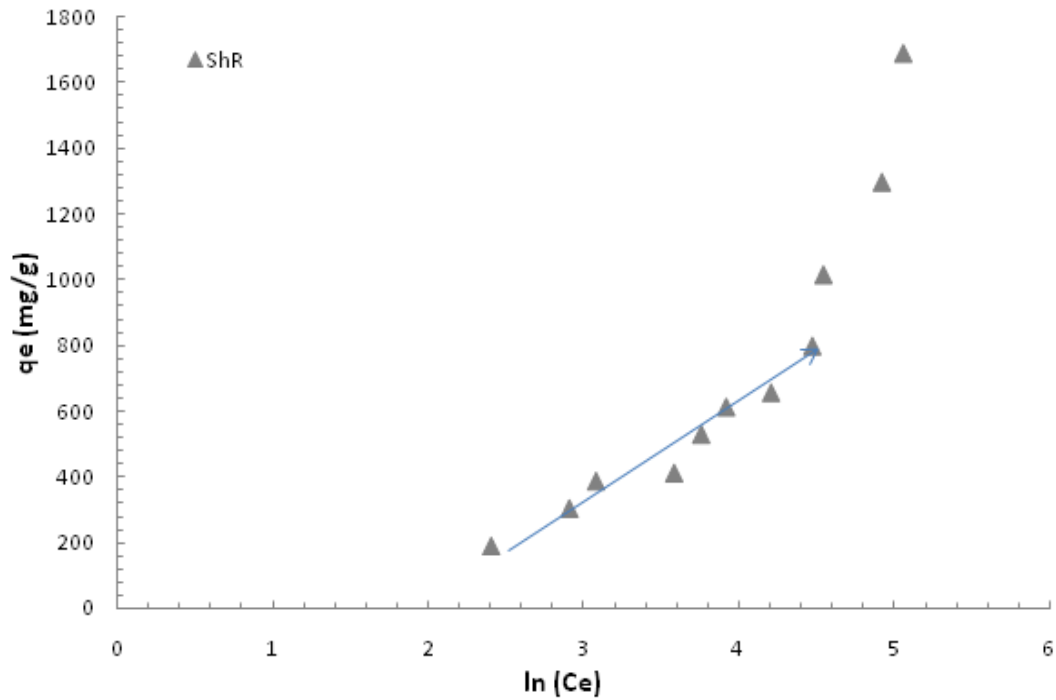


Figure IV.12. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet NR5 par ShR selon Temkin

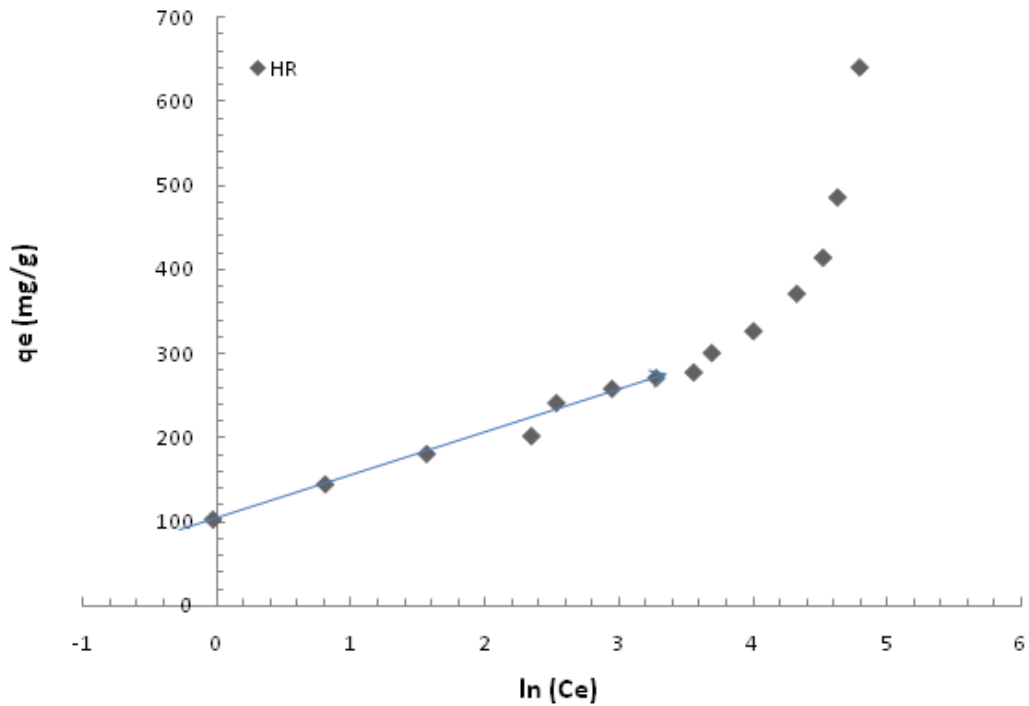


Figure IV.13. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du violet NR5 par HR selon Temkin

Les figures ci-dessus montrent que la modélisation des résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption par les trois équations proposées Langmuir, Freundlich et Temkin simulent partiellement les isothermes d'adsorption du violet NR5 pour les deux matériaux bruts HR et ShR. On peut observer que les modèles proposés sont adéquats pour représenter les résultats expérimentaux à des concentrations comprises entre 0 et 70 mg/L pour le HR et entre 0 et 90 mg/L pour ShR. Les paramètres de la régression linéaire par ces modèles sont regroupés dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.5.** Les modèles d'isothermes d'adsorption et leur forme linéaire

Modèles	Paramètres	HR	ShR
<b>Langmuir</b>	$q_m(\text{mg/g})$	357,14	1428,57
	$k_L(\text{l/g})$	0,24	0,011
	R	0,98	0,98
<b>Freundlich</b>	$k_f(\text{l/g})$	111,74	44,38
	N	3,65	1,53
	$R^2$	0,99	0,98
<b>Temkin</b>	$q_m(\text{mg/g})$	57,17	280,34
	$k_T$	5,08	0,16
	$R^2$	0,98	0,91

La modélisation linéaire, par les modèles (Langmuir, Freundlich et Temkin), d'une partie des résultats expérimentaux obtenus par les deux matériaux étudiés ShR et HR, présente des différences considérables. La méthode de linéarisation intervient donc dans l'estimation des paramètres des isothermes d'adsorption.

Selon Langmuir, les résultats obtenus montrent que les coefficients de corrélation sont satisfaisant ( $R^2 > 0,98$ ). la capacité maximale d'adsorption  $q_m$  correspondant à l'isotherme d'adsorption du violet NR5 par le matériau ShR est très élevée. Par contre, la valeur du paramètre du modèle de Langmuir  $k_L$  est moindre. Cela indique que la capacité d'adsorption maximale  $q_m$  ne peut être atteinte qu'avec de fortes concentrations du liquide

Contrairement au matériau ShR, les résultats obtenus par le matériau HR montre que la capacité d'adsorption maximale peut atteindre approximativement 357 mg/g. cette valeur est atteinte avec de faibles concentrations à l'équilibre environ à 80 mg/L. Au-delà de 150 mg/g, les capacités d'adsorption sont observées à partir d'une concentration à l'équilibre approximativement à 5 mg/L. Cela est approuvé avec la valeur de  $k_L$  qui est assez importante. Cela indique que la capacité d'adsorption maximale  $q_m$  est atteinte qu'avec les faibles concentrations de la solution.

Le modèle de Freundlich a été appliqué aux résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du violet NR5 par les deux matériaux étudiés. Les résultats obtenus montrent que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont bons, montrant une bonne linéarité pour les deux matériaux. La valeur importante de  $k_F$  (111,74 mg/g) correspondant au matériau HR est supérieure à celle obtenue pour le matériau ShR. Cela indique la grande capacité d'adsorption du matériau HR et la haute affinité entre le violet NR5 et le matériau HR.

Généralement, quand  $n$  appartient à l'intervalle 2 à 10, l'adsorption est favorable. Si les valeurs de  $n$  appartiennent à l'intervalle 1 à 2, l'adsorption est modérément difficile. Et si les valeurs de  $n$  sont inférieures à 1, nous avons un état défavorable [16]. D'après le tableau 3,  $2 < n=3,65 < 10$ , cela explique que le matériau HR est un bon adsorbant pour le colorant le violet NR5. Cependant le paramètre  $n$  correspondant au matériau ShR est égale à 1,53 ce qui indique une adsorption difficile.

Le modèle de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire. Les seuls résultats d'isothermes d'adsorption qui ont répondu parfaitement au modèle de Temkin sont ceux obtenus par l'adsorption du violet NR5 sur le matériau HR, du fait de très bons coefficients de corrélation obtenus ( $>0,99$ ). Cela est probablement lié à la superposition des molécules adsorbées due aux effets de l'hétérogénéité de la surface [17].

Le tableau IV.6, présente une gamme de valeurs des capacités d'adsorption maximales  $q_m$  et différents modèles d'isotherme d'adsorption dans la littérature. Il est par ailleurs, difficile de comparer les résultats d'adsorption en utilisant des matériaux ayant des caractéristiques différentes et dans des conditions expérimentales différents. Mais néanmoins, les capacités d'adsorptions  $q_m$  (mg/g) du violet NR5 obtenus par la carapace de la crevette (ShR) et la carapace du homard (HR) sont proches d'être comparées aux capacités d'adsorption obtenues par la chitine et le chitosane. Ceci laisse dire que ces deux

matériaux ShR et HR sont également intéressants pour la rétention des colorants dans un milieu aqueux.

**Tableau IV.6** Comparaison des résultats obtenus par différents matériaux

Adsorbant	Polluant	$q_m(\text{mg/g})$	Type	Modèle	Ref.
Déchet de tannerie	AR 357	250,6	H2	Langmuir	[8]
Déchet de tannerie	AB 210	138,1	H3	BET	[8]
Chitine	Rouge141	167	L	Langmuir	[18]
Chitosane	Bleu FD&C 2	3032	L	Langmuir	[19]
Chitosane	Rouge acide 18	194,6	H	Redlich Peterson	[21]
Chitosane	Noir Remazol 13	130	L2	Langmuir	[20]
HR	Le violet NR5	233,32	H <sub>3</sub>	BET	Notre étude
ShR	Le violet NR5	667,33	L3a	BET	

**Références du chapitre IV**

- [1] E. Guechi., O. Hamdaoui., Sorption of malachite green from aqueous solution by potato peel: Kinetic and equilibrium modeling using non-linear analysis method. *Arabian journal of chemistry* (2011).
- [2] Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapskademiens Handlingar* 24, 1-39.
- [3] Ho Y.S., McKay G., 1998a. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by Wood. *Trans. Institution Chem. Eng.* 76, 183-191.
- [4] Behnamfar A., Salarirad M.M., 2009. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*. 170, 127-133.
- [5] Weber W.J., Morris J., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanitary Eng. Division Proceedings Am. Soc. Civil Engineers* SA2, 31-59.
- [6] C. H. Giles., T. H. MacEwan., N. Nakhwa., D. Smith. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. (1960).
- [7] J.S. Piccin., C.S. Gomes., L.A. Feris., M. Gutterres. (2012), Kinetic and isotherms of leather Dye adsorption by tannery solid waste. *Chemical Engineering Journal* 183 30-38.
- [8] J. S. Piccin., L.A. Feris., M. Cooper., M. Gutterres. (2013), Dye adsorption by leather waste: mechanism diffusion, nature studies, and thermodynamic data, *Journal of Chemical Engineering and Data* 58 873-882.
- [9] Anandkumar J., Mandal B. (2011), Adsorption of chromium (VI) and Rhodamine B by surfacemodified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* 186 1088–1096.
- [10] Ebadi A., Soltan Mohammad zadeh J. S., Khudiev A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption* 2009, 15, 65–73.
- [11] L.D. Fiorentin., D.E.G. Trigueros., A.N. Modenes., F.R. Espinoza-Quinones., N.C. Pereira., S.T.D. Barros., O. A.A. Santos. (2010), Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, 163 68–77.
- [12] Crini G., Badot P.M., Guibal E. 2009, *Chitine et Chitosane du Biopolymère à l'application*. Ed : Presses Universitaires de Franche Comté. 304 p.
- [13] Langmuir I. J., *Am Chem Soc* 40 (1918) 1361.
- [14] Freundlich H., *Kapillarchemie Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany* (1909).

- [15] Temkin M.J., Pyzhev V., Recent modifications to Langmuir Isotherms, *Acta Physiochim. USSR* 12, 217–222, 1940.
- [16] Aksu Z., Tezer S., 2005. *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed : Presse universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [17] Hamdaoui O., *Etude et Modélisation des Phénomènes d'Adsorption-Désorption, de Composés Organiques sur Charbon actif en Grain en l'Absence et en Presence d'Ultrasons*, Edition Universitaire Européennes, 2010.
- [18] Dolphen R., Sakkayawong N., Thiravetyan P., Woranan Nakbanpote W. Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin. *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 250–255.
- [19] V.M. Esquerdo., T.R.S. Cadaval Jr., G.L. Dotto., L.A.A. Pinto. (2014), Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 424, 7–15.
- [20] Annadurai G., Ling L.Y., Lee J. F. (2007), Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials* xxx (2007) xxx–xxx.
- [21] G.L. Dotto., J.M. Moura., T.R.S. Cadaval., L.A.A. Pinto. (2013), Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. *Chemical Engineering Journal* 214, 8–16.

## *CHAPITRE V*

### **ÉLIMINATION DU COLORANT LE VIOLET NR5 PAR LES MATÉRIAUX MODIFIÉSÉ**

## CHAPITRE V

### ÉLIMINATION DU COLORANT LE VIOLET NR5 PAR LES MATÉRIAUX MODIFIÉS

#### *V.1. INTRODUCTION*

Certains auteurs suggèrent de modifier les biomatériaux chimiquement par le greffage de fonctions carboxyliques ; pour aboutir à une augmentation des performances de fixation des polluants et à une modification des propriétés hydrophiles/hydrophobes.

Elbariji et al.[13] Suggèrent de modifier chimiquement la sciure de bois par greffage pour la fixation de deux colorants. L'un est cationique, le jaune basique XGL 250% (JB). Et l'autre est anionique, l'orange de méthyle (OM). Le greffage consiste à agir l'alcoolate de bois avec l'anhydride succinique dans la pyridine. Les résultats ont montré des rendements de rétention pouvant atteindre 100% pour le JB à pH basique. En revanche, l'OM est éliminée uniquement à faible pH avec un rendement de 51%. En outre, Kassale et al.[14] ont modifié chimiquement le Cotton avec l'anhydride succinique pour la rétention du colorant le bleu de méthylène. La capacité d'adsorption a atteint 710mg/g.

#### *V.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION*

##### *V.2.1. CINÉTIQUE D'ADSORPTION*

L'étude de la cinétique représente la variation de la concentration du colorant le violet NR5 à l'équilibre en fonction du temps. L'étude a été effectuée pour deux différentes concentrations de matériaux 1g et 2g. Les résultats expérimentaux obtenus ont été simulés par l'application des deux modèles le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre ainsi que le modèle d'Elovich. La diffusion intraparticulaire a été étudié par l'application du modèle de Webber et Moris.

##### *V.2.2. MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION*

D'après la figure V.1, nous avons fait les mêmes constats avec les cinétiques d'adsorption obtenues dans le chapitre précédent. Les quantités adsorbées par unités de masses du colorant le violet NR5 sur le matériau HM obtenues avec 1g de matériau sont plus élevées que celles obtenues avec 2g de matériau.

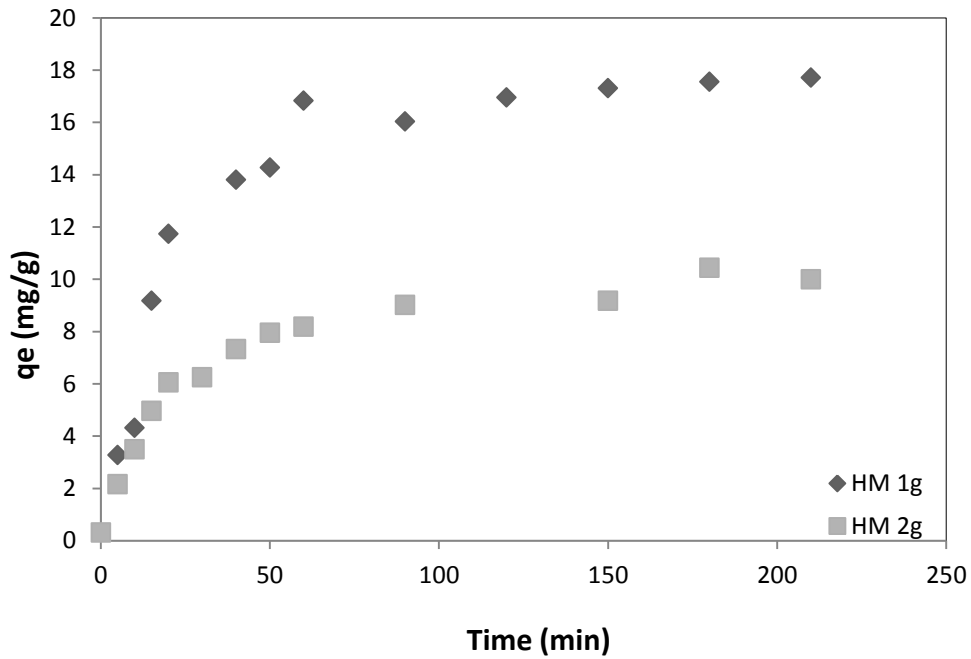


Figure V. 1. Cinétique d'adsorption du colorant violet NR5 sur HM pour 1g et 2g de matériau.

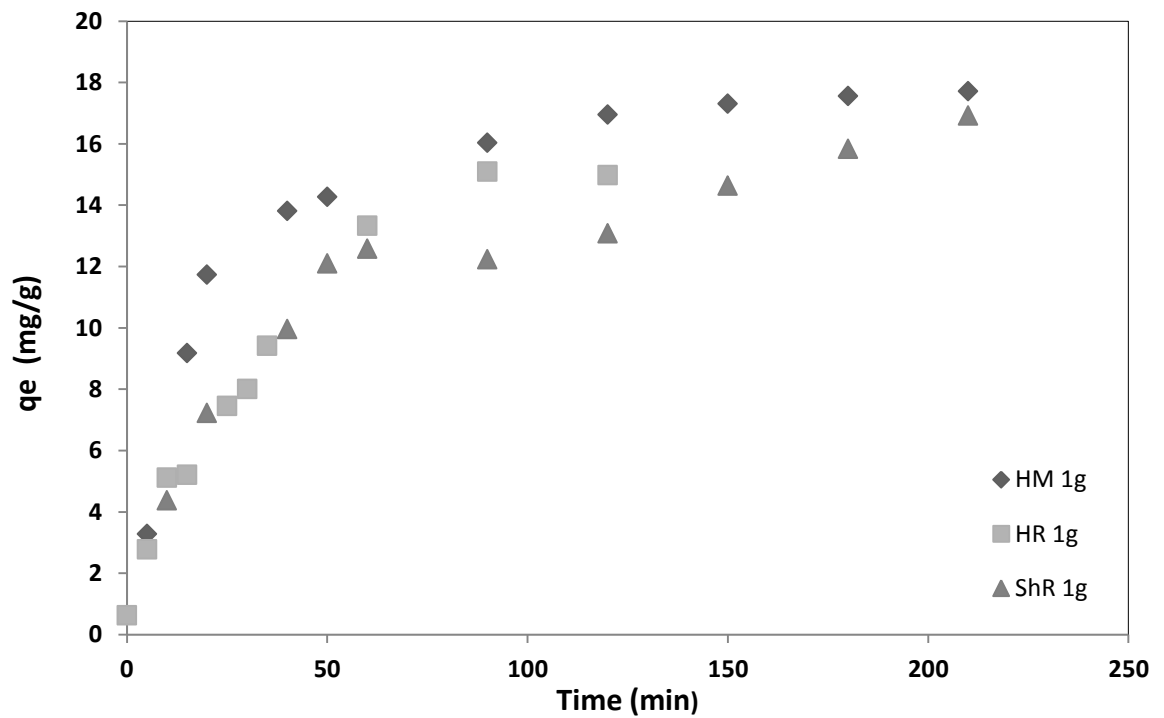
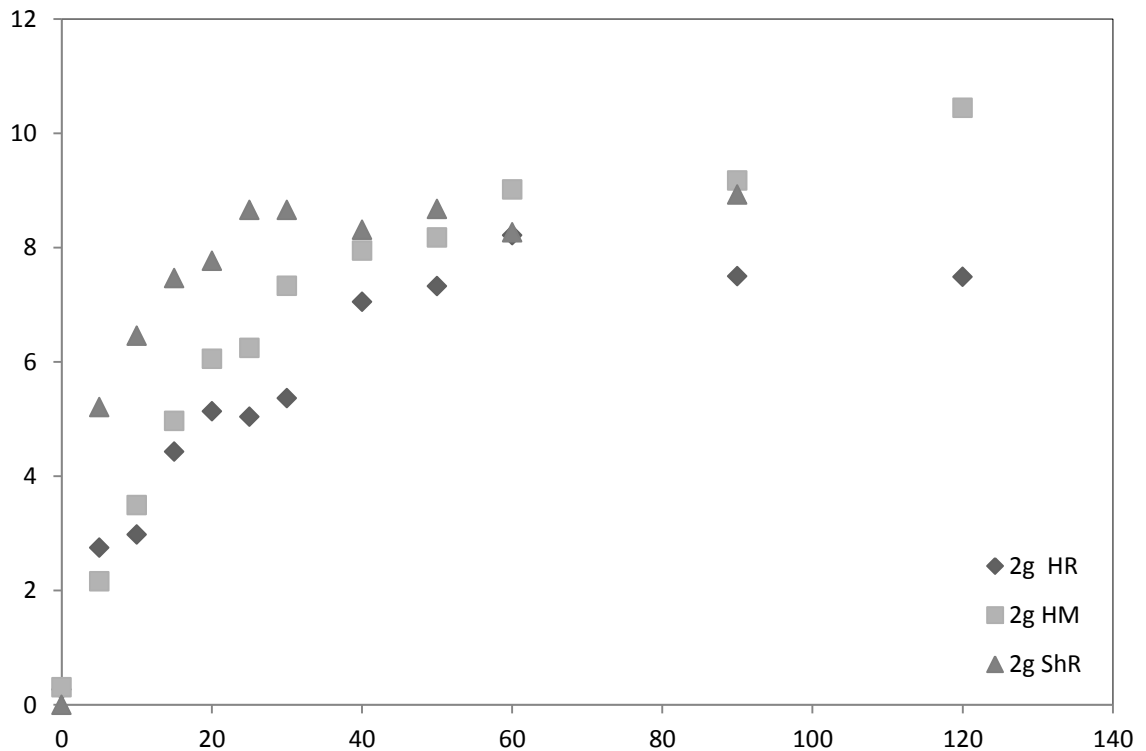


Figure V. 2. Cinétique d'adsorption du colorant violet NR5 sur HM, HR et ShR pour 1g de matériau

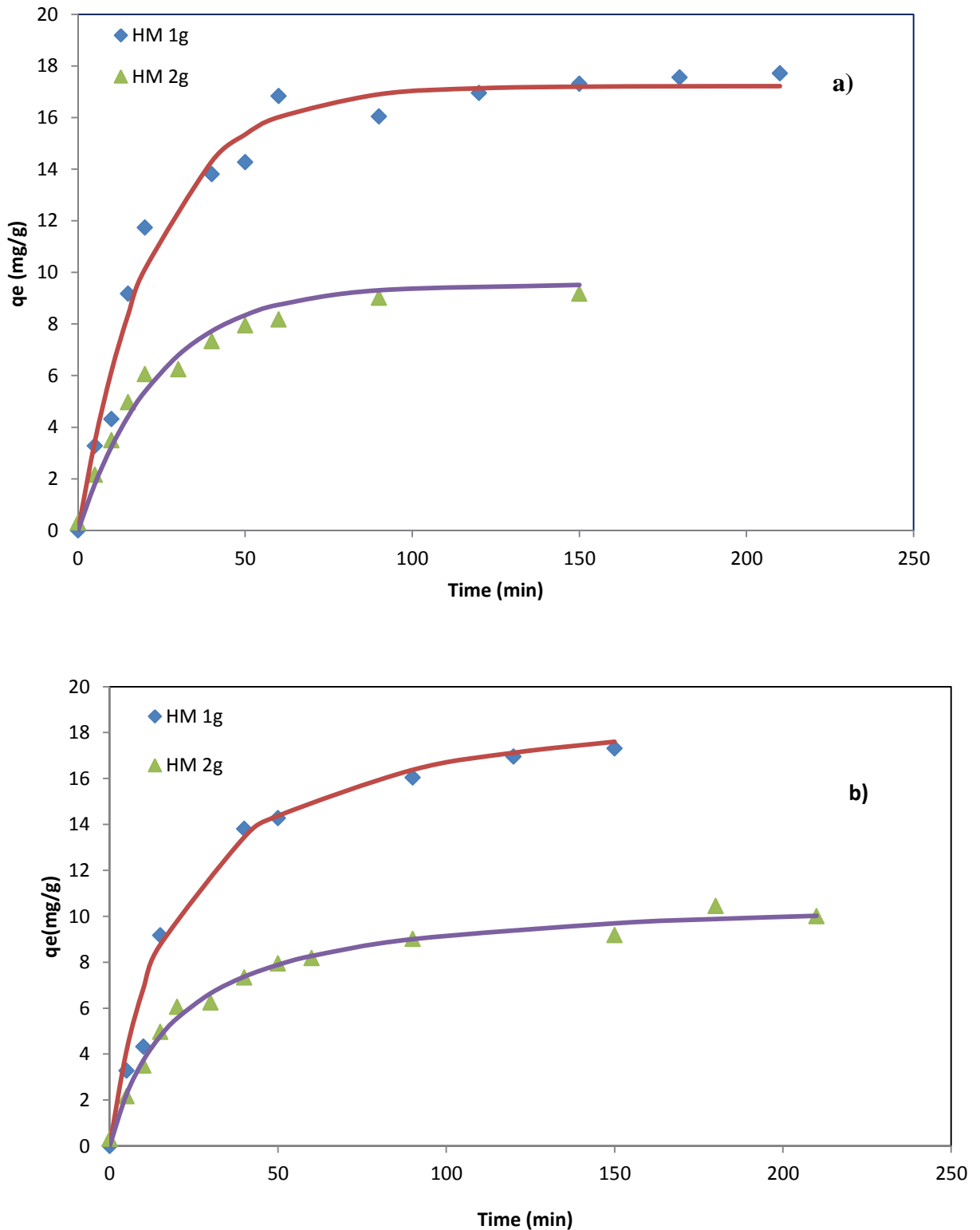


**Figure V. 3** Cinétique d'adsorption du colorant violet NR5 sur HM, HR et ShR pour 2g de matériau

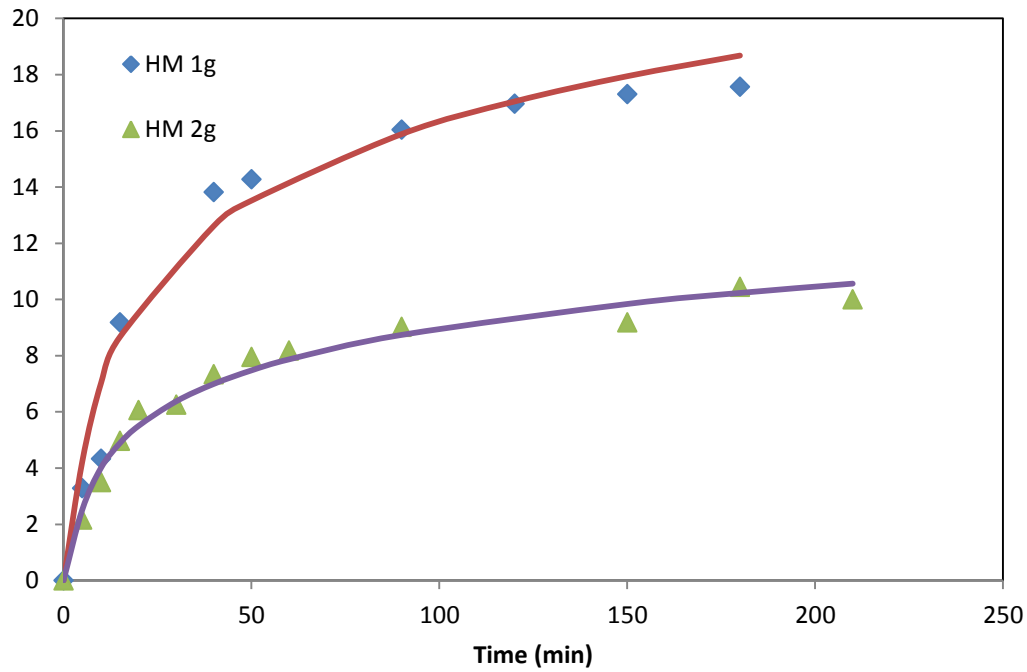
D'après la figure V.2, les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption pour 1g de matériau montrent que les capacités d'adsorption obtenues par HM sont plus élevées que celles obtenues par les matériaux HR et ShR jusqu'à 210 min. Le palier de saturation est obtenu à partir de 120 min pour HM. Cependant les capacités d'adsorption du HR et ShR suivent la même forme presque chevauchée jusqu'à 50 min. Au-delà de 50 min, les capacités d'adsorption du matériau HR continuent à s'élever jusqu'à 90min puis restent constantes. En revanche, à partir de 50 min la capacité d'adsorption de ShR atteint le palier jusqu'à 90 min, puis recommence à croître.

La figure V.3, montre que les résultats expérimentaux obtenus des cinétiques d'adsorption du colorant le violet NR5 pour 2g de matériau montre que le matériau HM est plus efficace que les deux autres matériaux HR et ShR. Par ailleurs les cinétiques d'adsorption obtenues par les trois matériaux augmentent au cours des soixante premières minutes. Et au-delà des soixante minutes, la cinétique d'adsorption ralentit et atteint l'état d'équilibre. Ceci indique que la cinétique d'adsorption est rapide et instantanée. Plusieurs modèles sont appliqués pour la modélisation de la cinétique d'adsorption du violet NR5 sur HM.

Les graphes ci-dessous représentent la modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant le violet NR5 sur HM par les modèles : le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre et le modèle d'Elovich.



**Figure. V.4.** Cinétique d'adsorption du colorant le violet NR5 par HM. (a) Modèle du pseudo premier ordre. (b) Modèle du pseudo second ordre.



*Figure. V.5.* Cinétique d'adsorption du colorant le violet NR5 par HM : Modèle d'Elovich

Le tableau ci-dessous regroupe les paramètres cinétiques obtenus après application des modèles cinétiques pseudo premier ordre, pseudo second ordre et Elovich correspondant à la cinétique d'adsorption du colorant le violet NR5 par (1g et 2g) sur le matériau HM en mode batch. Les valeurs des constantes de vitesse et les coefficients de corrélation sont rassemblés dans le tableau V.1.

**Tableau V.1.** Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant le violet NR5 sur le matériau HM, HR, ShR à différents dosages (1g et 2g) suivant les modèles du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et Elovich.

	1g			2g		
	HM	HR	ShR	HM	HR	ShR
<b>Pseudo first order</b>						
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,044	0,035	0,032	0,041	0,051	0,079
$q_1$ (mg/g)	17,21	14,80	14,88	9,53	7,75	8,52
R	0,982	0,973	0,980	0,991	0,983	0,993
<b>Pseudo second order</b>						
$k_2$ (g/mg/min)	0,0026	0,0011	0,0025	0,0047	47,56	0,0047
$q_2$ (mg/g)	19,82	21,128	16,709	10,94	9,175	10,947
R	0,992	0,990	0,985	0,994	0,983	0,994
<b>Elovich model</b>						
$\alpha$ (mg/g/min)	0,14	2,551	0,15	0,30	1,747	16,13
$\beta$ (g/mg)	4,03	2,654	3,42	2,15	1,861	1,136
R	0,985	0,802	0,985	0,985	0,954	0,985
$q_\infty$ (mg/g)	24,99	24,84	19,75	12,5	12,46	14,96

Contrairement aux deux autres matériaux HR et ShR, les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption obtenus par le matériau HM répondent favorablement aux trois modèles appliqués avec de bons coefficients de corrélation.

### Modèle pseudo premier ordre

Le pseudo premier ordre a été développé pour simuler les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption qui est produite par les forces agissantes qui sont générées par la différence de concentration du coefficient du transfert de masse externe (diffusion externe) [9], [10], [11]. Les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption pour 1g et 2g de matériau répondent favorablement à l'équation du modèle avec de bons coefficients de corrélation ( $R^2 > 0,99$ ). Les capacités d'adsorption maximales ( $q_1$ ) calculées par l'équation

du pseudo premier ordre sont inférieure aux valeurs de La capacité d'adsorption calculée par l'isotherme d'adsorption( $q_{\infty}$ ) mais avec des valeurs rapprochées ce qui est acceptable.

### **Modèle pseudo second ordre**

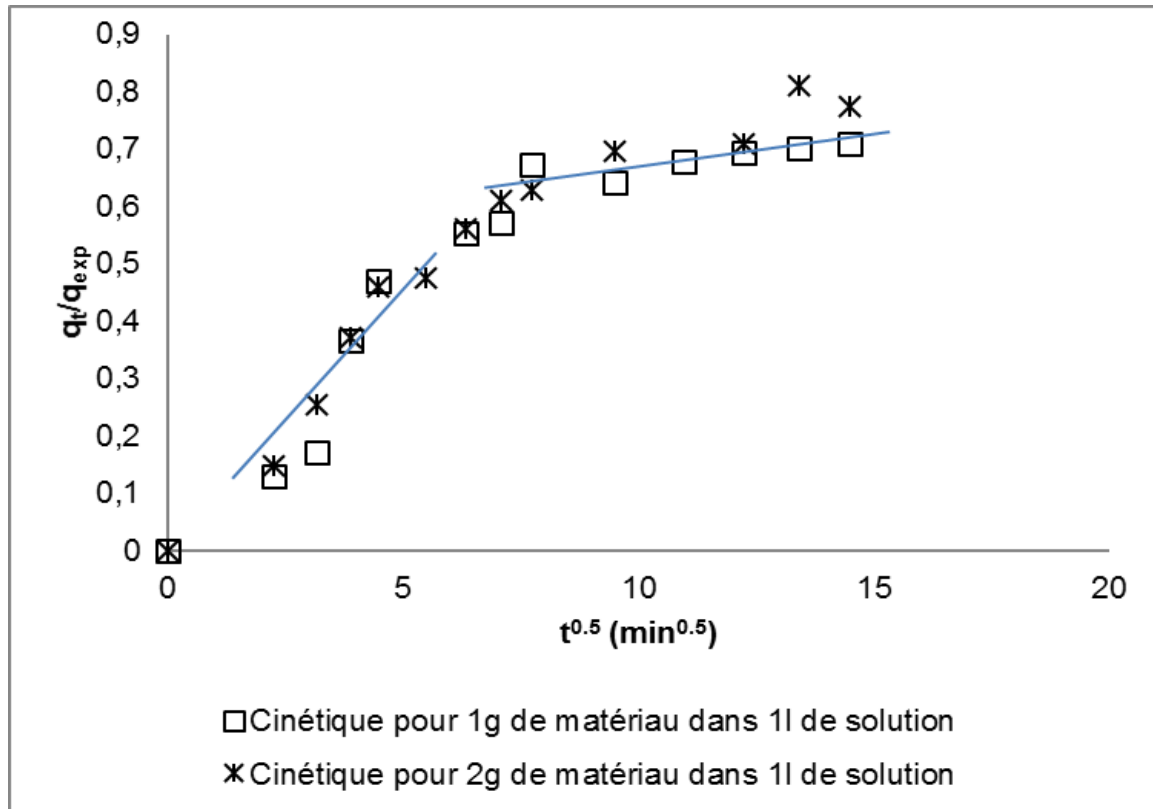
Le modèle de la cinétique du pseudo second ordre implique le mécanisme de la diffusion interne et considère que l'adsorption se produit dans une nature chimique [11] et [12]. Les cinétiques d'adsorption expérimentales correspondantes à 1g et 2g de matériau répondent au modèle avec des coefficients de corrélation supérieur à 0,99. Les vitesses de la disparition du soluté ( $k_2$ ) se rapprochent. En comparant les capacités d'adsorption maximales calculées ( $q_2$ ) par l'équation du pseudo second ordre avec les valeurs de la capacité d'adsorption calculée par l'isotherme d'adsorption ( $q_{\infty} = 24,84 \text{ mg/g}$ ), elles sont plus ou moins inférieures.

### **Modèle d'Elovich**

D'après le tableau V.1, l'application du modèle d'Elovich présente des valeurs des coefficients de corrélation qui dépassent (0,98) pour les cinétiques d'adsorption correspondant à 1g et 2g de matériau. Cela confirme la bonne adéquation de la cinétique d'adsorption. Ce qui suggère que l'adsorption du colorant le violet NR5 sur le matériau HM avec les deux dosages 1g/l et 2g/l est de nature chimique ainsi que l'adsorbant est couvert par une couche superficielle de la solution.

### **Diffusion intraparticulaire**

L'application du modèle de Weber et Morris sur la cinétique d'adsorption du violet NR5 sur l'adsorbant HM est illustrée sur la figure V.6.



**Figure V.6.** Diffusion intraparticulaire de la cinétique d'adsorption du violet NR5 sur HM.

La figure V.12 présente une double linéarité. Ce qui indique deux mécanismes interviennent dans le processus (le transfert de masse par la diffusion du film et le transfert de masse par la diffusion intraparticulaire). La capacité d'adsorption ( $q_t/q_e$ ) du matériau HM pour (1g et 2g) est inférieure de 60% (<60% de la saturation de l'adsorbant). Cela démontre que la diffusion extraparticulaire (la diffusion du film) est le mécanisme dominant du processus du transfert de masse entre la solution et l'adsorbant. Après que la saturation de l'adsorbant atteint les 60% ( $q_t / q_{exp} > 0,6$ ), la diffusion intraparticulaire devient le mécanisme dominant du processus de l'adsorption.

### V.2.3 COMMENTAIRES RELATIFS AUX CINÉTIQUES D'ADSORPTION DU COLORANT LE VIOLET NR5 PAR LES TROIS MATÉRIAUX ÉTUDIÉS (HR, HM, ShR).

Cette étude a permis de caractériser les deux étapes limitantes des cinétiques d'adsorption du colorant le violet NR5 par les trois matériaux (HM, HR, ShR) : le transfert à travers le film externe et la diffusion intraparticulaire. La quantification de la part de chaque processus diffusionnel ainsi que les modèles simples a permis la comparaison entre les matériaux.

L'étude des mécanismes d'adsorption du colorant le violet NR5 sur le matériau HR pour les deux dosages (1g/l et 2g/l) montre que l'étape initiale (le transport externe) n'est achevée jusqu'aux 60 premières minutes. Juste après ce temps, l'état d'équilibre est atteint. Ce qui indique que le transfert de masse du violet NR5 sur le matériau HR est contrôlé par la diffusion du film. Mais d'autre part, la capacité d'adsorption calculée par le modèle du pseudo second ordre ( $q_2 = 21,128$  mg/g) est très proche de la valeur de la capacité d'adsorption calculée par l'isotherme d'adsorption ( $q_\infty = 24,84$  mg/g). Cela indique qu'il s'agit d'une adsorption locale due à la cristallinité de la surface du matériau.

Les observations des mécanismes d'adsorption qui ont été constaté pour le matériau ShR, uniquement pour le dosage de 2g/l ; indique deux éléments :

Le premier élément est l'état d'équilibre. Il est atteint juste après l'achèvement de la partie initiale au bout des 30 premières minutes. Ce qui indique que l'adsorption est rapide.

Le deuxième élément est l'ordonné à l'origine qui est d'une valeur importante. D'après les auteurs, l'ordonné à l'origine renseigne sur l'effet de la couche limite ; plus elle est grande plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de la vitesse d'adsorption est importante.

D'après ces constatations, nous pouvons dire que le film entourant les grains du matériau ShR est riche en sites captifs du soluté qui se trouvent au niveau de la surface externe du matériau ShR. Ce qui a engendré que la diffusion à travers le film domine le processus de transfert de masse aux environs des 75%.

L'étude de transfert de masse de l'adsorption du colorant le violet NR5 sur le matériau HM pour les deux dosages (1g/l et 2g/l) montre que l'état d'équilibre n'est pas atteint jusqu'à 225 minutes. Ce ci suggère la simultanéité du processus de la diffusion du film avec le processus de la diffusion intraparticulaire.

D'après les auteurs, la cristallinité permet de contrôler l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires [7]. Cette propriété a permis la pénétration des groupes fonctionnels à l'intérieur des chaînes macromoléculaires du matériau (HM). Ce qui a fait d'augmenter la densité des sites captifs du soluté par rapport au matériau (HR).

Les mêmes observations ont été constatées pour le matériau ShR pour le dosage de (1g/l). Le processus de la diffusion du film est simultanément avec le processus de la diffusion intraparticulaire. Mais dans ce cas, l'effet de la couche limite n'est pas assez important comme dans le cas du matériau ShR avec le dosage de 2g/l. ce ci a permis la pénétration du soluté à l'intérieur des macromoléculaires du matériau ShR.

En outre, l'adsorption du colorant le violet NR5 par les deux matériaux HM et ShR pour les deux dosages (1g/l et 2g/l) est de nature chimique puisque les résultats des cinétiques d'adsorption ont répondu au modèle d'Elovich.

### ***V.3. ÉTUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION***

D'après les résultats expérimentaux obtenus figure V.7, l'isotherme d'adsorption du colorant le violet NR5 sur le matériau HM (carapace du homard modifiée) est de forme sigmoïdale de type H3, Selon la classification de Giles [1]. Il s'agit de la formation de la multicouche. Elle peut se produire quand les molécules du colorant adsorbées sur la surface du matériau changent de forme d'organisation ou de rangement. C'est-à-dire le passage de l'alignement horizontal vers le vertical, ou quand les interactions hydrophobiques superficielles se manifestent entre adsorbat et adsorbant et entraînent l'agrégation des molécules du colorant avant adsorption ainsi que la diminution de la solubilité [1], [2], [3], [4].

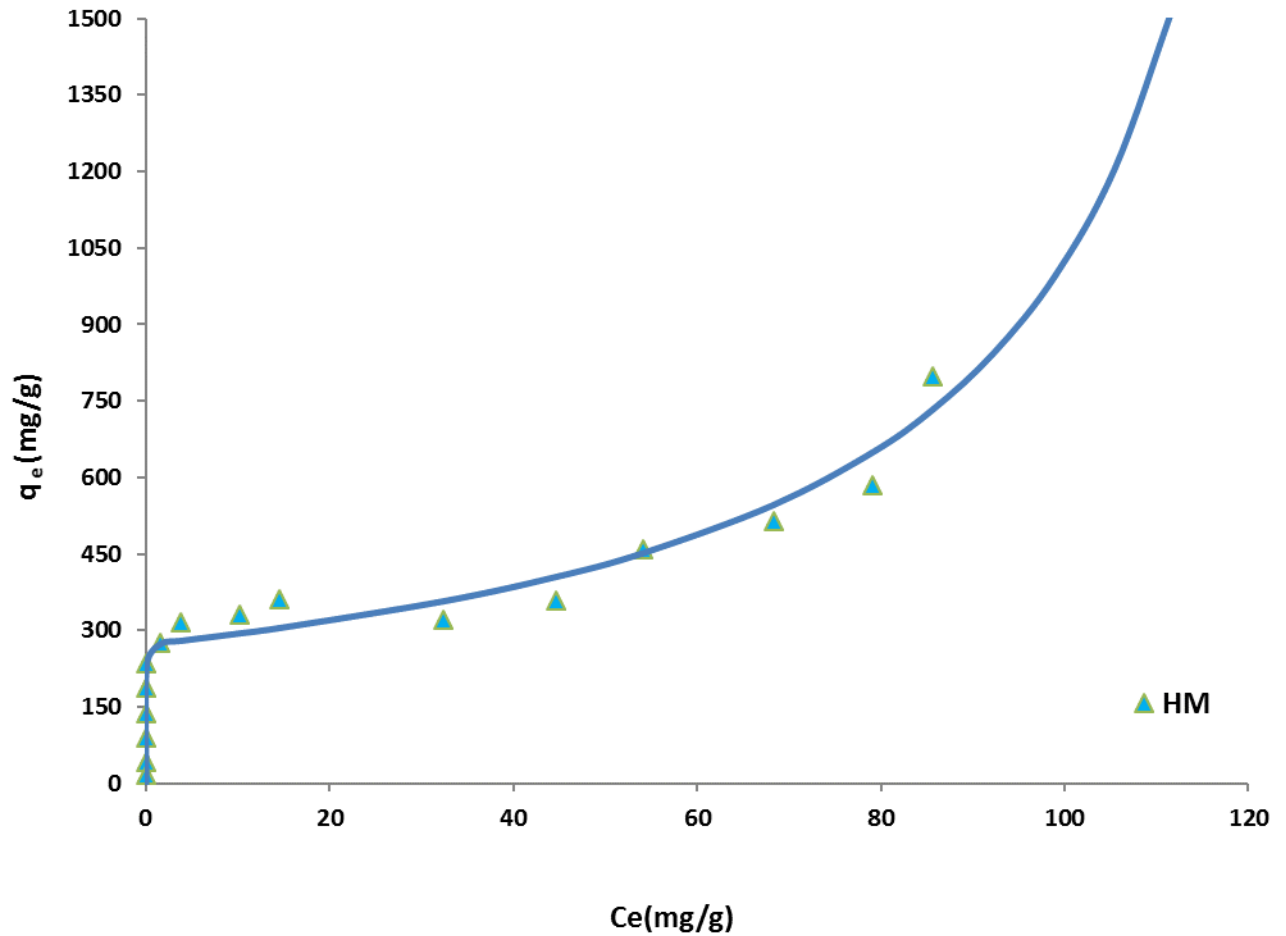


Figure V.7. Isotherme d'adsorption du violet NR5 sur le matériau HR par le modèle de BET

### V.3.1. MODELISATION DES EQUILIBRES ISOTHERMES D'ADSORPTION PAR LE MODELE (BET).

L'isotherme d'adsorption des résultats expérimentaux obtenus de type sigmoïdale H3 est représentée par le modèle de BET. Le modèle de BET est présenté qui est une extension de la théorie de Langmuir pour l'adsorption de la monocouche à l'adsorption de la multicouche.

$q_{BET}$  : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche (mg / g) ;

$k_1$  : Constante liée à l'énergie de la monocouche (l / mg) ;

$k_2 = 1 / C_s$ , avec  $C_s$  est la concentration à la saturation (mg / l).

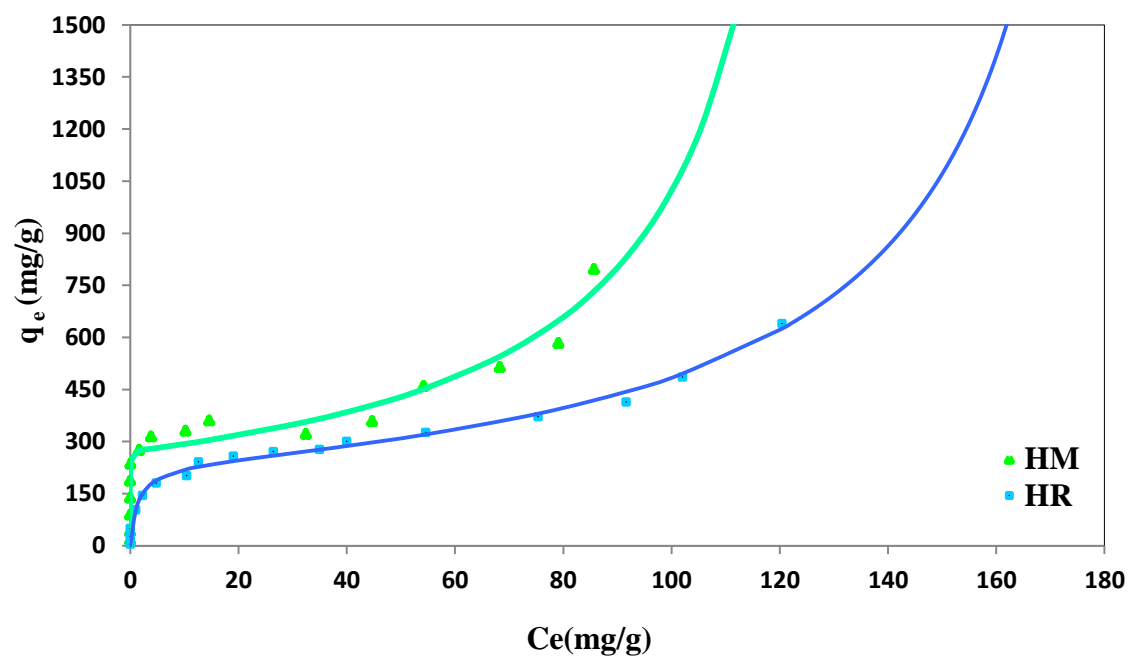
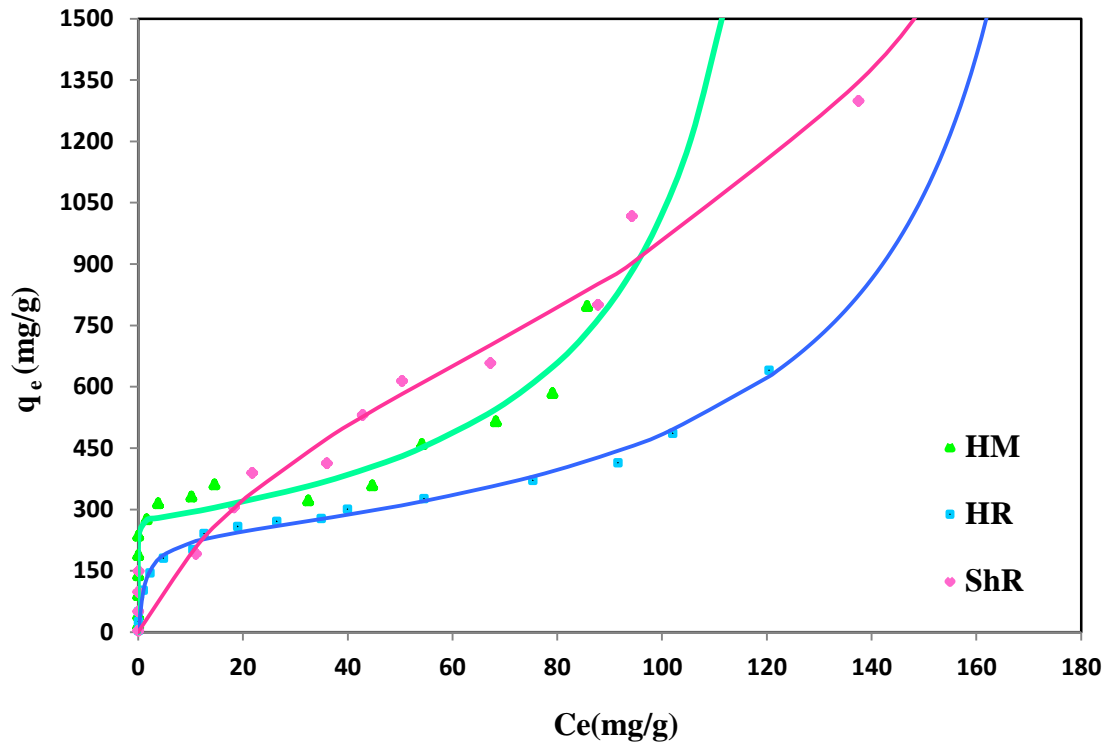


Figure V. 8. Isotherme d'adsorption du violet NR5 par HR, HM par le model de BET.



**Figure V. 9.** Isotherme d'adsorption du violet NR5 par HR, HM, ShR par le modèle de BET.

Le tableau V.II regroupent Les valeurs des capacités maximales d'adsorption et des constantes d'équilibres d'adsorption (adsorbant- adsorbant)  $k_1$  et  $k_2$  correspondant aux trois matériaux étudiés HM, HR, ShR.

**Tableau V. II.** Les valeurs des paramètres d'isotherme d'adsorption du colorant violet NR5 sur HR, HM, ShR selon le modèle BET.

Paramètres	HM	HR	ShR
$k_1$ (l/mg)	122,92	0,75	0,036
$k_2$ (l/mg)	0,0073	0,0052	0,0039
$q_{BET}$ (mg/g)	271,92	233,32	667,33
$C_s$ (mg/l)	136,24	191,68	252,37
$R^2$	0,96	0,99	0,99

La modélisation des résultats expérimentaux présentée sur la figure V.8, montre qu'elle est plus ou moins satisfaisante ( $R^2=0,96$ ).

La valeur de la constante liée à l'énergie de la monocouche  $k_1$  correspondante au matériau HM est de 122,92 l/mg. Cette valeur est plus importante par rapport aux deux autres

valeurs correspondant à HR et ShR. Cependant, les valeurs de la constante  $k_2$  correspondantes aux trois matériaux HM, HR et ShR diminuent avec un taux de 25%. Les valeurs de  $k_2$  suivent l'ordre suivant,  $k_2 \text{ HM} > k_2 \text{ HR} > k_2 \text{ ShR}$ .

### DISCUSSION

La figure V.9 montre que la partie initiale de la courbe correspondante au matériau HM, présente un palier long, d'après Giles la signification du palier long représente une barrière de haute énergie qui empêche l'adsorption additionnelle de se produire qu'après la saturation de la monocouche [1].

La valeur de  $k_1$  correspondant à HM est de 122,92 L/mg. Cette valeur est plus importante par rapport aux deux autres valeurs correspondant à HR et ShR. Cela indique que de faibles concentrations sont suffisantes à la saturation de la monocouche. Ceci est attribué à la modification chimique du matériau HR : les nouveaux groupes fonctionnels se sont greffés sur la surface du matériau HR, ce qui a entraîné une augmentation de la densité des sites d'adsorption du matériau. Un travail similaire a été rapporté dans la littérature par Lima et al. Qui suggéraient l'utilisation du chitosane chimiquement modifié avec l'anhydride succinique dans l'adsorption du colorant BB9 [5] Cette modification chimique donne un puissant moyen de promouvoir de nouvelles propriétés d'adsorption.

Les valeurs de  $k_2$  suivent l'ordre suivant,  $k_2 \text{ HM} > k_2 \text{ HR} > k_2 \text{ ShR}$ , cela indique que la formation de la multicouche au niveau du matériau HM est beaucoup plus facile que celle formée au niveau des deux autres matériaux. Ceci est probablement dû à la cristallinité de chaque matériau. Par conséquent, la surface du matériau HM présente une surface cristalline importante comparée aux matériaux HR et ShR, dans laquelle la pénétration du soluté commence dans les sites internes du matériau [6].

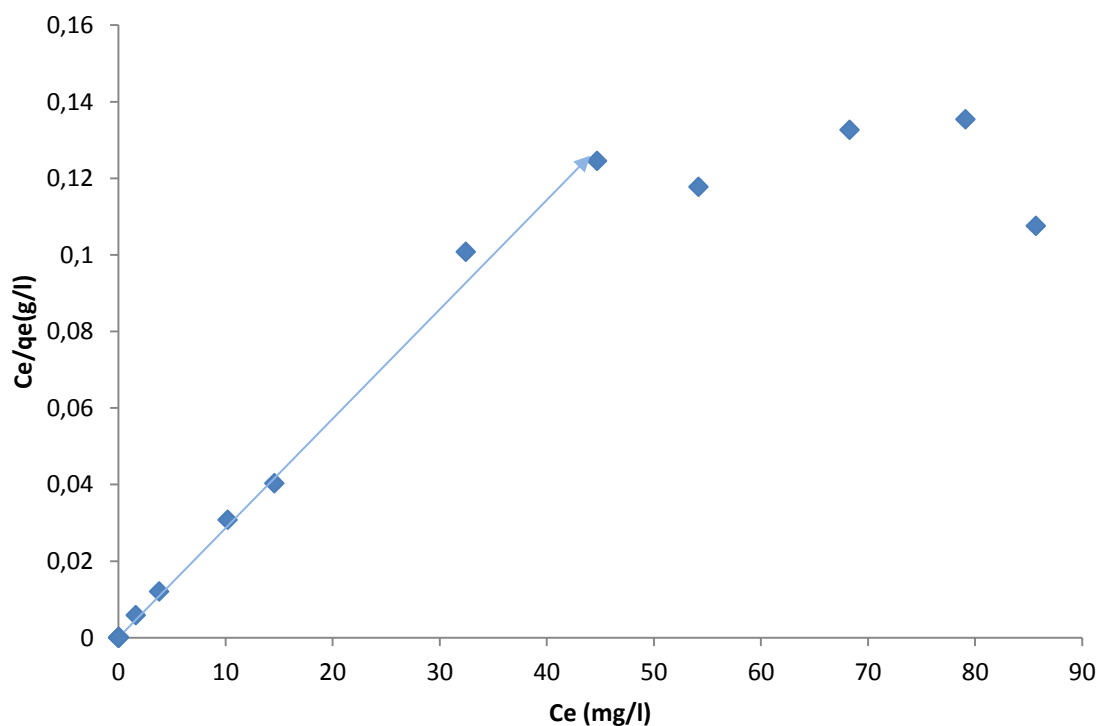
A partir du tableau V.II, la capacité d'adsorption des trois matériaux HM, HR et ShR est classée selon l'ordre suivant :  $\text{ShR} > \text{HM} > \text{HR}$ . Ceci peut être attribué au taux de chitine présent dans la carapace de crevette qui est beaucoup plus important que les deux autres matériaux [7].

### V.3.2. MODÉLISATION LINEAIRE DES EQUILIBRES ISOTHERMES D'ADSORPTION

D'après les coefficients de corrélation, le modèle de BET simule favorablement les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption correspondant au matériau HM, cela confirme le passage de la monocouche à la multicouche. Mais en occurrence, les figures V.7, V.8 et V.9 montrent que la partie initiale de chaque courbe a une forme différente. Ce qui explique que chaque courbe expérimentale lui correspond ses propres phénomènes d'adsorption. Pour avoir une meilleure compréhension, nous avons modélisé la partie initiale de la courbe d'isotherme d'adsorption correspondante au matériau HM par une simulation linéaire. Les modèles choisis sont Langmuir, Freundlich et Temkin.

La partie droite de la courbe de la figure V.7 est liée à la concentration de saturation  $C_s$ , cependant la partie gauche de la courbe représente la série des résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption qui peut être représentée en forme linéaire. Ces résultats sont ajustés de manière appropriée aux modèles proposés. La forme linéaire des résultats expérimentaux sont présentés sur les figures V.10, V.11 et V.12.

#### a) Modélisation linéaire d'isotherme d'adsorption selon Langmuir



*Figure V. 10.* Modélisation linéaire de l'isotherme d'adsorption du violet NR5 par la carapace du homard modifiée selon Langmuir.

#### b) Modélisation linéaire d'isotherme d'adsorption selon Freundlich.

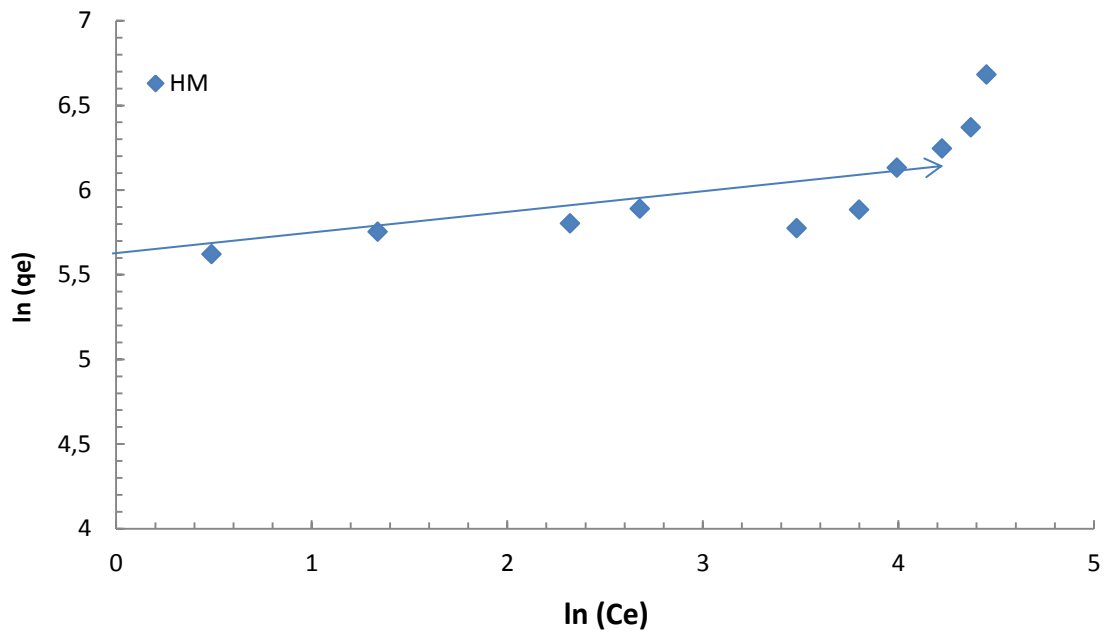


Figure V. 11. Modélisation linéaire de l’isotherme d’adsorption du violet NR5 par la carapace du homard modifiée selon Freundlich.

c) Modélisation linéaire d’isotherme d’adsorption selon Temkin

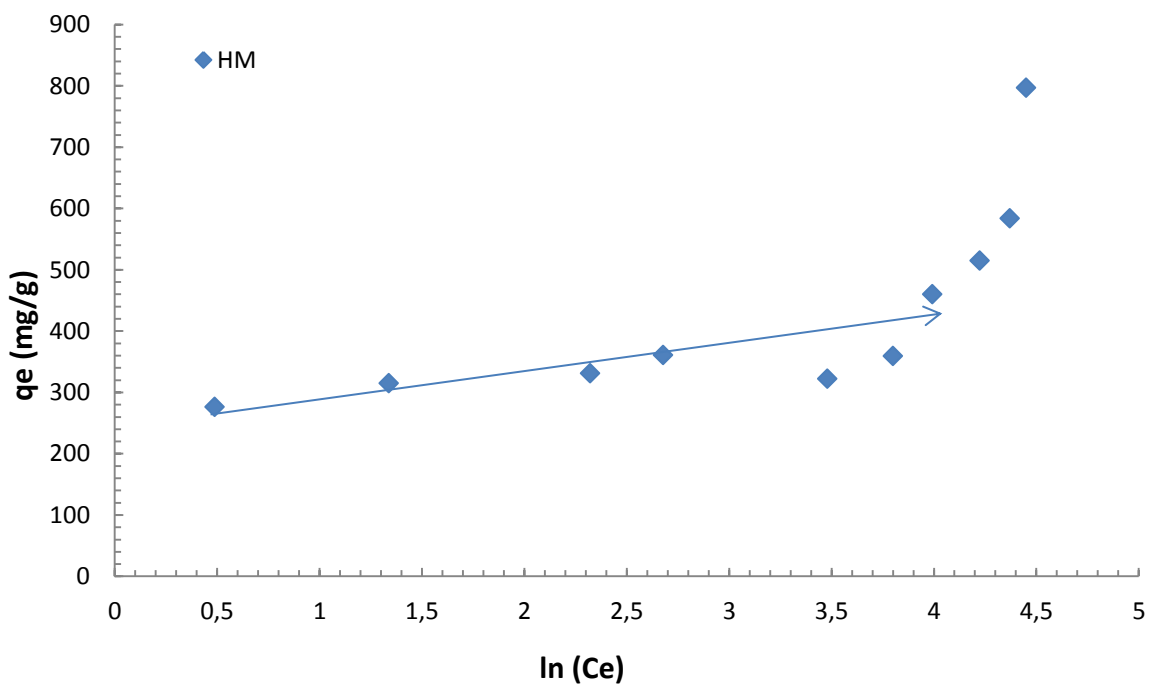


Figure V. 12. Modélisation linéaire de l’isotherme d’adsorption du violet NR5 par la carapace du homard modifiée selon Temkin.

Les figures V.10, V.11 et V.12 montrent que la modélisation des résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption par les trois équations proposées Langmuir, Freundlich et Temkin simule partiellement les isothermes d'adsorption du colorant le violet NR5 sur le matériau HM. Allant de la faible concentration (proche de 0 mg /l) jusqu'à une certaine concentration maximale à laquelle les modèles peuvent représenter linéairement les résultats obtenus.

Les modèles proposés sont adéquats pour représenter les résultats expérimentaux d'isotherme d'adsorption du colorant le violet NR5 sur le matériau étudié seulement dans un intervalle allant de 0 mg/l à 50 mg/l. Les paramètres de la régression linéaire par les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont été regroupés dans le tableau V.3.

### V.3.3. RÉCAPITULATION DES RESULTATS ET DISCUSSION

Le tableau ci-dessous regroupe les paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin obtenus après adsorption en mode batch du colorant le violet NR5 par le matériau HM.

**Tableau V.III. Les modèles d'isothermes d'adsorption et leur forme linéaire**

Modèles	Paramètres	HM
<b>Langmuir</b>	$q_m$ (mg/g)	344,82
	$k_l$ (l/g)	7,25
	$R^2$	0,996
<b>Freundlich</b>	$k_f$ (l/g)	282,50
	n	16,33
	$R^2$	0,93
<b>Temkin</b>	$q_m$ (mg/g)	17.79
	$k_T$	9601698.23
	$R^2$	0,79

**DISCUSSION :**

L'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption se produit sur une surface homogène par une adsorption de type monocouche sans les interactions entre les molécules du soluté.

D'après le tableau V.3, la représentation des résultats expérimentaux correspondants au matériau HM est meilleur par rapport aux deux autres matériaux HR et ShR. Les coefficients de corrélation sont très bons ( $R > 0,99$ ). Cependant, la valeur du paramètre  $k_l$  correspondant au matériau HM est supérieure à celle de HR et ShR. Cette supériorité importante ne peut être expliquée que par la grande affinité entre le colorant le violet NR5 et le matériau HM d'une part, et d'autre part cela indique que la saturation de la monocouche n'est produite qu'avec les faibles concentrations à l'équilibre, ce qui implique que la courbe d'isotherme a pris la forme rectangulaire pour achever la saturation de la monocouche [8]. Comme il est clairement montré dans la figure V.8.

Les valeurs des coefficients de corrélation et des paramètres obtenus en appliquant les modèles de Freundlich et de Temkin révèlent que la simulation est défavorable.

**References chapitre V**

- [1] C. H. Giles., T. H. MacEwan., N. Nakhwa., D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis Of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids.(1960).
- [2]özcan AS.,Erdem B., özcan A., 2004. Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [3] Kagi F., Ozmohei S., (2004). Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [4] Ebadi A.; Soltan Mohammadzadeh J. S.; Khudiev, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? Adsorption 2009, 15, 65–73.
- [5]Lima IS., Ribeiro ES., Airoidi C. The use of chemically modified chitosan with succinic Anhydride in the methylene blue adsorption. Quim Nova 2006; 29:501-6.
- [6]G.Crini., P. Badot. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide for Dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch Studies: A review of recent literature. Prog. Polym. Sci. 33 (2008) 399–447.
- [7]Crini G., Badot P.M., Guibal E., 2009. Chitine et Chitosane du Biopolymère à l'application Ed : Presses Universitaires de Franche Comté. 304 p.
- [8] J.S. Piccin., L.A. Feris., M. Cooper., M. Gutterres. Dye adsorption by leather waste: mechanism diffusion, nature studies, and thermodynamic data, journal of Chemical Engineering and Data 58 (2013) 873-882.
- [9] Lagergren S. 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöester stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapskadeùiens Handlingar 24, 1-39.
- [10] Ho Y.S., Mckay G. 1998, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by Wood. Trans.Institution Chem. Eng. 76, 183-191.
- [11] Behnamfard A., Salarirad M.M. 2009, Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon, Journa of Hazardous Materials. 170, 127-133.
- [12] Weber W.J., Morris J. 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanitary Eng. Division Proceedings Am. Soc. Civil Engineers SA2, 31-59.
- [9] Annadurai G., Lee J. F., 2008, Equilibrium studies on the adsorption of acid dye into chitinEnvironmental chemistry letters 6, 77-81.
- [10]Ho YS., Chiang TH., Hsueh YM., (2005). Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.
- [11] McKay G., Blair HS., Gardner JR. (1983), Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées. Ed : Presse Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, p 187-234.

[12] Otero M., Rozada F., Moran A., Calvo L. F., Garcia A. L. 2009, Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge-based sorbents: Competitive effects. *Desalination* 239, 46-57.

[13] Elbariji S., Elamine M., Eljazouli H., Kabili H., Lacherai A., Albourine A., 2006, Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *Comptes Rendus Chimie* 9, 1314-1321.

[14] Kassale A., Barouni K., Bazzaoui M., Martinsb J.I., Albourine A., 2015, Methylene blue adsorption by cotton grafted with succinic anhydride. *Physicochemical Process at the Interface* 51, 382-389.

## ***CHAPITRE VI***

### **ÉLIMINATION DU CADMIUM (II) PAR LA CARAPACE DE LA CREVETTE BRUTE**

**CHAPITRE VI****ÉLIMINATION DU CADMIUM (II)****PAR LA CARAPACE DE LA CREVETTE BRUTE**

Cette deuxième partie d'étude s'est focalisée sur la rétention du cadmium Cd(II) sur la carapace de la crevette qui s'est orientée essentiellement sur l'étude de l'effet de température. L'espèce de crustacés étant collectée à partir des déchets de cuisines, nous avons procédé au lavage avec l'eau de robinet plusieurs fois afin de la débarrasser de la chair, du gras et des salissures ; un rinçage à l'eau distillée a été effectué en dernier lieu.

Afin de préparer nos adsorbants, la carapace de la crevette est ensuite séchée à l'air libre pendant 72h, cette opération nous permet d'éliminer le surplus d'eau. Le séchage est, ensuite, complété dans une étuve à 40°C. Afin d'avoir des matériaux homogènes avec une granulométrie uniforme ; les carapaces séchées ont été broyées puis tamisées aux diamètres désirés.

Pour préparer l'adsorbât, des solutions aqueuses en Cd (II) ont été préparées à partir de Cd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O. Les concentrations résiduelles en cadmium ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique (type Perkin Elmer).

Plusieurs paramètres peuvent influencer l'élimination de cet élément métallique sur la carapace de la crevette tels que : la granulométrie, l'effet de pH et l'effet de température.

***VI.1. INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE***

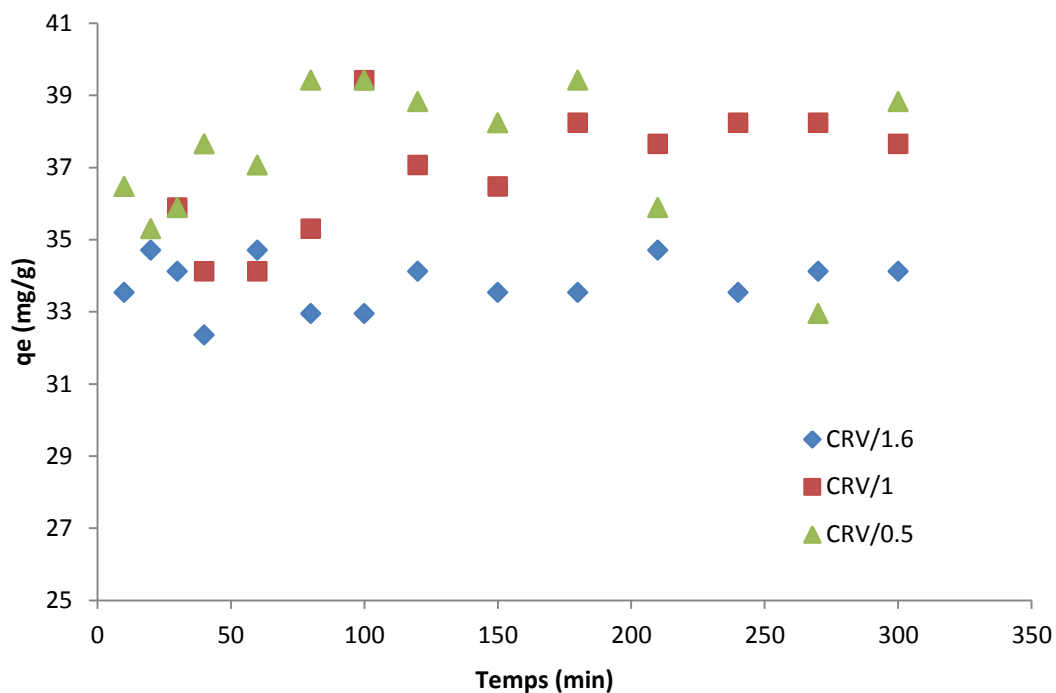
Le matériau séché est broyé à l'aide d'un mortier en porcelaine, puis tamisée à des granulométries de 0,5 - 1 et 1,6 mm.

L'espèce de la crevette : *Aristeus antennatus* est notée CRV.

Les matériaux obtenus après tamisage seront notés : CRV/0,50 – CRV/ 1 - CRV/1,6 où les indices 0,5, 1 et 1,6 indiquent les diamètres des particules en (mm).

Des cinétiques d'adsorption sont établies afin d'apprécier l'influence de la granulométrie, avec un volume de solution métallique de 50ml d'une concentration de 50mg/l, et une masse de matériau de 25mg, mise sous agitation magnétique pendant des temps variant de 5 à 180 min.

La suspension est alors filtrée puis le surnageant soumis à la procédure d'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique.



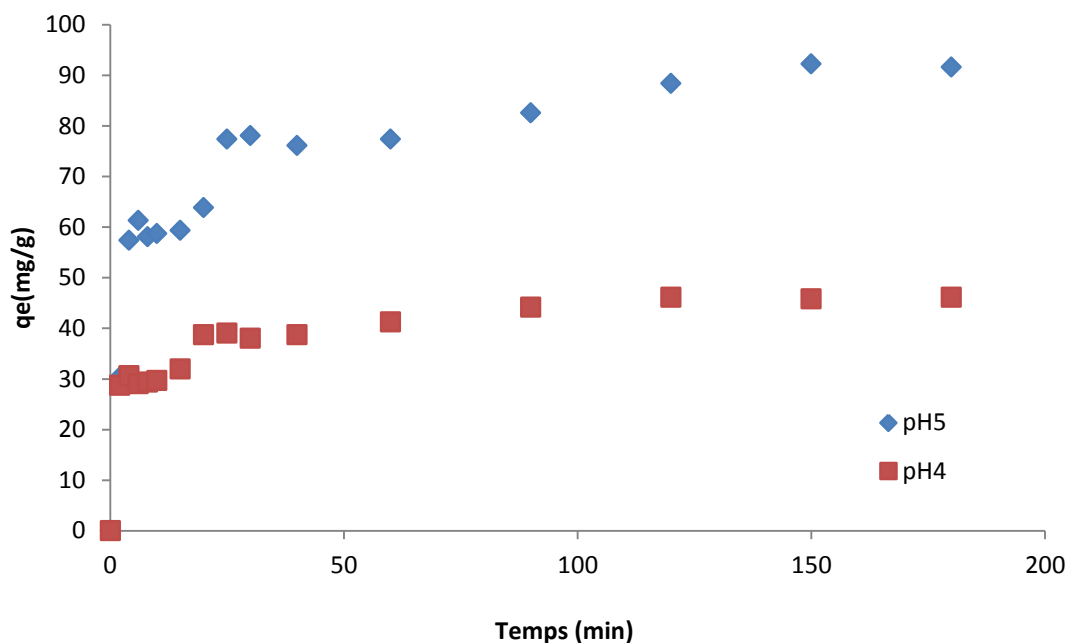
**Figure VI.1.** Influence de la granulométrie sur l'élimination du Cd (II) par CRV

Les cinétiques d'adsorption établies (figure VI.1) pour les différentes granulométries au pH libre montrent une influence de ce paramètre. Plus la granulométrie diminue plus l'élimination est importante. C'est ainsi que les capacités d'adsorption enregistrées sont inversement proportionnelles à la granulométrie et donc les valeurs des capacités les plus élevées sont enregistrées pour la granulométrie de 0,5mm. Ce résultat est prévisible car la surface spécifique d'adsorption augmente lorsque la taille des particules diminue.

Pour la suite de notre travail, nous avons choisi le diamètre des grains du matériau de 0,5mm.

## VI.2. INFLUENCE DU pH INITIAL SUR L'ÉLIMINATION DU Cd (II)

Une suspension de 25 mg de carapace de crevette CRV dans 50 ml d'une solution de cadmium Cd (II) à une concentration de 50mg/l est mise sous agitation magnétique pendant des temps variant de 5 à 180 min. les pH sont ajustés à 4 et 5. La température de l'expérience est la température ambiante. La suspension est alors filtrée puis le surnageant soumis à la procédure d'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique.



**Figure VI.2.** Influence du pH sur l'élimination du Cd (II) par CRV

La figure VI.2 présente l'influence du pH sur la fixation du cadmium Cd (II) sur le matériau CRV. Elle illustre clairement un écart notable entre les quantités adsorbées correspondantes au pH5 et les quantités adsorbées correspondantes au pH4. D'après Crini (2004) [1], Cela est expliqué par la fixation des cations métalliques sur la chitine ou le chitosane qui augmente avec le pH en raison d'une limitation de l'effet de compétition des protons. En outre, en se référant à l'étude de Benguella et Benaissa (2002) [2], l'étude de l'effet de pH s'est limitée au pH 5 afin d'éviter la valeur du pH de précipitation du cadmium Cd (II) qui est au-delà de 6,6.

### **VI.3. EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR L'ÉLIMINATION DU Cd (II)**

#### **VI.3.1. ETABLISSEMENT DES ISOTHERMES D'ADSORPTION**

Les isothermes d'adsorption du cadmium sur la carapace de la crevette à l'état brut CRV sont déterminées pour quatre températures : 20, 30, 40 et 50°C. Elles sont exploitées afin de calculer les paramètres thermodynamiques et ainsi mettre en évidence la nature endothermique ou exothermique de la fixation.

Des suspensions de 25mg de matériau CRV dans 50ml de solution de cadmium à différentes concentrations allant de 10 à 100 mg/l. sont placées sous agitation pendant une heure et demie. Les suspensions sont thermostatées aux températures choisies. Le pH est préalablement ajusté à 5. L'analyse est effectuée après filtration par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Nous représentons sur des figures séparés les différentes isothermes pour bien visualiser l'évolution de l'adsorption pour chaque température. Nous allons par la suite essayer d'expliquer les différents comportements ainsi que les différents phénomènes physiques qui peuvent intervenir au cours du processus d'adsorption.

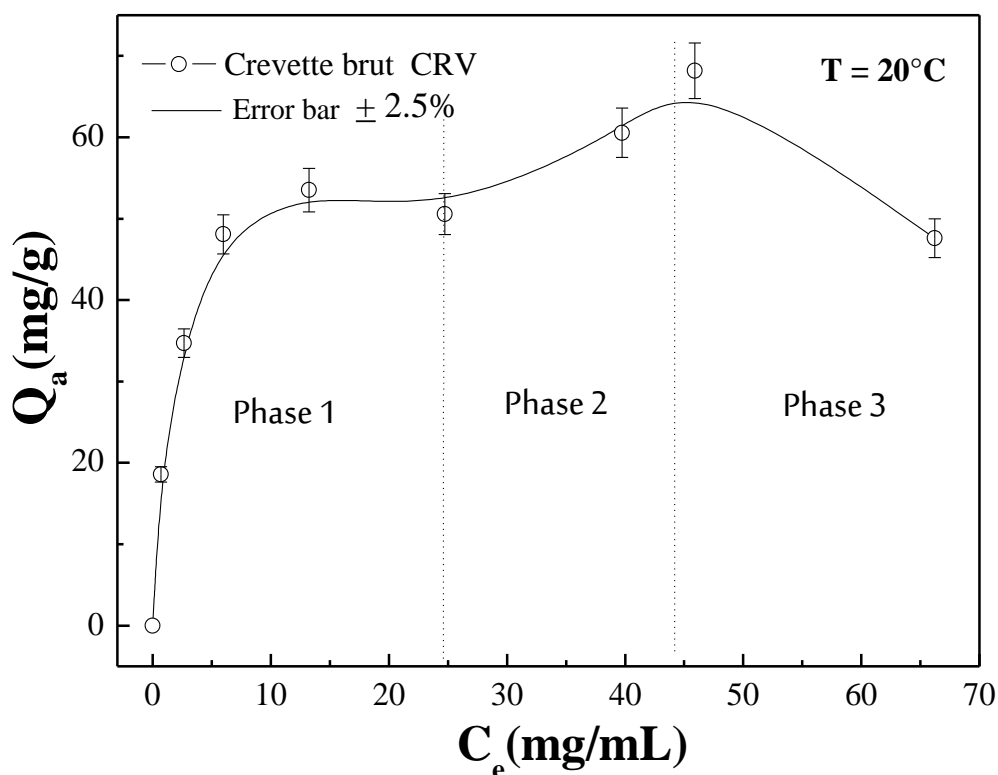


Figure VI.3. Isotherme du cadmium sur le matériau CRV à T 20°C.

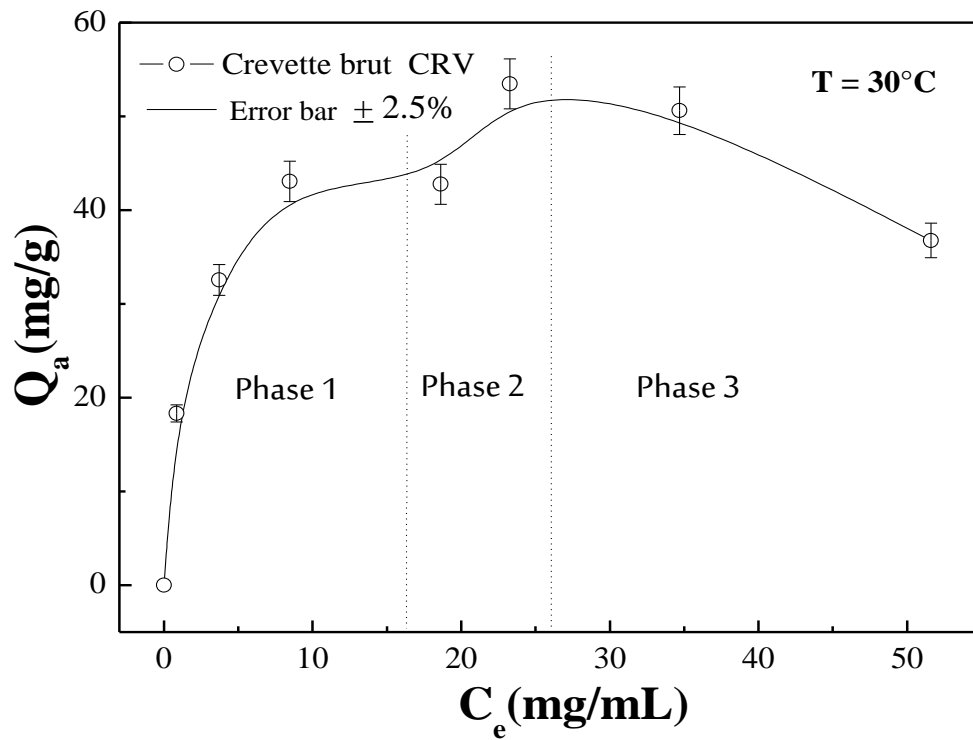
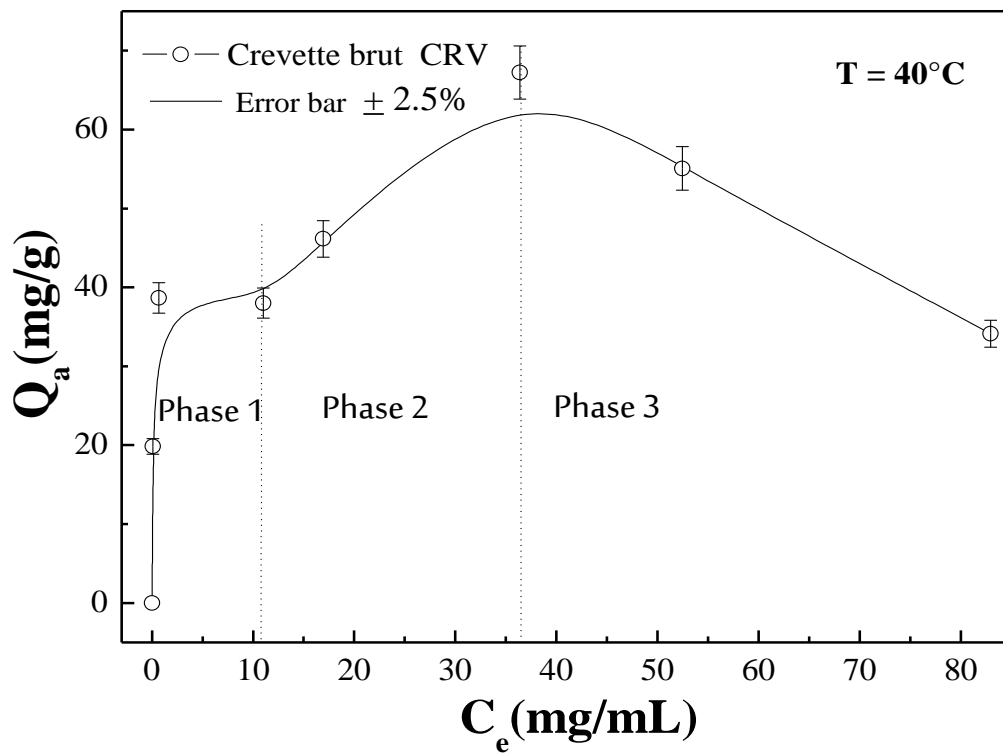
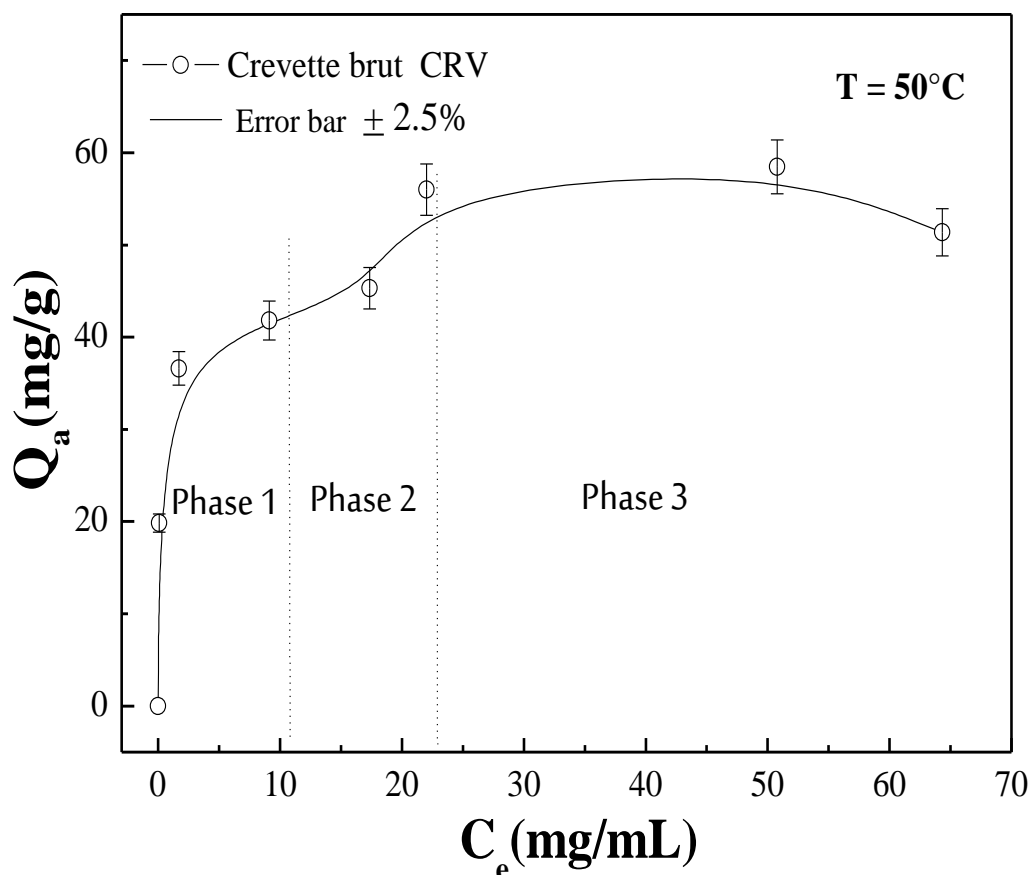


Figure VI.4. Isotherme du cadmium sur le matériau CRV à T 30°C.



**Figure VI.5.** Isotherme du cadmium sur le matériau CRV à T 40°C.



**Figure VI.6.** Isotherme du cadmium sur le matériau CRV à T 50°C

D'après les figures VI.3, VI.4, VI.5 et VI.6, les courbes isothermes obtenues, correspondantes aux différentes températures (20°C, 30°C, 40°C, 50°C) lors de l'adsorption du cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) sur la surface de la carapace de la crevette brute (CRV), montrent que l'adsorption s'est déroulée en trois phases.

**Phase I :** Au début de l'adsorption et pour des faibles concentrations de la solution, les quatre figures montrent une concavité tournée vers le bas. Ceci peut être attribué à un abaissement du nombre des sites d'adsorption libres (non occupés) pendant la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont négligeables [3].

**Phase II :** L'isotherme d'adsorption pour les quatre figures présente également une concavité tournée vers le haut, aux concentrations élevées, qui traduit d'après Khalfaoui Mohammed (2015) [4], la forte interaction entre les molécules adsorbées et par conséquent l'énergie de l'adsorption s'amointri d'une part et d'autre part, les forces de répulsion entre

les ions du cadmium présents dans la solution augmentent et provoquent une migration des ions du cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) de la solution vers le solide.

**La phase III :** l'isotherme des quatre figures présente une chute des capacités d'adsorption ( $q_e$ ), qui traduit une désorption visible aux fortes concentrations. D'après Khalfaoui Mohammed, cela est probablement dû à l'importance de la force de répulsion entre les atomes du cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) au niveau des fortes concentrations, provoquant ainsi une forte répulsion entre les ions du cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) adsorbés et les ions du cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) du soluté ; ce qui a engendré une désorption.

### VI.3.2. MODÉLISATION DES ÉQUILIBRES ISOTHERMES D'ADSORPTION PAR LE MODÈLE DE MONOCOUCHE COUPLÉ À LA LOI DES GAZ RÉEL.

Pour tenir compte des répulsions entre les ions du cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) en solution, nous avons adopté le modèle de la monocouche couplé à la loi des gaz réels basé sur l'équation de Vander waals, publié en 2015 par Khalfaoui Mohammed et al.[4] dont l'expression est donnée par :

$$Q_a(c_e) = \frac{nN_m}{1 + \left( w \frac{1-bc_e}{c_e} e^{2\beta a c_e} e^{-\frac{bc_e}{1-bc_e}} \right)^n} \quad (1)$$

Où

$C_e$  (mg/ml): est la concentration de la solution à l'équilibre ;

$n$  : est le nombre des molécule(s) adsorbées par un seul site;

$N_m$  (mg/g) : la densité des sites récepteurs ;

$b$  (ml/mg) : représente le covolume de la molécule adsorbée ;

$a$  (j.ml/mg) : est la cohésion de pression moléculaire correspondante ;

$\beta$  : est exprimée par la relation suivante ( $1/k_B T$ ) où

$K_B$  : la constante de Boltzmann, et

$T$  : la température expérimentale.

$w$ : est le paramètre énergétique qui est donné par la formule suivante :

$$w = z_{gtr} e^{-\beta\varepsilon} = C_s e^{-\frac{\Delta E^a}{RT}} \quad (2) \quad [5]$$

D'où

$C_s$  (mg/ml) : est la concentration de la solubilité de l'adsorbat ;

$R$  (J/K.mol): est la constante des gaz parfait,

$\Delta E^a$  (KJ/mol): est l'énergie de l'adsorption, et

$Z_{gtr}$ : est la fonction de partition de translation pour les molécules des gaz parfaits par unité de volume.

En fait, ce modèle est une extension du modèle de Langmuir qui est supposé comme étant un modèle conçu pour un système d'adsorption parfait, développé pour l'adsorption d'un gaz puis adapté pour un milieu liquide. Par ailleurs, d'après le modèle traditionnel de Langmuir est très simplifié et ne reflète pas la réalité que dans des conditions bien déterminées. Dans une tentative d'améliorer le modèle de Langmuir, Khalfaoui et al. ont développé plusieurs modèles basés sur la théorie de physique statistique afin de donner un sens physique aux différents paramètres intervenants dans un tel modèle. Parmi ces modèles, nous avons étudié d'une manière attentive le modèle monocouche couplé à la loi des gaz parfait décrivant ainsi les différentes interactions moyennes intervenant dans un processus d'adsorption.

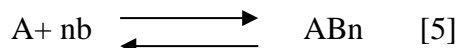
#### ➤ **Définition du modèle de monocouche couplé à la loi des gaz réels**

Le modèle de monocouche couplé à la loi des gaz réels, a été développé en adoptant l'approche de la physique statistique dans l'ensemble grand canonique, en faisant une structure appropriée afin de décrire un phénomène qui n'appartient pas aux systèmes simples de la physique traditionnelle.

Tout en prenant en considération des paramètres ayant une signification précise et spécifique dans le développement du modèle, ceci a donné une formulation spécifique permettant ainsi une description microscopique détaillée du processus d'adsorption. Précisément, dans notre cas, nous avons pris en compte les interprétations physiques du phénomène en introduisant les conditions expérimentales.

Par conséquent, le principal avantage de ce modèle par rapport aux modèles précédents, c'est qu'il prend en considération en l'occurrence les interactions latérales entre les molécules adsorbées.

Il est à noter que la réaction d'adsorption peut être représentée par la réaction suivante,



A : site récepteur de l'adsorbant solide ;

B : adsorbant.

n : coefficient stœchiométrique, peut prendre différentes valeurs :  $n < 1$ ,  $n = 1$ ,  $n > 1$ .

La figure ci-dessous illustre cette description :

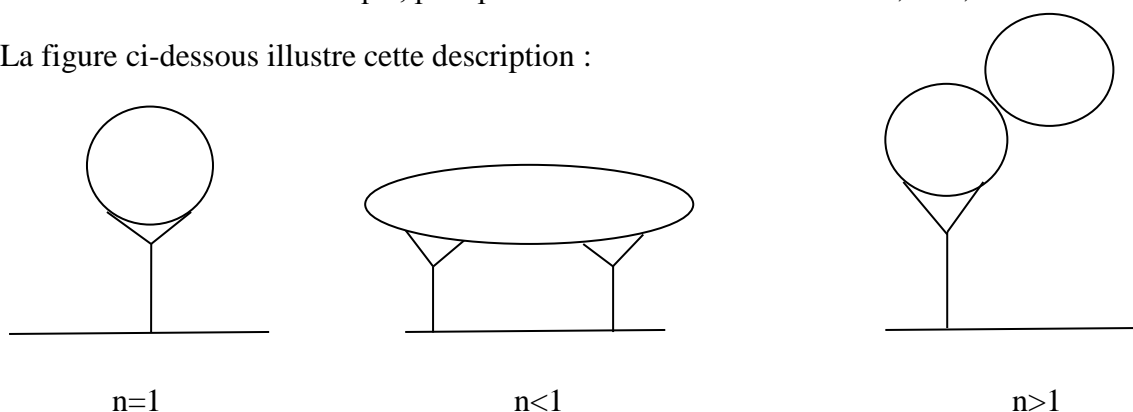


Figure VI.7. Les différentes valeurs de n

Il est aussi à noter que ce dernier modèle est basé sur l'équation de Vander Waals :

$$\left( P + \frac{n^2 a}{v^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (3)$$

➤ **Contexte théorique du l'étude d'adsorption**

L'étude du process d'adsorption nécessite l'utilisation de l'ensemble grand canonique car ce dernier implique les interactions entre les molécules adsorbées et les molécules à l'état libre. On suppose que tout site récepteur donné peut être vide ( $N_i = 0$ ) ou occupé ( $N_i = 1$ ). Tel que la fonction de partition de l'ensemble grand canonique est écrite comme suit. [4]

- $Z_{gc} = \sum_{N_i=0,1} e^{-\beta(-\epsilon - \mu)N_i} \quad (4)$

Où,  $\beta (= 1/K_B T)$  est le facteur de Boltzmann,  $(-\epsilon)$  est l'énergie d'adsorption du site récepteur et  $\mu$  est le potentiel chimique. T est la température et  $K_B$  est la constante de Boltzmann.

Selon l'équilibre thermodynamique, la loi de l'action de masse s'écrit comme suit :

- $\mu_m = \frac{\mu}{n}$  et  $\epsilon_m = \frac{\epsilon}{n}$  (5)

Où, l'indice m indique le transport de la molécule adsorbée et n est le nombre de fraction des molécules adsorbées par site.

Pour prendre en compte les interactions latérales entre les constantes ; le potentiel chimique de la molécule adsorbée est considéré comme un gaz parfait dans l'approximation de Van der Waals est écrit comme suit :

- $\mu = \frac{1}{N}(F + PV)$  (6) [6]

Avec  $F$  est l'énergie libre,  $P$  est la pression,  $V$  est le volume and  $N$  est le nombre des molécules.

Si on compare le potentiel chimique correspondant au gaz parfait  $\mu_p$ , on

- $\mu = \mu_p + K_B T \ln \frac{V}{V-Nb} + K_B T \frac{bN}{V-Nb} - 2a \frac{N}{V}$  (7) [6]

Où,  $b$  est le covolume de la molécule adsorbée et  $a$  est la pression de la cohésion moléculaire.  $K_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température.

Le nombre d'occupation des sites à la surface  $N_0$ , calculé à partir de  $N_m$  qui est le nombre de sites récepteurs identiques.

- $N_0 = K_B T \frac{\partial \ln(Z_{gc})^{N_m}}{\partial \mu} = \frac{N_m}{1 + \left[ w \frac{1-bc}{c} e^{\frac{2a}{K_B T} C} \frac{-bC}{e^{1-bC}} \right]^n}$  (8) [7]

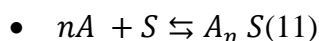
Où,  $w$  est le paramètre énergétique qui est écrit comme suit

- $w = Z_{gtr} e^{-\beta s} = C_s e^{\frac{\Delta E^a}{RT}}$  (9)

Où,  $Z_{gtr}$  est la fonction de partition de translation pour une molécule de gaz parfait par unité de volume, qui est donnée par (khalfaoui et al., 2003) [7] :

- $Z_{gtr} = \left( \frac{2\pi K_B T}{h^2} \right)^{3/2}$  (10)

La réaction de l'adsorption doit inclure le coefficient de stœchiométrie, n, comme suit :

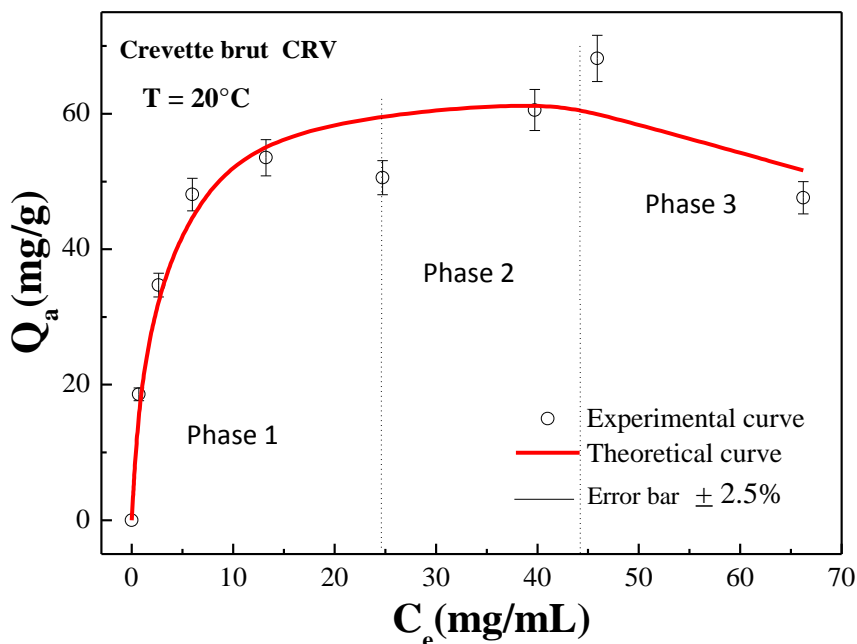


Finalement, l'expression du modèle de monocouche couplé au gaz réel est écrite comme suit [4]:

$$Q_a(c_e) = \frac{nN_m}{1 + \left( w \frac{1-bc_e}{c_e} e^{2\beta ac_e} e^{-\frac{bc_e}{1-bc_e}} \right)^n}$$

### VI.3.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les figures ci-dessous présentent une illustration de l'ajustement des différentes isothermes d'adsorption ainsi réalisées par le modèle monocouche couplé à la loi des gaz réels.



**Figure VI.8.** Isotherme du cadmium sur le matériau CRV par le modèle de monocouche couplé au gaz réel à T 20°C

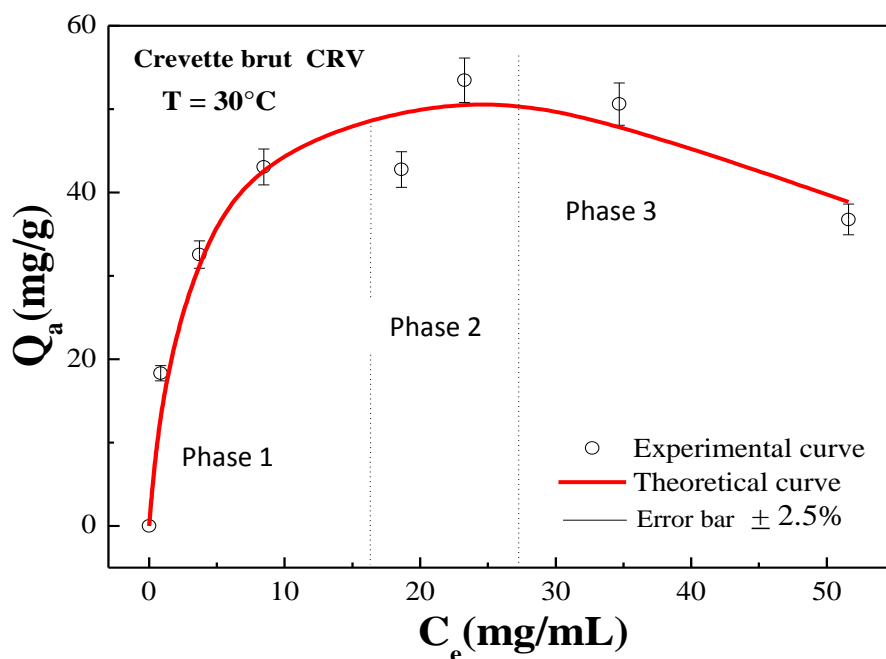


Figure VI.9. Isotherme du cadmium sur le matériau CRV par le modèle de monocouche couplé au gaz réel à T 30°C

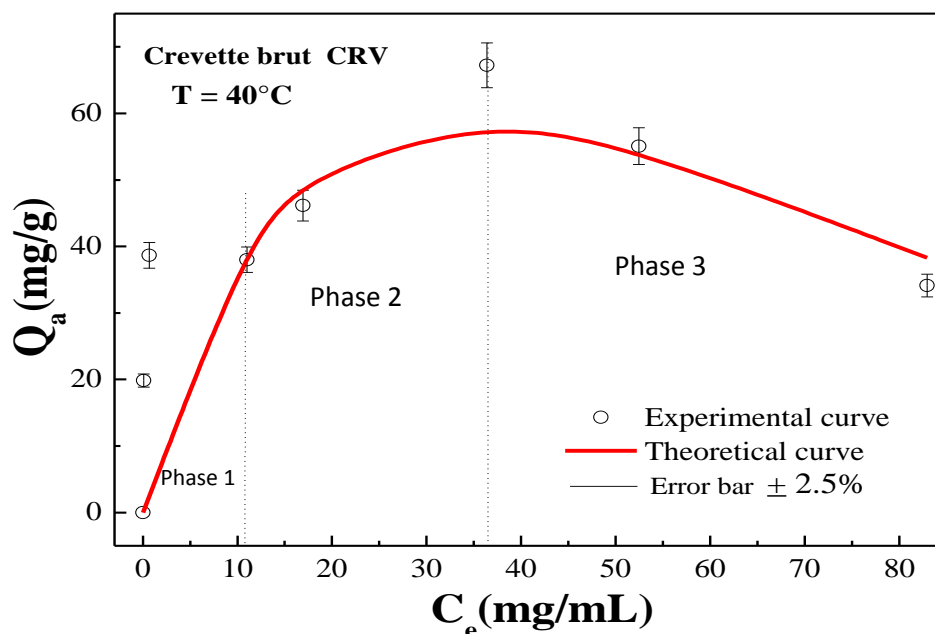
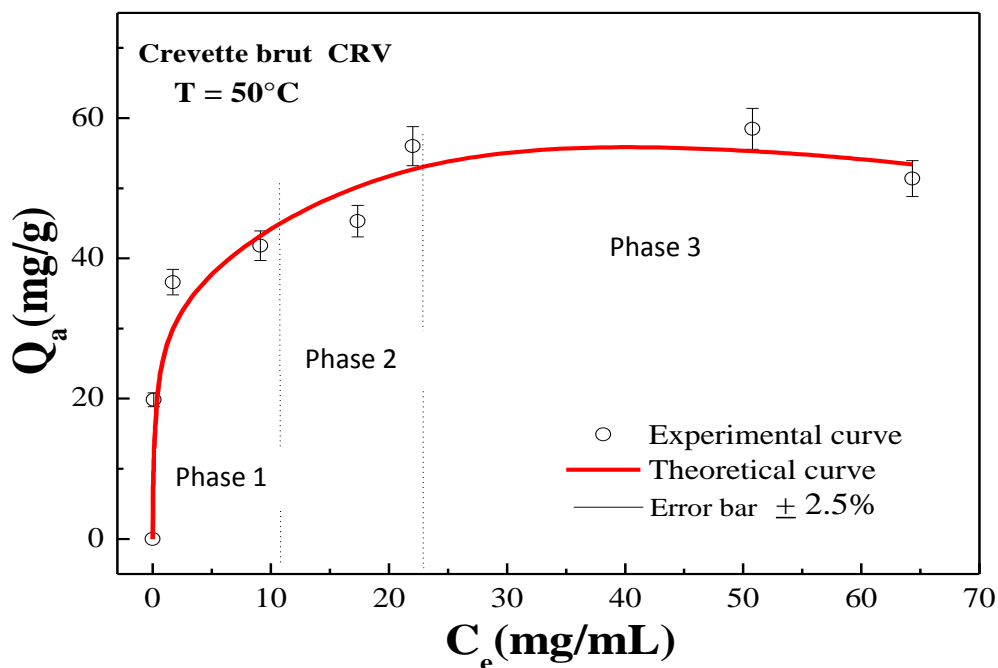


Figure VI.10. Isotherme du cadmium sur le matériau ShR par le modèle de monocouche couplé au gaz réel à T 40°



**Figure VI.11.** Isotherme du cadmium sur le matériau CRV par le modèle de monocouche couplé au gaz réel à T 50°C

Le tableau ci-dessous regroupe les paramètres du modèle de monocouche couplé à la loi des gaz réels obtenus après adsorption en mode batch de Cd (II), sur la carapace de la crevette brute CRV.

**Tableau VI.I.** Récapitulation des paramètres du modèle de monocouche couplé au gaz réel.

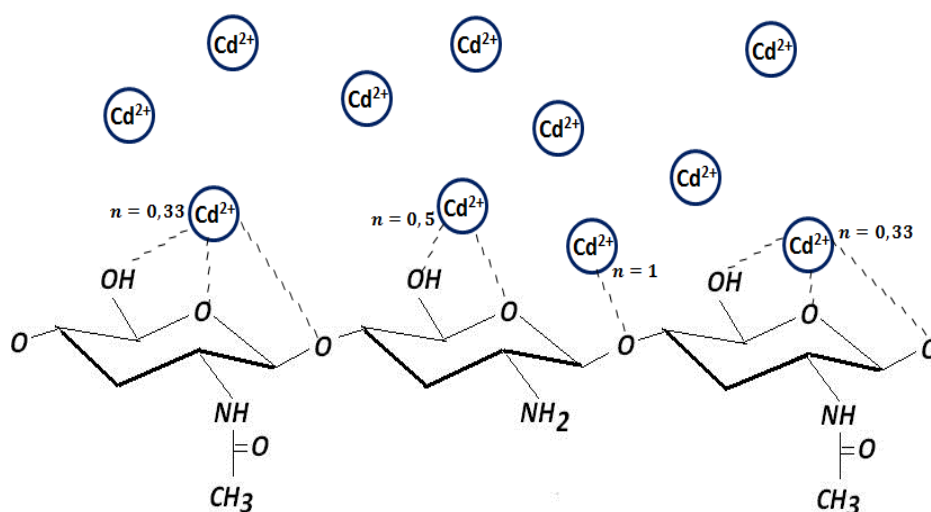
Modèle monocouche couplé à la loi des gaz réels							
T°C	N	N <sub>m</sub> (mg/g)	A (J.mL/mg)	w (mg/mL)	B (mL/mg)	R <sup>2</sup>	ARE (%)
20°C	0,515	602,945	7,22E-23	141,781	-5,065E-05	0,98943	4,837
30°C	0,595	494,282	1,02E-22	98,093	-6,522E-05	0,99671	4,662
40°C	0,838	3537,086	6,2839E-23	1307,399	-2,451E-05	0,99017	6,881
50°C	0,223	20321,348	7,0533E-23	349,361E7	-6,557E-05	0,99869	2,295

## • DISCUSSION

D'après les résultats d'ajustement, nous avons constaté que les résultats expérimentaux sont simulés favorablement au modèle de monocouche couplé à la loi des gaz réel avec des coefficients de corrélations  $0,98 < R^2 < 0,99$ . Il est très important de noter que la relation de monocouche couplée à la loi des gaz réel décrit parfaitement la désorption au niveau des concentrations élevées pour les quatre cas étudiés ; phénomène qui n'a pas été tenu en compte par d'autres modèles de la littérature, à nos connaissances.

Les résultats expérimentaux obtenus par l'étude de l'effet de température ont répondu favorablement au modèle de monocouche couplé à la loi des gaz réel qui a simulé les trois différentes phases dont la troisième prévoit la désorption, cela explique l'échec de la simulation à nos résultats expérimentaux par les modèles classiques tels que Langmuir et Freundlich puisque ces derniers présentent une saturation.

Les valeurs du coefficient stœchiométrique ( $n$ ) sont inférieures à l'unité ( $n < 1$ ). Par conséquent, ce ci suggère que la fixation des cations du cadmium s'effectue par formation d'un complexe entre 1 unité d'acétamide ( $\text{NHCOCH}_3$ ) de chitine et un atome de cadmium, complété par la contribution de 2 ou 3 hydroxyles. La figure VI.12 illustre schématiquement l'adsorption du cadmium sur la chitine prise comme modèle représentatif de la carapace de la crevette CRV.



**Figure VI.12.** Fixation du Cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) sur la surface de la chitine : Illustration schématique de l'adsorption sur la Chitine prise comme modèle représentatif de la carapace de la crevette CRV

**VI.3.4. DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ADSORPTION**

En exploitant l'équation (2), nous avons pu calculer l'énergie d'adsorption en utilisant les résultats d'ajustement, en particulier, le paramètre (w) ainsi que la concentration de solubilité donnée expérimentalement ( $C_s = 2150 \text{ g/l}$  à  $T = 20^\circ\text{C}$ ). On suppose que la solubilité de Nitrate de cadmium reste constante pour des températures variant de 20 à  $50^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI.II montrant que l'adsorption est bien physique.

**Tableau VI.II :** Energie d'adsorption du cadmium Cd (II) sur la carapace de la crevette pour chaque température.

T ( $^\circ\text{C}$ )	20	30	40	50
$-\Delta E^a (\text{kJ/mol})$	-6,624	-7,777	-1,294	38,404

**RÉFÉRENCES CHAPITRES VI**

- [1] Guibal E, Vincent T. 2004. Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées. Ed : PresseUniversitaires de Franche-Comté, Besançon, chapitre4, P. 138-186.
- [2] Benguella B., Benaissa H., 2002. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: Kinetic and equilibrium studies. Water Research 36, 2463-2474.
- [3] Crini G., Badot P.M., Guibal E., 2009. Chitine et Chitosane du Biopolymère à l'applicationEd : Presses Universitaires de Franche Comté. 304 p.
- [4] Khalfaoui M., El ghali A., Aguir C., Mohamed Z., Bouab M.H.V., Ben Lamine A., 2015. Study on adsorption of herbicide onto functionalized cellulose extracted from *juncus acutus*L. plant: Experimental results and theoretical modeling. Industrial Crops and Products 67, 169-178.
- [5] Khalfaoui M., Bouab M.H.V., Ghautier R., Ben Lamine A., 2002. Dye adsorption by modified cotton. Steric and energetic interpretations of model parameter behaviors. Adsorption Science & Technology. vol 20 N°1.
- [6] Diu B., Guthmann C., Lederer D., Roulet B. 1989. Physique statistique.
- [7] Khalfaoui M., Knani S., Hachicha M.A., Benlamine A., 2003. New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. Journal of Colloid and Interface Science 263, 350-356.

## ***CONCLUSION***

## CONCLUSION

La première partie de ce travail de recherche, son objectif est de réaliser une étude détaillée des phénomènes d'adsorption du colorant le violet NR5 sur trois matériaux différents. Il s'agit des carapaces du homard (HR) et de la crevette (ShR) à l'état brut et de la carapace du homard modifié avec l'anhydride succinique (HM).

Les isothermes d'adsorption et les cinétiques obtenues sont étudiées et modélisées par différentes équations afin de calculer les paramètres relatifs aux équilibres d'adsorption et d'évaluer les vitesses et les coefficients cinétiques.

Les résultats expérimentaux obtenus par l'étude des isothermes d'adsorption révèlent la fixation en multicouche du colorant sur les trois matériaux étudiés HR, ShR, HM de type H3 et L3a.

Une excellente et parfaite représentation expérimentale des isothermes d'adsorption est obtenue à l'aide du modèle de BET. Les coefficients de corrélation s'approchent à l'unité ( $R > 0.99$ ). Suivant les capacités d'adsorption maximales calculées par l'équation de la BET, le matériau ShR est le plus performant. Cela est attribué au taux de chitine très élevé présent dans la carapace de la crevette.

La modélisation linéaire d'une portion des résultats expérimentaux obtenus par les trois matériaux étudiés HR, HM et ShR par les modèles (Langmuir, Freundlich et Temkin), indiquent que les matériaux se manifestent différemment avec le colorant le violet NR5 et permet d'établir les points suivants :

Le modèle de Langmuir répond favorablement aux résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption qui correspondent au matériau HM, avec un coefficient de corrélation proche de l'unité ( $R > 0.99$ ) et d'une valeur très élevée du paramètre de Langmuir ( $k_L = 7,25 \text{ L.mg}^{-1}$ ). Les équations de Freundlich ainsi que de Temkin ne conviennent pas aux résultats expérimentaux correspondants au même matériau étudié. De ce fait, nous retiendrons que la formation de la multicouche ne s'est produite qu'après la saturation de la monocouche et qu'avec les faibles concentrations.

La représentation linéaire des trois théorèmes (Langmuir, Freundlich et Temkin) sur les résultats obtenus par le matériau HR est excellente. D'après les coefficients de corrélation et les paramètres de Langmuir et de Freundlich, nous pouvons retenir que la capacité

d'adsorption maximale n'est obtenue qu'avec les faibles concentrations et qu'il s'agit d'une grande affinité entre le matériau HR et le colorant le violet NR5. En revanche, la modélisation des résultats expérimentaux obtenus par le matériau ShR par le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir indique que la capacité d'adsorption maximale n'est atteinte qu'avec les fortes concentrations.

L'étude de la modélisation des cinétiques d'adsorption du colorant le violet NR5 sur les trois matériaux étudiés HR, HM et ShR permettent de générer plusieurs résultats et de caractériser les deux étapes limitantes des cinétiques d'adsorption.

Une excellente adéquation entre les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption qui correspondent au matériau HM avec les trois théorèmes appliqués (le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre et Elovich), ce qui suggère que l'adsorption est de nature chimique. Par contre les résultats expérimentaux obtenus par le matériau HR répondent aux deux modèles, le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre. Les résultats expérimentaux correspondants au matériau ShR répondent uniquement au pseudo second ordre. D'après les graphes obtenus par la modélisation des cinétiques d'adsorption par le modèle de weber et Morris confirme que l'adsorption du colorant le violet NR5 sur les trois matériaux étudiés est contrôlée par les deux mécanismes, la diffusion du film et la diffusion intraparticulaire.

La deuxième partie de cette étude s'est focalisée sur la rétention du cadmium par la carapace de la crevette CRV en solution aqueuse à différentes températures. La difficulté de cette partie de recherche était la représentation mathématique des résultats expérimentaux par un théorème mathématique adéquat. Le seul et unique modèle qui a simulé favorablement les résultats expérimentaux et spécifiquement la troisième phase qui représente la désorption est le modèle de monocouche couplé au gaz réel.

Les valeurs du coefficient stœchiométrique ( $n$ ) sont inférieures à l'unité ( $n < 1$ ). Ce ci suggère que la fixation des cations du cadmium s'effectue par formation d'un complexe entre 1 unité d'acétamide ( $\text{NHCOCH}_3$ ) de chitine et un atome de cadmium, complété par la contribution de 2 ou 3 hydroxyles.

La détermination de l'énergie d'adsorption du cadmium Cd (II) sur la carapace de la crevette pour chaque température révèle que l'adsorption est bien physique.