

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel.

Présenté par : AIT SALEM DJOUHER

Soutenu publiquement, le 10/07/2018, devant le Jury composé de :

M^{me} BEN LOUNES	Ouarda	MCA UMMTO	PRESIDENTE
M^{me} HOCINE	Ouahiba	MCB UMMTO	ENCADREUR
M^{me} ANNANE	Kahina	MCB UMMTO	EXAMINATRICE
M^{me} KICHOU	Nora	MCB UMMTO	EXAMINATRICE

Remerciements



Je remercie le bon DIEU, tous puissant de ma avoir donné le courage et la volonté, pour l'élaboration de ce modeste travail.

Je tiens à remercier ma promotrice Mme HOCINE Ouahiba maitre de conférence à l'UMMTO, qui m'a apporté son aide jusqu'à la dernière minute.

Mes remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont apporté de l'aide morale ou matériel pour la réalisation de ce travail.

Je remercie tous les professeurs pour leur aide et leur sympathie.

Je remercie l'équipe du laboratoire de chimie appliquée et génie chimique.

J'exprime ma profonde gratitude à Mme la présidente BEN LOUNES Ouarda maitre de conférence à l'UMMTO, ainsi qu'à tous les membres de jury Mme ANNANE Kahina et Mme KICHOU Noura, maitres de conférence à l'UMMTO, de ma avoir honoré de leur présence.





Dédicace

Je dédie se modeste travail à tous les gens que j'aime et qui m'aiment :

A la mémoire de mon père et mon grandfrère.

*A ma chère **maman** que j'adore et à qui je dois tout ; que DIEU te protège.*

A mes très chers frères et sœurs que j'aime très fort.

A mes nièces et neveux, en particulier ARAB.

*A ma chère **grand-mère**, que DIEU la protège.*

Atous mes cousins et cousines et mes tantes.

*Ames très chers amis avec lesquels j'ai vécu les meilleurs moments de ma vie et qui
mon beaucoup soutenue :*

NADIA, FADHILA, SABRINA, RADIA, DJAOUIDA et SAFIA.

*A tous ceux et celles qui ont participés de près ou de loin à la réalisation de ce
modeste travail.*

DJOUHER



BC :bleu cibacron.

BET : Brunauer ;Emmet et Teller.

C_e : concentration a l'équilibre.

C_i : concentration initiale

CPP : cosses de petit pois.

IR : Infra rouge.

HCl : acide chlorhydrique.

NaCl :chlorure de sodium.

NaOH :hydroxyde de sodium.

pH : Potentiel d'hydrogène.

Ph_{0c} : point de charge nulle.

λ_{max} : longueur d'onde du colorant.

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Exemple de colorant azoïque.	04
Figure I.2	Exemple de colorant anthraquinonique.	05
Figure I.3	Exemple de colorant triphénylméthane	05
Figure I.4	Exemple de colorant indigoïdes.	06
Figure I.5	Exemple de colorant xanthène.	06
Figure I.6	Exemple de colorant phtalocyanine.	07
Figure I.7	Exemple de colorant nitré.	07
Figure I.8	Les groupes réactifs de colorant réactif.	08
Figure I.9	Colorant rouge acide.	08
Figure I.10	Colorant Bleu de méthylène.	09
Figure I.11	Colorant de cuve.	09
Figure I.12	Colorant à mordant.	10
Figure I.13	Représentation des différentes isothermes d'adsorption selon Giles <i>et al.</i>	15
Figure I.14	Plantes et cosses des petits pois.	16
Figure I.15	Représentation de la cellulose.	16
Figure I.16	Structure de l'hémicellulose.	17
Figure I.17	Structure de la lignine.	17
Figure I.18	Structure de la pectine.	17
Figure II.1	Procédure de préparation de la poudre des cosses de petits pois.	19
Figure II.2	(a) Spectre visible du colorant BC, (b) Courbe d'étalonnage du colorant BC.	21
Figure III.1	Détermination du point de charge nulle (pH_{0C}) des cosses des petits pois.	24
Figure III.2	Spectre Infra rouge de l'adsorbant CPP.	25
Figure III.3	Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote sur les cosses de petits pois.	26
Figure III.4	Effet de la masse de CPP sur l'adsorption du BC.	27
Figure III.5	Effet de la taille de l'adsorbant sur la rétention du colorant BC.	28
Figure III.6	Effet du pH sur l'adsorption du BC sur les CPP.	29

Figure III.7	Cinétique d'adsorption du BC sur les cosses de petits pois (a) Pourcentage d'élimination, (b) Quantités adsorbées,	30
Figure III.8	Modèle cinétique du pseudo premier ordre.	31
Figure III.9	Modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption du colorant BC.	32
Figure III.10	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du BC.	33
Figure III.11	Isotherme de l'adsorption du BC sur CPP.	34
Figure III.12	Modèle de Langmuir.	35
Figure III.13	Modèle de Freundlich.	36
Figure III.14	Influence de la température sur l'adsorption du colorant BC sur les cosses des petits pois.	37
Figure III.15	Détermination des grandeurs thermodynamique.	38

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Principaux groupes chromophore et auxochromes classés par intensité croissant.	04
Tableau I.2	Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique.	14
Tableau II.1	Propriétés physiques et chimiques du BC.	20
Tableau II.2	Absorbance du colorant BC en fonction de la concentration.	21
Tableau III.1	Caractéristiques BET des cosses des petits pois.	26
Tableau III.2	Paramètres cinétiques de l'adsorption du BC sur les CPP.	32
Tableau III.3	Constante des modèles de Langmuir et Freundlich.	36
Tableau III.4	Paramètres thermodynamiques.	39

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Introduction 01

Chapitre 1 : Partie bibliographique

I- Généralités sur les colorants 03

I.1-Définition 03

I.2- Origine des colorants 03

I.3- Classification standard des colorants 04

I.3.1- Classification Chimique 04

a. Les colorants azoïques 04

b. Les colorants anthraquinoniques 04

c. Les colorants triphénylméthanés 05

d. Les colorants indigoïdes 06

e. Les colorants xanthènes 06

f. Les phtalocyanines 07

g. Les colorants nitrés et nitrosés 07

I.3.2- Classification tinctoriale 07

a- Colorants réactifs 08

b- Colorants directs 08

c- Colorants dispersés 08

d- Colorants acides ou anioniques 08

e- Colorants basiques ou cationiques 09

f- Colorants de cuve 09

g- Colorants à mordants 10

I.4- Application des Colorants	10
I.5- Toxicité	10
I.5.1- Toxicité sur la santé humaine	11
I.5.2- Toxicité des milieux aquatiques	11
II. Procédés de traitement	11
II.1. Traitement biologique	11
II.2- traitement chimique	11
II.3- Traitement physico-chimique	12
II.3.1- Coagulation – flocculation	12
II.3.2- L'échange d'ions	12
II.4- L'adsorption	12
III- Adsorption et adsorbats	13
III.1- Adsorption	13
III.1.1- Définition	13
III.1.2- Types d'adsorption	13
III.1.2.1- Adsorption physique « La physisorption »	14
III.1.2.2- Adsorption chimique « la chimisorption »	14
III.1.3 - Critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption	14
III.1.4- Classification des isothermes d'adsorption	15
III.1.5- Facteurs influençant l'adsorption	15
IV- Adsorbants naturels	16
V. Les cosses de petits pois	16

V.1- Définition	16
V.2- Composition des cosses de petits pois	17

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

I. Adsorbant	18
II. Colorant	19
II.1. Préparation des solutions du colorant	20
II.3. Etalonnage du colorant	20
III. Techniques d'analyses et de caractérisation	21
III.1. Analyse du BC par spectrophotométrie d'absorption UV- Visible	21
III.2. Caractérisation des cosses des petits pois	22
III.2.1. Détermination du point de zéro charge	22
III.2.2. Analyse structurale par spectroscopie IR	22
III.2.3. Mesure de la surface spécifique BET	23
III.3. Expériences d'adsorptions	23

Chapitre 3 : Résultats et discussion

I. Caractérisation de l'adsorbant	24
I.1. Point de charge nulle	24
I.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier	25
I.3. Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T	26
II. Adsorption du BC par les CPP	26
II-1. Effet de la quantité d'adsorbant	27
II-2. Effet de la taille de l'adsorbant	28
II-4. Effet du pH	29
II-5. Effet du temps de contact	30

II.6. Modèles cinétiques	31
II-7. Effet de la concentration initiale	33
II.7.1. Isotherme d'adsorption	33
II.7.2. Modèles théoriques	34
II.8. Effet de la température	36
II.9. Grandeurs thermodynamiques	38
Conclusion	40

Introduction générale

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tenter d'inclure des colorants dans de nombreux industries tel que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire.

Due à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont les plus utilisés. En outre la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes dans l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt de traitement des eaux usées issues de ces industries.

Il existe de nombreux procédés de traitement qui peuvent être utilisé pour l'élimination des colorants des eaux usées on peut citer : L'adsorption, échange ionique, coagulation-floculation, oxydation. Parmi Ces procédés de traitement, l'adsorption reste une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation.

Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, en utilisant des matériaux déchets naturels d'origine végétal qui sont souvent peu ou mal valorisés.

De nombreuses études se focalisent sur l'utilisation de certains adsorbants à partir de déchets naturels on cite à titre d'exemple : la sciure de bois, les coquilles de noix, la peau d'orange ou encore déchets de blé, ces adsorbants sont des matériaux naturels disponibles en grandes quantités et à bas prix.

Ce travail a pour but d'étudier une méthode pratique et économique pour l'enlèvement du colorant Bleu cibacran (BC) de l'eau par adsorption sur les cosses de petits pois, utilisés comme adsorbant naturel.

Des études sur l'influence de certains paramètres ont été réalisées tels que, la concentration initiale du colorant, la masse d'adsorbant, le pH et la température.

Afin de mieux comprendre le mode de fixation du colorant, nous nous sommes intéressés particulièrement à étudier la cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption.

Ce manuscrit comporte deux grandes parties :

Dans la première partie, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment, l'adsorption.

La deuxième partie fait l'objet du traitement par adsorption du colorant textile BC sur le matériau déchet d'origine naturel : les cosses de petits pois et l'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la rétention des colorants.

Enfin, on termine par une conclusion générale qui resumera les principaux résultats.

Chapitre 1

Eude bibliographique

I-Généralités sur les colorants

I.1-Définition

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques et sont en général organiques. ils ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. L'industrie moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation [1].

I.2- Origine des colorants

Les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores [2].

Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes NH_2 , OH , COOH , SO_3H . Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants. L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur.

Au Final, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes.

Un composé est bleu s'il absorbe toutes les ondes électromagnétiques de la lumière à l'exception de celles qui correspondent à la couleur bleu.

Le tableau suivant présente les différents groupes chromophores et auxochromes.

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.3- Classification standard des colorants

La classification peut être faite selon plusieurs manières : chimique, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent.

I.3.1- Classification Chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

a. Les colorants azoïques

Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [3].

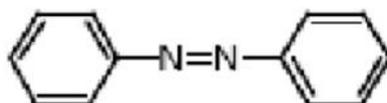


Figure I.1 : Exemple de colorant azoïque.

b. Les colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise, ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle C=O sur un noyau quinonique qui est le chromogène [4].

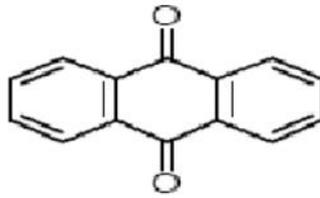


Figure I.2 : Exemple de colorant anthraquinonique.

Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels bleus, dont le plus célèbre est la garance, qui après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone), a été fabriquée synthétiquement sous le nom d'alizarine.

c. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [3].

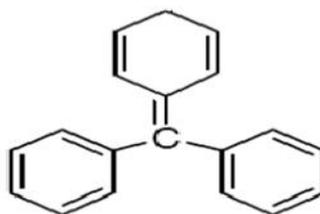


Figure I.3 : Exemple de colorant triphénylméthane.

d. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [4].

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ [5].

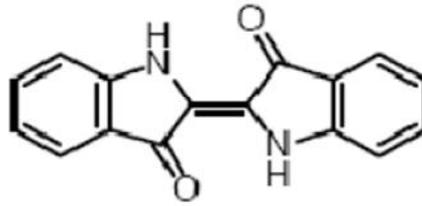


Figure I.4 : Exemple de colorant indigoïde.

e. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [6].

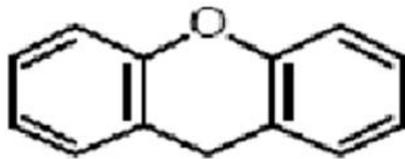


Figure I.5 : Exemple de colorant xanthène.

f. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [7].

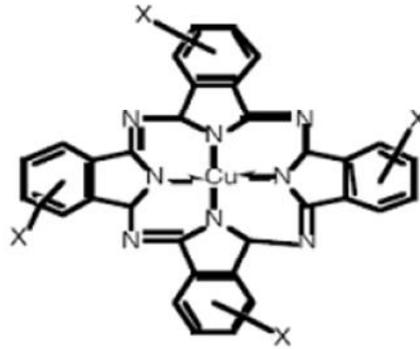


Figure I.6 : Exemple de colorant phtalocyanine.

g. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

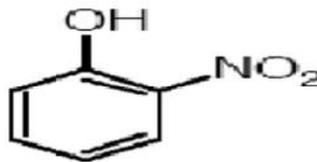


Figure I.7 : Exemple de colorant nitré.

I.3.2- Classification tinctoriale

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

a. Colorants réactifs

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [8].



Figure I.8 : Les groupes réactifs de colorant réactif.

b. Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc.).

c. Colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Ils sont pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...).

d. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [9]. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [5].

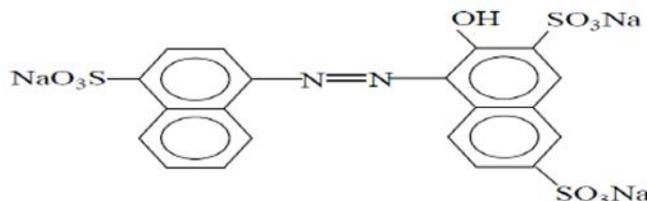


Figure I.9 : Colorant rouge acide.

e. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [10]. Un des colorants les plus important de cette classe est le Bleu de Méthylène.

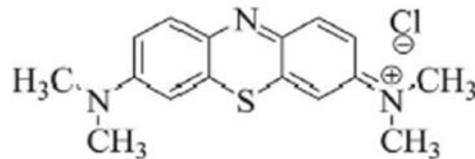


Figure I.10 : Bleu de methylene.

f. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean [3].

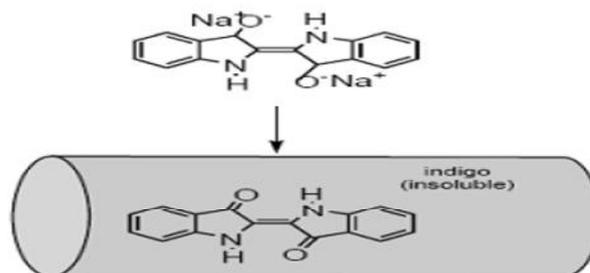


Figure I.11 : Colorant de cuve.

g. Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [5].

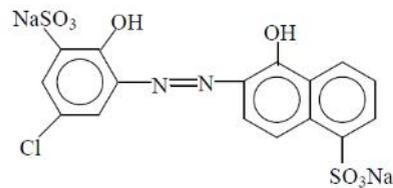


Figure I.12 : Exemple de colorant à mordant (Colorant C.I.mordant bleue 9)

I.4-Application des Colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont [4]:

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

I.5-Toxicité

I.5.1- Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chelite de rouge) [11].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs de la vessie. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition d'hépatomes chez l'homme [12].

I.5.2- Toxicité des milieux aquatiques

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [13]. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

II. Procédés de traitement

Le traitement des rejets textiles (compte tenu de la composition très hétérogène de ceux-ci), conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. En premier lieu, il y aura élimination de la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, etc.). Puis, il y aura les traitements physico-chimiques, assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution se divisent en : biologiques, chimiques et physico-chimiques [14].

II.1.Traitement biologique

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels : air, eau et sol [15].

II.2- traitement chimique

Les procédés d'oxydation avancée (POA), sont fondés sur la formation d'une entité radicalaire extrêmement réactive : le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) qui possède un temps de vie très court, un potentiel d'oxydation élevé et une forte réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques [16].

II.3- Traitement physico-chimique

Les processus physicochimiques à l'interface solide/liquide, qui peuvent permettre le piégeage des métaux lourds ou colorants sont les suivants :

II.3.1. Coagulation – floculation

La coagulation–floculation, sont les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués[16].

II.3.2. L'échange d'ions

L'échange ionique est un procédé d'élimination de polluants du type organique et inorganique existant en milieu aqueux. Il est basé sur la substitution d'un composé par un autre entre deux phases indépendantes, l'une solide et l'autre liquide [17].

II.3.3. L'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [18].

III-Adsorption

III.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface entre un fluide et un solide. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules des solutés d'une phase liquide sur une surface solide (surface externe + surface interne des pores). Le solide est appelé adsorbant et le composé liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat [19].

III.2. Types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique "physisorption" et l'adsorption chimique " chimisorption ".

III.2.1. Adsorption physique « La physisorption »

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physiques entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase liquide se trouvant au contact du solide.

Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat. Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le l'adsorbat sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20kcal/mol ; l'adsorption est alors réversible. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique [20].

III.2.2. Adsorption chimique « la chimisorption »

Dans ce cas, l'adsorption met en évidence des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique.

Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 40 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible [20].

Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique.

caractéristiques Adsorption	Adsorption physique	Adsorption chimique
prise de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouches
Énergie d'activation	Aucune énergie d'activation	Peut-être impliquée
Température	Le rendement est plus appréciable pour une température plus basse que celle du point d'ébullition de l'adsorbant.	L'adsorption a lieu même à une plus haute température.
Nature du support	Le rendement dépend de l'adsorbant plus que l'adsorbat.	Dépend du support et de l'adsorbat (affinité spécifique).
Chaleur d'adsorption	De l'ordre de 40 Kcal/mole.	50-100 kcal/mole

III.3. Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente les quantités adsorbées de soluté en fonction de la concentration de ce dernier en solution à une température donnée. L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes [21] :

- **Les isothermes de type S** (dit sigmoïde): Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
- **Les isothermes de type L** (dite Langmuir): sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- **Les isothermes de type H** (haute affinité) : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Les isothermes de type C**: sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

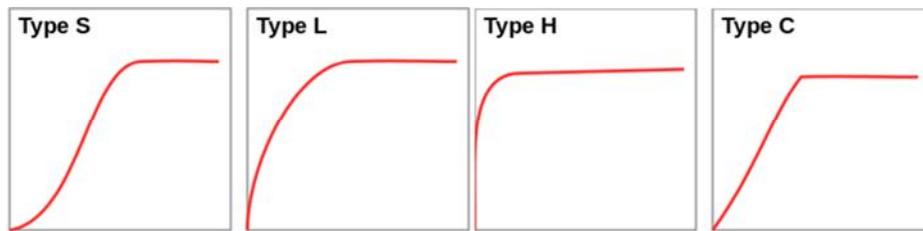


Figure I.13: Représentation des différentes isothermes d'adsorption selon Giles *et al.*

III.4. Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption des liquides par les solides, peut être influencée par de nombreux facteurs dont [22]:

- **pH de la solution**

Le pH de la solution influe sur l'ionisation des fonctions de surface, et par suite sur la charge globale de l'adsorbant : une meilleure adsorption est obtenue lorsque, cette charge globale de signe opposé à l'ion du colorant, est importante. Par ailleurs l'ionisation du colorant peut aussi être partielle et donc dépendante du pH de la solution.

- **Surface spécifique**

Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique [22].

- **nature de l'adsorbat**

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

IV. Adsorbants Naturels

Les déchets résultants de la transformation des matières premières, ont en général peu ou pas de valeur marchande [28]. Ces déchets constituent donc un gisement de masse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années [22]. Plusieurs chercheurs ont indiqués l'importance économique de leur exploitation potentielle.

L'une des caractéristiques de ces déchets est leur richesse en matières organiques biodégradable qui permet leur valorisation éventuelle ; ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir des conséquences néfastes pour l'environnement et la santé humaine [29].

Parmi les déchets végétaux utilisés, citons l'écorce de pin, la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave, noix de coco, les noyaux de dattes et d'olives, peaux de banane et de pomme de terre, le sagou, les coquilles des amandes, d'arachides, et de noix, les cosses de riz...etc. [24-26].

V. Les cosses de petits pois (*Pisum sativum*)

V.1. Définition

L'adsorbant faisant l'objet de ce travail est un déchet agroalimentaire issu du décorticage des petits pois. C'est une plante annuelle, de la famille des légumineuses, cultivée dans les cinq continents, particulièrement dans les régions de climat tempéré d'Eurasie et d'Amérique du Nord, Pour la consommation de ces grains, qui sont contenus dans une cosse issue de la fécondation de sa fleur.



Figure I.14 : Plantes et cosses des petits pois.

V.2. Composition des cosses de petits pois

Les cosses de petits pois ainsi que tous les adsorbants naturels sont constitués de matériaux végétaux dont : la cellulose, l'hémicellulose, les lignines et les pectines.

- **La cellulose** : est un glucide constituée d'une chaîne linéaire de molécule de glucose, de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$. Elle représente 40 à 60% de biomasse végétale.

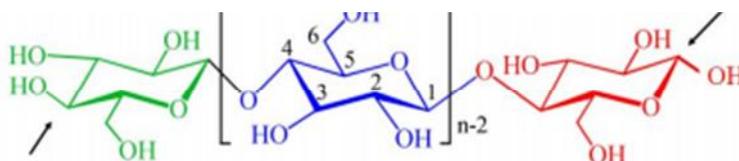


Figure I.15 : Représentation de la cellulose.

- **L'hémicellulose** : est un biopolimère constitutif de la paroi cellulaire, c'est l'une des composantes essentielles du bois. Elle a un rôle de pontage entre les fibres de la cellulose, mais aussi avec d'autres composés (20 à 40 %).

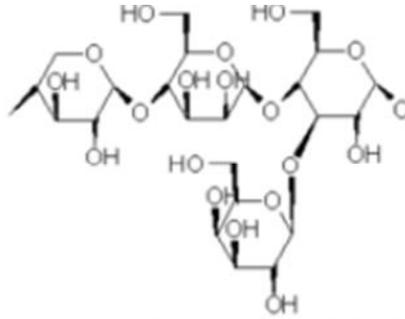
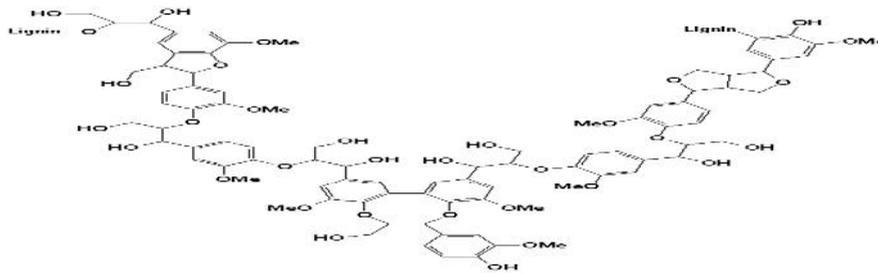


Figure I.16 : structure de l'hémicellulose.

- **La lignine** : est un vaste groupe de polymères aromatiques, situés aux parois secondaires des cellules, il est présent essentiellement dans les plantes qui possèdent un tissu vasculaire pour transporter l'eau et les éléments nutritifs depuis les racines jusqu'au feuilles (10à 25%).



FigureI.17 : Structure de la lignine.

- **La pectine** : substance organique (polysaccharide), qui se rencontre dans les parois primaires des cellules végétales, notamment dans les fruits et légumes, elle possède des propriétés gélifiantes.

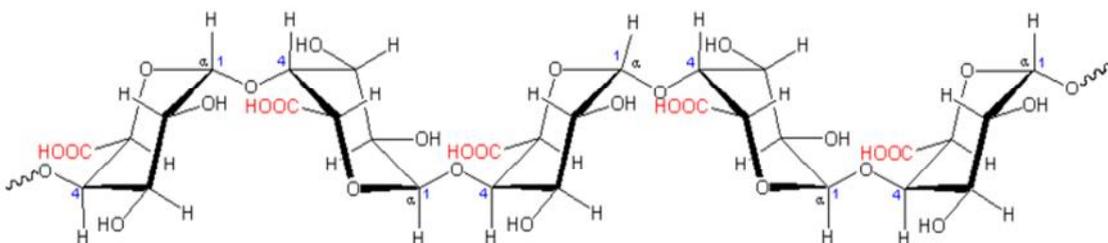


Figure I.18 : Structure de la pectine.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs, matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisés dans l'adsorption du colorant Bleu cibacron (BC) sur les cosses de petits pois.

I. Adsorbant

Dans le but de la valorisation des supports abondants, moins coûteux et efficaces, les cosses de petits pois sont utilisées dans cette étude. Ces dernières ont été utilisées dans l'adsorption d'un colorant acide anionique : le (BC). Ceci a permis d'examiner la performance de ce procédé d'adsorption dans la dépollution de milieux aqueux.

Les cosses de petits pois (*Pisum sativum*) utilisées dans ce travail sont obtenues après décorticage des légumes. La préparation de la poudre des cosses de petits pois comprend quatre étapes principales : séchage, broyage, lavage et tamisage (figure II.1).

➤ Séchage

Après lavage à l'eau distillée, le déchet est séché à l'air libre jusqu'à ce qu'il durcisse, Le séchage du matériau a été réalisé au moyen de l'énergie solaire et aussi dans une étuve, entre 50 et 60°C en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux [31].

➤ Broyage

Pour les essais d'adsorption, les cosses de petits pois ont été broyées dans le but afin d'obtenir des matériaux homogènes et afin d'augmenter leur capacité d'adsorption. En effet, l'utilisation de matériaux en poudre est préconisée par beaucoup d'auteurs [32].

➤ Lavage

Le lavage a été effectué par mise en contact d'une masse de matériau obtenu après broyage avec une quantité d'eau distillée (10 g/L). La suspension obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur à hélice pendant 24 h à une vitesse de 110 tr/min. Le matériau a été à nouveau séché à une température modérée entre 50 et 60°C, jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

➤ Tamisage

La poudre obtenue est tamisée à l'aide d'un tamiseur de différentes granulométries (4mm, 2mm, 1mm, 250 µm, 125µm et 45µm).

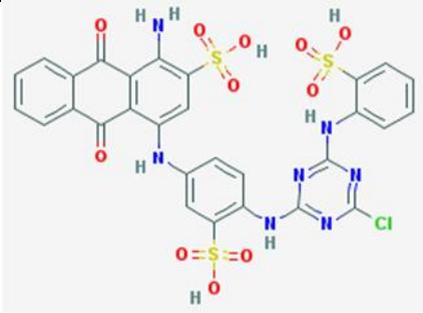


Figure II.1: Procédure de préparation de la poudre des cosses de petits pois.

II. Colorant

Le colorant BC, d'indice CI direct blue étudié, provient de l'industrie COTITEX de DRAA BEN KHEDDA (wilaya de TIZI OUZOU), il est choisi pour sa grande solubilité dans l'eau et son analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible. Les propriétés chimiques et physiques du BC sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau II.1: Propriétés physiques et chimiques du BC.

Structure moléculaire	
Nom	Reactiveblue 49
Formule moléculaire	C ₂₉ H ₂₀ ClN ₇ O ₁₁ S ₃
Poids Moléculaire (g/mol)	774,147
Solubilité dans l'eau	Soluble
Nom IUPAC	1-amino-4-[4-[[4-chloro-6-(2-sulfoanilino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-3-sulfoanilino]-9,10-dioxoanthracene-2-sulfonique.

II.1. Préparation des solutions du colorant

La solution mère du BC à 1000 ppm a été préparée par dissolution de son sel dans de l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées qui vont de 3 à 40 ppm pour l'étalonnage et qui vont de 5 à 400 ppm pour les essais d'adsorption.

II.2. Détermination de λ_{\max}

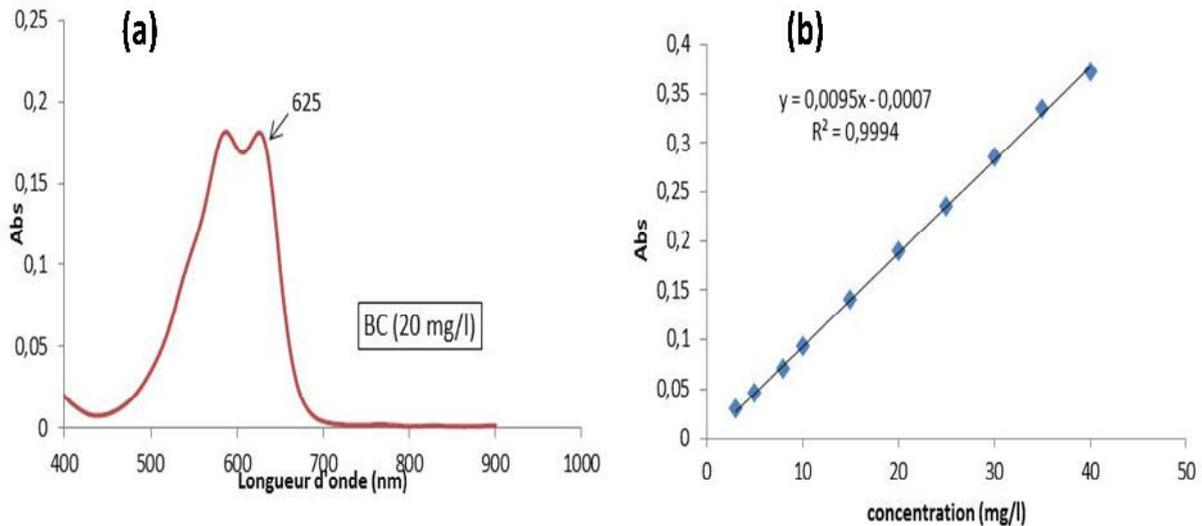
La détermination de la longueur d'onde du colorant est une étape préliminaire, dans ce but, un balayage des longueurs d'onde a été effectué. La longueur d'onde choisie pour la quantification du colorant bleu cibacron est 625 nm (figure II.2.a)

II.3. Etalonnage du colorant

La courbe d'étalonnage est nécessaire pour déterminer la concentration de l'élément analysé dans un échantillon inconnu. Une gamme de concentration est choisie entre 3 et 40 mg/l. Les mesures de l'absorbance à 625nm, nous permettent de tracer la variation de la concentration en fonction de l'absorbance (figure II.2.b). Ce tracé permet d'obtenir l'équation de la droite de régression qui servira pour la détermination de la concentration du colorant dans les différents échantillons. Les valeurs d'absorbance sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.2 : Absorbance du colorant BC en fonction de la concentration.

C (mg/l)	3	5	8	10	15	20	25	30	35	40
Absorbance	0,296	0,0472	0,0702	0,0938	0,1411	0,1904	0,2351	0,2856	0,3349	0,3726

**Figure II.2** : (a) Spectre visible du colorant BC, (b) Courbe d'étalonnage du colorant BC.

III. Techniques d'analyses et de caractérisation

III.1. Analyse du colorant par spectrophotométrie d'absorption UV- Visible

La technique la plus utilisée pour la détermination de la teneur des colorants en solution est la spectroscopie UV-visible. C'est une technique basée sur la capacité de certaines molécules à adsorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Elle est généralement utilisée pour déterminer l'entité quantitative des métaux de transition et les composés organiques fortement conjugués en utilisant la loi de Beer Lambert.

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

A : Absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté,

L : Epaisseur de la cellule optique.

C: Concentration molaire du composé dosé (mol/L).

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée.

I : Intensité de la lumière transmise.

Dans ce travail la détermination de la concentration du colorant Bleu cibacron a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV modèle UV-1601 PC-SHIMADZU.

III.2. Caractérisation des cosses des petits pois

III.2.1. Détermination du point de zéro charge

Le point de charge nulle correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. La surface du matériau est chargée négativement à pH supérieur à pH_{0c} et positivement à pH inférieur à pH_{0c} .

La méthode utilisée pour la détermination du point de charge nulle des cosses des petits pois est celle décrite par Ferro- Garcia *et al*[32]. Elle consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml, à température ambiante. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05 g d'échantillon de matériau à caractériser. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures, et le pH final est alors noté.

Nous avons tracé l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté (valeurs comprises entre 2 et 12). Le point d'intersection entre la courbe pH final et la courbe de pH initial, correspond au pH_{0c} de notre matériau.

III.2.2. Analyse structurale par spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR (Fourier Transformed Infra Red) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et la détermination des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le spectre infra-rouge du composé étudié est dans la zone comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} .

III.2.3. Mesure de la surface spécifique BET

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température reposent sur les travaux datant de 1938 de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous l'acronyme BET. L'interprétation des isothermes d'adsorption-désorption est riche en information sur la texture de l'adsorbant. Parmi les principaux paramètres qui peuvent être évalués, signalons la surface spécifique, le volume et le diamètre des pores de l'adsorbant.

L'isotherme d'adsorption–désorption de l'azote sur les cosses de petits pois est obtenu à l'aide d'un appareil de type QUANTACHROME INSTRUMENTS. Le dégazage est effectué sous vide à la température de 150°C pendant 5 heures.

III.3. Expériences d'adsorptions

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mettant en contact une masse définie des cosses de petits pois avec 25 ml de la solution de (BC) de concentration donnée. La dispersion des particules solides est assurée par une agitation mécanique. Après une agitation de 2 heures à une vitesse de 250 tr/min, la suspension est filtrée et la concentration résiduelle de BC a été mesurée par spectrophotométrie à 625 nm.

Le pH des différentes solutions du colorant a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide chlorhydrique HCl(0.1N) et de la soude NaOH(0.1N). Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type HANNA Instruments.

Les quantités de BC adsorbées par unité de masse de l'adsorbant au temps (t) et au temps d'équilibre (t_e) sont calculées respectivement par les équations 2 et 3.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (2)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (3)$$

q_e et q_t sont les quantités adsorbées du BC à l'équilibre et à l'instant t respectivement.

C_0 : est la Concentrations initiale du colorant dans la phase aqueuse (mg/L).

C_t : est la Concentration résiduelle de la solution de BC à l' instant t (mg/L).

m : est la masse de l'adsorbant (g).

V : Volume initial de solution de colorant (ml).

Les rendements d'élimination du colorant à un instant (t) et au temps d'équilibre sont donnés respectivement par les équations 4 et 5.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

Chapitre 3

Résultats et discussions

Après une brève présentation des principales caractéristiques du support étudié, nous exposerons les résultats obtenus lors de l'élimination du BC par adsorption sur ce support. En adsorption, plusieurs paramètres gouvernent la cinétique de rétention. Dans cette vision, nous avons examiné l'influence de quelques paramètres sur la rétention du bleu cibacron (BC) par les cosses de petits pois (CPP). Dans ce chapitre nous rapporterons également le calcul de quelques paramètres thermodynamiques caractérisant la rétention du BC.

I. Caractérisation de l'adsorbant

I.1. Point de charge nulle

Le point de charge nulle est une caractéristique importante à déterminer dans le cas de l'adsorption de molécules ioniques. En effet la connaissance de ce paramètre pour les adsorbants nous permet de prévoir la possibilité de l'adsorption de ces molécules dans un domaine pH donné.

La figure III.1 représente le point de pH_{0c} . Ce point correspond à la charge nulle de ce matériau : au-dessous de ce point le matériau a une charge positive. Par contre, en dessus de ce point sa charge est négative. Ce point correspond à la valeur de $\text{pH} = 5,8$.

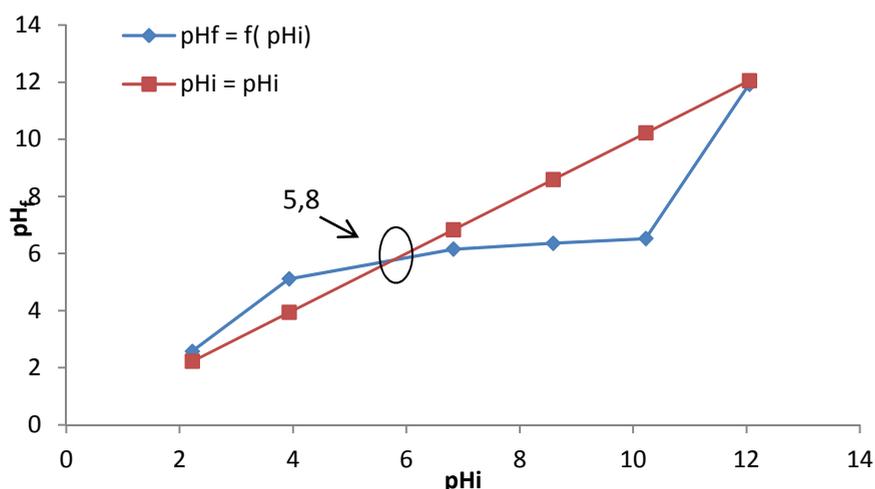


Figure III.1: Détermination du point de charge nulle (pH_{0c}) des cosses des petits pois.

I.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier

Le spectre IR (figure III.2) nous montre une large bande à environ 3447 cm^{-1} correspondant à l'élongation des groupements (O-H). une large bande à 2924 cm^{-1} relative à l'élongation du groupement C-H. Un pic d'adsorption est situé à 1636 cm^{-1} attribué à la vibration de liaison des groupements carbonyles C=O relatifs aux groupes oxygénés de

lignines [36]. La bande à 1427 cm^{-1} est attribuée à l'acide carboxylique de pectines et d'hémicelluloses, de même qu'aux vibrations de carboxylates.

une bande située à 1033 cm^{-1} caractéristique de l'élongation dans le plan de la liaison (C-O). Déformation de liaison $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ aux environs de 591 cm^{-1} .

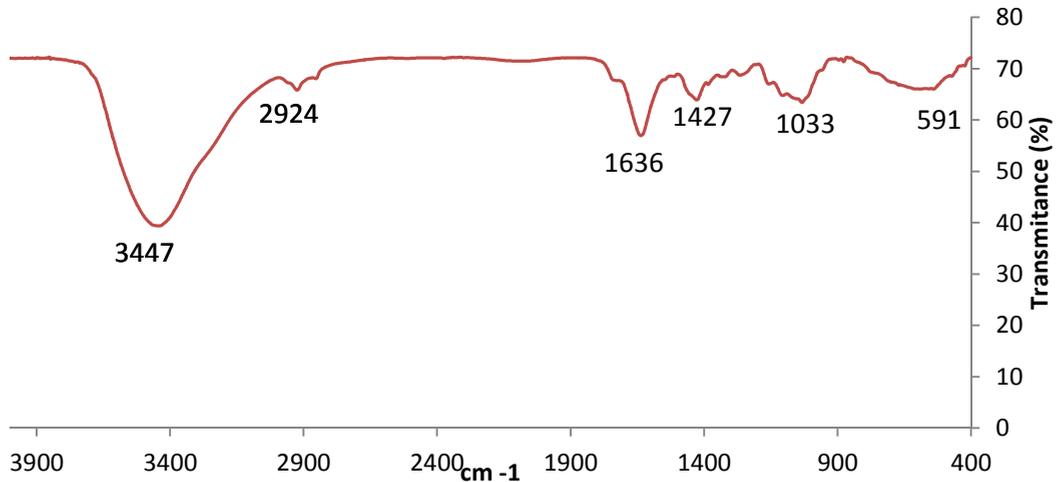


Figure III.2 : Spectre Infra rouge de l'adsorbant CPP.

I.3. Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T

L'isotherme d'adsorption représente le volume adsorbé suivi du volume désorbé, en fonction de la pression comme la figure III.3 le montre. Cette isotherme appartient au type IV selon la classification IUPAC. Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux (le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å) dans lesquels se produit une condensation capillaire.

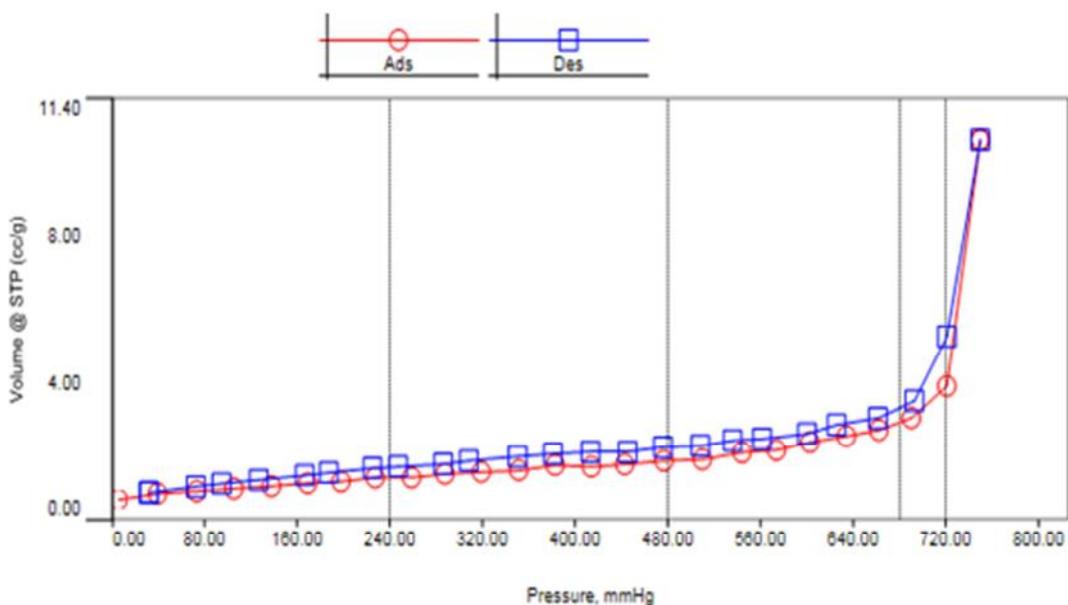


Figure III.3: isotherme d'adsorption-désorption de l'azote sur les cosses de petits pois.

Les paramètres superficiels sont résumés dans le tableau III.1. La valeur faible de surface spécifique BET, est caractéristique de matériau lignocellulosique [37]

Tableau III.1: Caractéristiques BET des cosses des petits pois.

Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre des pores (nm)	Volume des pores (cm ³ /g)
3,42	9,31	1,59 10 ⁻²

II. Adsorption du bleu cibacron par les CPP

Dans cette partie, nous nous sommes proposés d'examiner le pouvoir de rétention, la cinétique et l'isotherme d'adsorption des cosses de petits pois vis-à-vis du BC en vue de son élimination. Nous avons été amenés à évaluer les différents paramètres relatifs aux isothermes de Freundlich et de Langmuir, ceux décrivant les cinétiques de réactions d'adsorption, ainsi que l'influence de quelques paramètres sur les taux de rétention de ce dernier.

II-1. Effet de la quantité d'adsorbant

Cette étude a été menée dans le but de déterminer la quantité optimale de sorbant à introduire dans 25 ml de solution de BC. L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans l'intervalle 0,010 – 0,100 g. La courbe de la figure III.4 montre qu'une masse de 0,06 g de cosse de petits pois est capable de fixer un maximum de colorant de l'ordre de 95 %. Au-delà de cette quantité, le pourcentage devient constant. Une augmentation de l'adsorption avec la concentration massique de l'adsorbant peut être attribuée à une plus grande surface et la disponibilité de plus de sites d'adsorption.

Dans la suite du travail et pour déterminer les capacités d'adsorption en saturant tous les sites probables, nous avons choisi de travailler avec des masses d'adsorbant de 0,06 g.

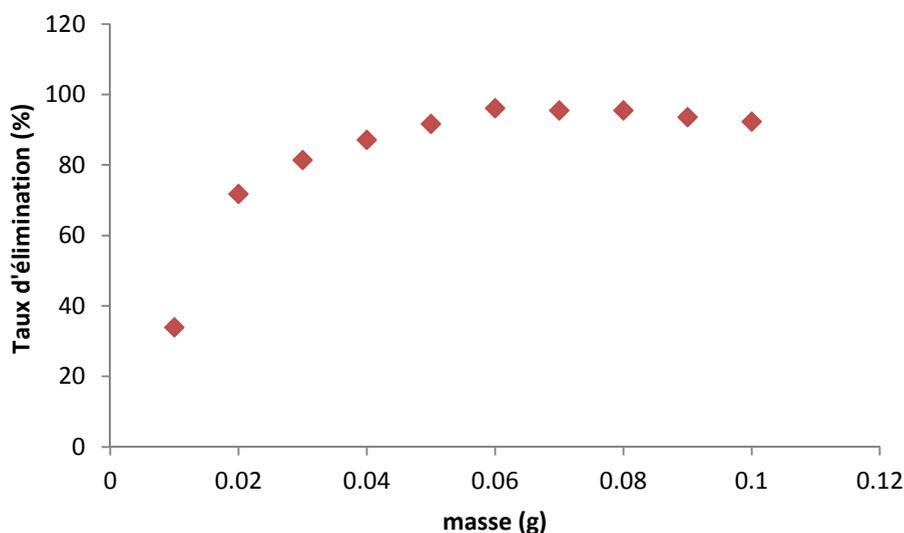


Figure III.4 : Effet de la masse de CPP sur l'adsorption du BC ($C_0=20$ mg/l, pH initial = 2,3, $V= 25$ ml, T ambiante)

II-2. Effet de la taille de l'adsorbant

La taille de la particule est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. L'adsorption a été étudiée pour les différentes granulométries de la poudre allant de $45\mu\text{m}$ à $500\mu\text{m}$. La figure III.5 montre que la quantité du BC augmente légèrement quand la taille de la particule diminue. Ceci s'explique que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente plus l'adsorption augmente. Dans la suite de notre étude, la rétention du BC est étudiée pour la taille $\leq 125 \mu\text{m}$ pour des raisons de disponibilité.

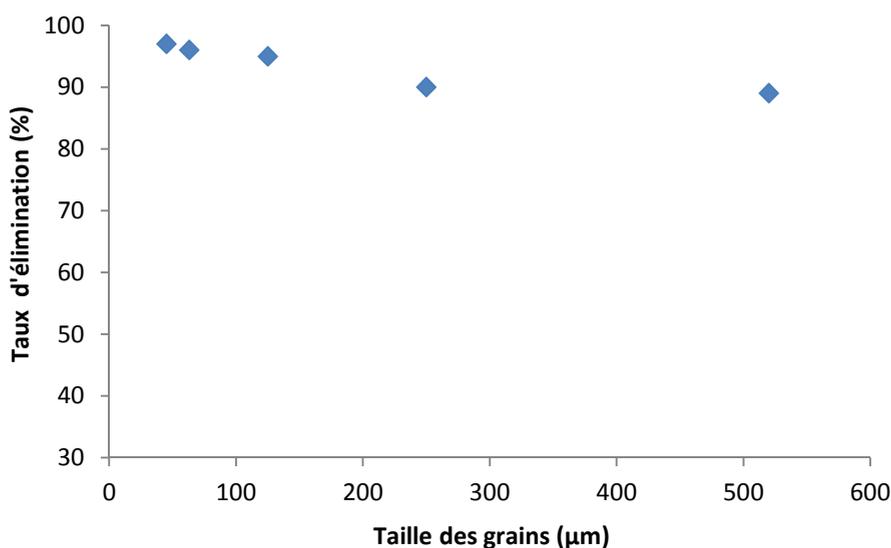


Figure III.5 : Effet de la taille de l'adsorbant sur la rétention du colorant BC ($C_0=20$ mg/l, pH initial = 2,3, $V= 25$ ml, T ambiante).

II-4. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable. Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption pour une concentration initiale de 20 mg/L et une masse de 0,06 g d'adsorbant. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. De la soude concentrée a été utilisée pour avoir des pH basiques.

La figure III.6 montre que le pourcentage d'élimination diminue avec le pH, un meilleur rendement (95%) est obtenu pour un pH de 2,3.

En effet à pH inférieur à 5,8 l'adsorbant est chargé positivement ce qui implique des interactions entre les sites chargés positivement du matériau et le colorant anionique. Par contre aux pH supérieurs à 5,8 le matériau est chargé négativement ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les anions du colorant et la surface des cosses de petits pois.

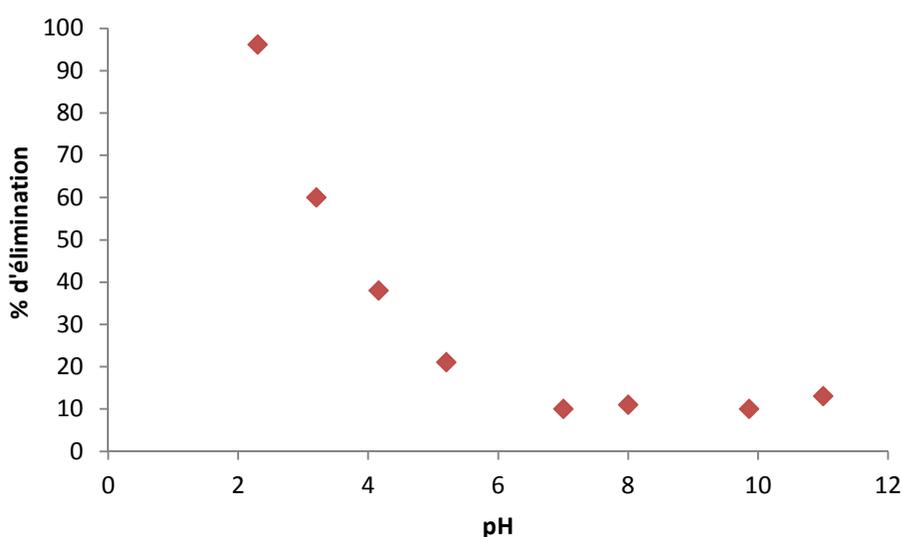


Figure III.6 : Effet du pH sur l'adsorption du BC sur les CPP ($C_0 = 20$ mg/l, $V = 25$ ml, $m = 0,06$ g, $t = 2$ h, T° ambiante).

II-5. Effet du temps de contact

L'étude de l'adsorption du BC sur les cosses de petits pois en solution implique la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption/désorption ou à un état d'équilibre de saturation du support par le substrat. Les expériences d'adsorption pour évaluer l'effet de temps de contact sur l'adsorption du BC sur l'adsorbant choisi ont été réalisées sur des solutions de BC de concentration initiale de 20 mg/L et à température ambiante (22°C) pour une durée qui varie de 5 à 180 minutes.

La figure III.7 montre l'effet du temps de contact sur le taux de rétention du BC sur les cosses de petits pois. Le taux de rétention croît avec l'augmentation du temps de réaction en suivant deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les 50 premières minutes, tandis que la seconde est lente et pourrait exprimer l'équilibre entre les fractions de colorant retenues et celles résorbées. Cela est dû à la disponibilité du au nombre élevé de sites d'adsorption vacants sur la surface de CPP au stade initial de l'adsorption.

La majeure partie du colorant transféré sur l'adsorbant est obtenue dans 50 minutes avec un taux de rétention de l'ordre de 95% et une capacité d'adsorption de 7,87 mg.g⁻¹.

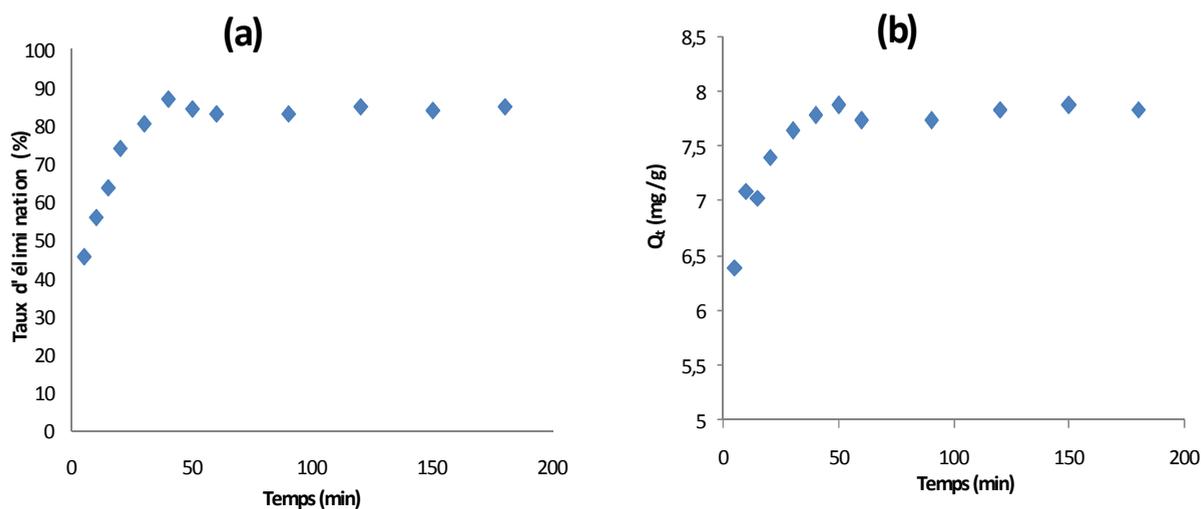


Figure III.7 : Cinétique d'adsorption du BC sur les cosses de petits pois

(a) Pourcentage d'élimination, (b) Quantités adsorbées,

($C_0 = 20$ mg/L ; pH=2,3 ; m= 0,06 g ; V= 25 mL ; T ambiante)

II.6. Modèles cinétiques

La nature du processus d'adsorption dépend des caractéristiques physiques ou chimiques du système adsorbant et également des conditions expérimentales de ce système. Dans le but d'étudier le comportement des molécules contaminantes contenues dans la solution avec une surface adsorbante, le transfert de masse ainsi que la cinétique d'adsorption, des données expérimentales de temps de contact adsorbat/adsorbant ont été appliquées à des modèles cinétiques. Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont ceux du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre [38].

a. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (6)$$

q_e et q_t sont les quantités du colorant en (mg/g) adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement.

k_1 est la constante de vitesse (min^{-1}).

Avec l'application des conditions ($t = 0, q_t = 0, t = t_e$ et $q_t = q_e$) et intégration on trouve :

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{log} q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (7)$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse K_1 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe $\text{log} (q_e - q_t) = f(t)$ (figure III.8).

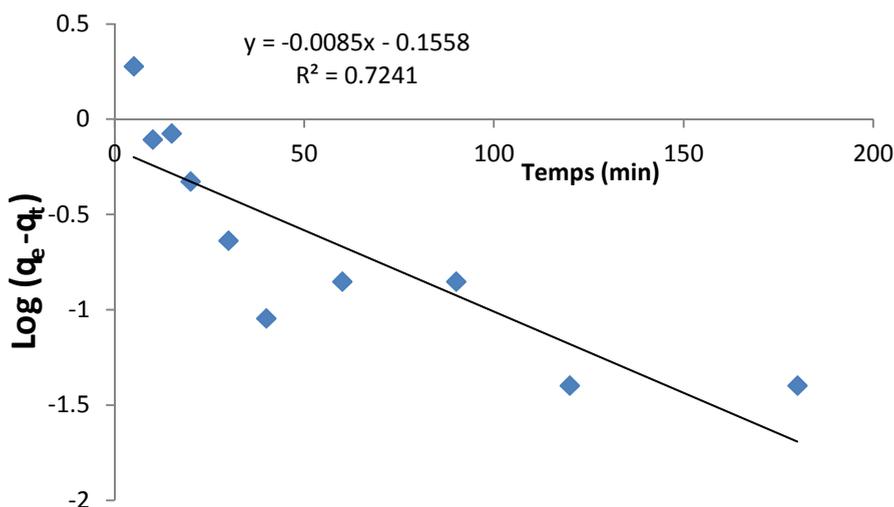


Figure III.8 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre

D'après les résultats du tableau III.2, le coefficient de corrélation est faible et la valeur de la capacité de sorption théorique présente un écart important par rapport à la valeur expérimentale ($q_{e \text{ exp}} = 7,87 \text{ mg/g}$). Ceci confirme que le modèle du pseudo premier n'est pas adapté pour la description de la cinétique d'adsorption des résultats expérimentaux.

b. Modèle du pseudo-second ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbant et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Après intégration, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe t/q_t en fonction de t (figure III.9).

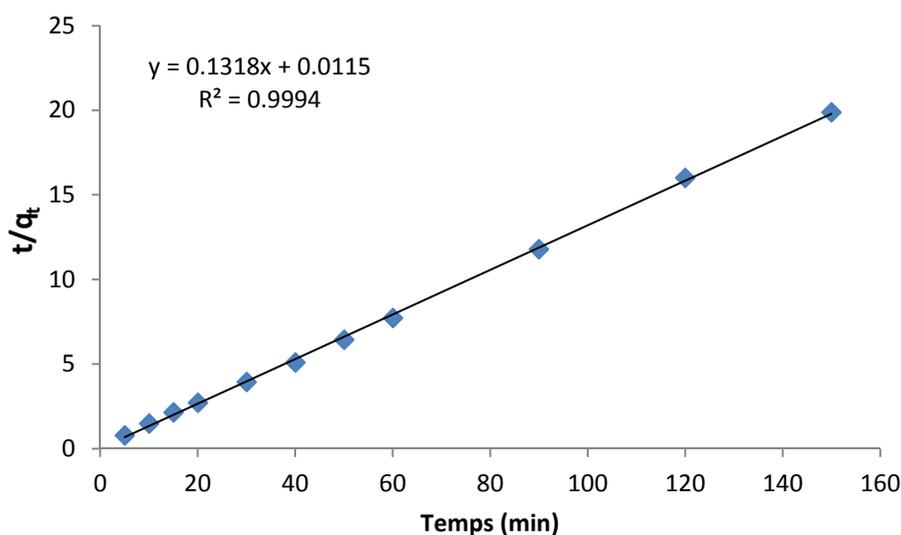


Figure III.9: Modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption du colorant BC.

D'après les résultats obtenus indiqués dans le tableau III.2, nous remarquons que le modèle du pseudo second ordre est fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du colorant BC puisque le coefficient de corrélation est proche de l'unité ($R^2=0,999$). De même, nous remarquons que la valeur de la capacité d'adsorption calculée est

très proche de celle déterminée expérimentalement. Le modèle du pseudo second ordre est le mieux adapté pour décrire le comportement du BC par les cosses des petits pois. Des résultats similaires ont été publiés par HO et Mckay [39], qui attestent que la plupart des systèmes d'adsorption sur les matériaux solides suivent une cinétique de pseudo second ordre.

Tableau III.2: paramètres cinétiques pour l'adsorption du colorant BC sur les CPP.

Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_2 (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
0,0195	0,69	0,724	1,51	7,58	0,999

II-7. Effet de la concentration initiale

Pour étudier les effets de la concentration du BC sur la capacité d'adsorption, le processus a été effectué avec des concentrations initiales du BC allant de 5 à 600 mg/L tout en maintenant constantes les autres paramètres. Comme le montre la figure III.10, le rendement d'adsorption a montré une tendance à la baisse lorsque la concentration initiale du BC a été augmentée.

A des concentrations plus faibles, toutes les molécules de BC présentes dans le milieu d'adsorption peuvent interagir avec les sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant, donc des rendements plus élevés d'adsorption ont été obtenus. A des concentrations plus élevées, des rendements d'adsorption plus faibles ont été observés en raison de la saturation des sites d'adsorption.

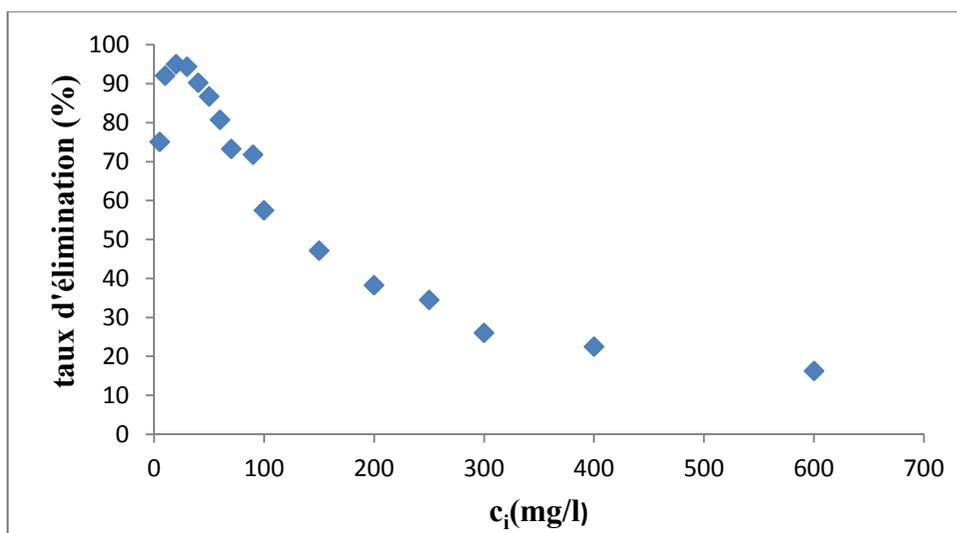


Figure III.10 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du BC

II.7.1. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants, il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour notre support.

Afin de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur la figure III.11. C'est une isotherme de type H selon la classification de Giles. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant à faibles concentrations

Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de colorant et atteint un palier correspondant à une capacité d'adsorption maximale de l'ordre de 44 mg/L.

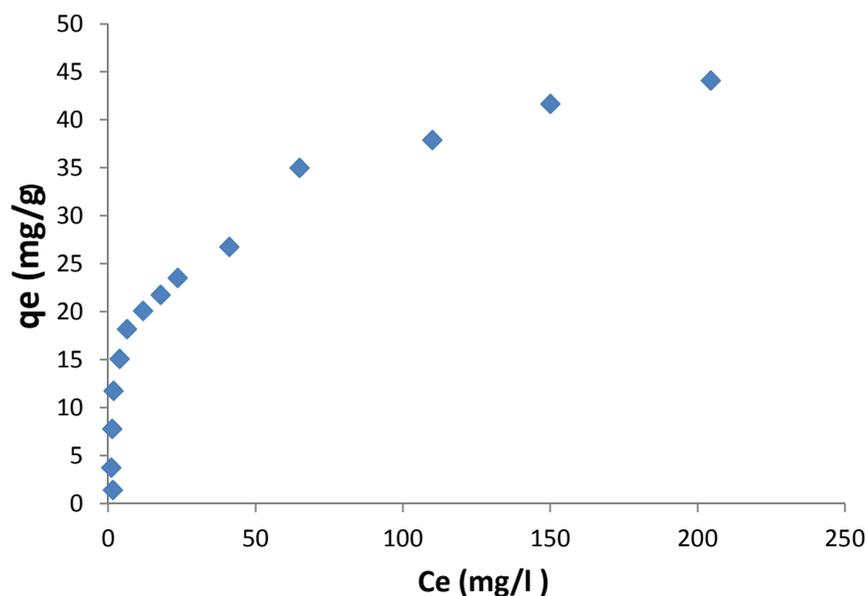


Figure III.11: Isotherme de l'adsorption du BC sur CPP (pH = 2,3 ; m = 0,06 g ; V = 25 ml ; T° ambiante).

II.7.2. Modèles théoriques

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans cette deuxième partie de ce chapitre, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et de Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

a. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1918) [40], se base sur des principes fondamentaux, où la molécule adsorbée est située sur une place bien précise du matériau adsorbé. Chaque site peut occuper une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique, et indépendante. L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (10)$$

q_e : quantité adsorbée ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_m : capacité maximale d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

K_L : constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Le développement de l'équation conduit à la forme linéaire de l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (11)$$

Le tracé de la courbe C_e/q_e en fonction de C_e nous permet de calculer la capacité maximale d'adsorption q_m et la constante K_L (figure III.12).

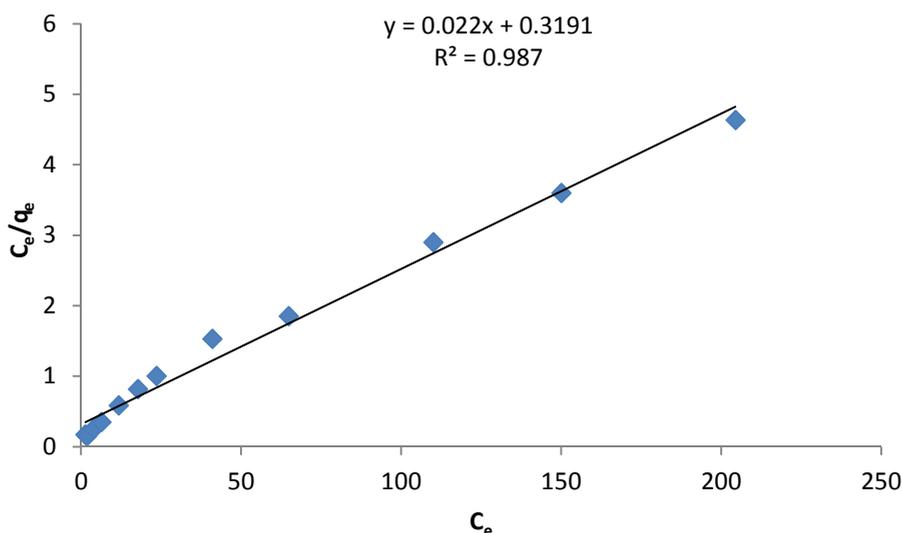


Figure III.12: Modèle de Langmuir

La figure III.12 montre que le processus d'adsorption du colorant BC par les cosses de petits pois, est décrit de façon satisfaisant par le modèle de Langmuir, le facteur de corrélation est proche de l'unité. La valeur calculée de la capacité maximale d'adsorption est proche de la valeur expérimentale (44 mg/g).

b. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1909) [41] est empirique et simple, il établit une relation entre la quantité de soluté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, elle s'exprime par la relation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (12)$$

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

n et K_F : constantes de Freundlich.

Cette équation se différencie de la précédente par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interaction entre particules adsorbées. Les paramètres K et $1/n$ spécifiques de couples polluant-matériau ont une importance dans la comparaison des performances des matériaux. L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (13)$$

En traçant la courbe ($\ln q_e$) en fonction de ($\ln C_e$), les constants de Freundlich peuvent être déterminées.

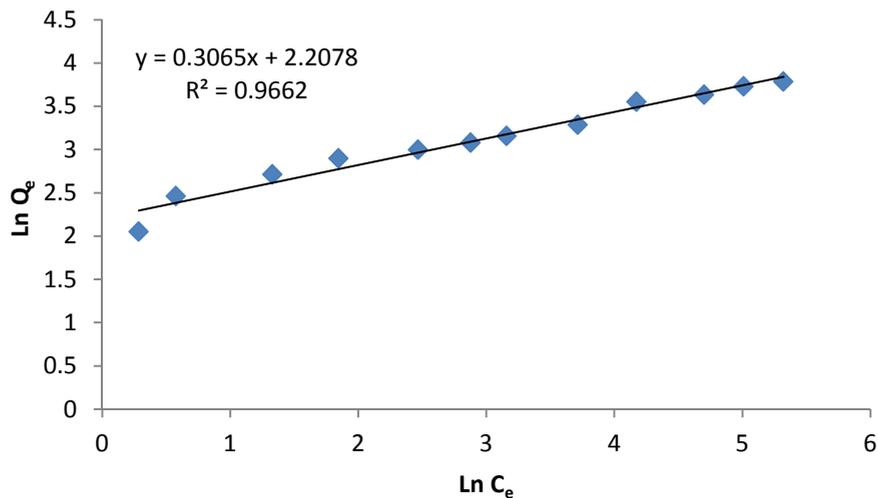


Figure III.13 : Modèle de Freundlich.

La figure III.13 montre que le modèle Freundlich est adapté également pour décrire l'isotherme d'adsorption du BC par les cosses de petits pois, le facteur de corrélation dans ce cas aussi est proche de l'unité. La valeur de n (tableau III.3) compris entre 1 et 10 confirme

que l'adsorption est favorable, ainsi que celle de K_f qui démontre que le modèle de Freundlich est satisfaisant.

Tableau III.3: Constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich.

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F (L/mg)	R^2
45,45	0,069	0,987	3,26	161,36	0,9662

II.8. Effet de la température

La température est un facteur important qui peut affecter le processus d'adsorption. L'adsorption du BC d'une solution aqueuse à différentes températures a été étudiée dans un intervalle de température allant de 22 à 50°C. Comme il est clair dans la figure III.14, la rétention diminue de 93 % à 62 % lorsque la température augmente de 22 à 50°C, révélant que l'adsorption du BC sur les cosses de petits pois est de nature exothermique, et la basse température favorise l'adsorption. Toutefois, une surchauffe défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption et peut entraîner l'augmentation de la cinétique de désorption. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante.

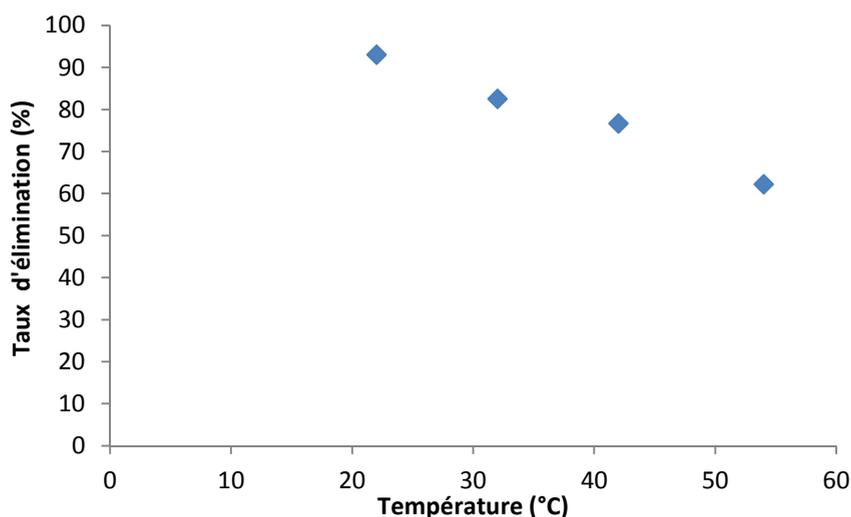


Figure III.14: Influence de la température sur l'adsorption du colorant BC sur les cosses des petits pois ($C_0 = 20$ mg/L ; $m = 0,06$ g ; $pH = 2,3$; $t = 2$ h).

II.9. Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire

la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces paramètres peuvent être calculés par les équations suivantes :

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (14)$$

$$G^\circ = -RT \ln K_d \quad (15)$$

$$G^\circ = H^\circ - T \cdot S^\circ \quad (16)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (17)$$

ΔG° : Représente l'enthalpie libre ou l'énergie libre de Gibbs. Une valeur négative de ΔG° signifie que la réaction est thermodynamiquement possible.

ΔH° : Représente l'enthalpie standard qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante. Une valeur négative de ΔH° implique que le processus d'adsorption est exothermique, si ΔH° est positive, le processus d'adsorption sera endothermique.

ΔS° : Représente l'entropie. C'est une grandeur qui mesure le désordre dans l'interface solide- liquide et exprime l'affinité du soluté envers l'adsorbant.

K_d : coefficient de distribution de la sorption.

T : La température de la réaction.

Le tracé de la courbe $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ permet de déterminer ΔH° (pente de la droite) et ΔS° (ordonnée à l'origine). La figure III.15 représente la courbe $\ln K_d = f(1/T)$ pour l'adsorption du BC par les CPP. Les paramètres thermodynamiques de ce processus sont représentés sur le tableau III.5.

La valeur de l'enthalpie standard de l'adsorption du BC par les CPP est négative ce qui confirme que le processus d'adsorption est exothermique. La valeur de l'enthalpie est supérieure à 40 KJ/mol, ce qui signifie que l'adsorption du BC par les CPP est de nature chimique. Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres travaux relatifs à l'adsorption de colorants sur des matériaux naturels [42].

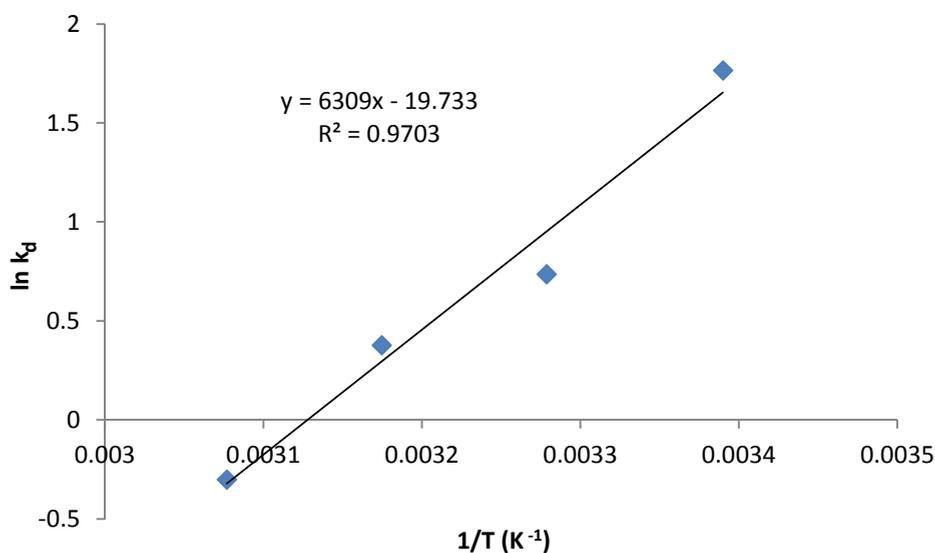


Figure III.15: Détermination des grandeurs thermodynamiques.

L'entropie standard est égale à $-146,06 \text{ J/mol.K}$. Nous constatons que le processus d'adsorption du colorant par les cosses de petits pois est ordonné.

Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG° sont négatives pour les températures allant de 22 à 40°C. Ce qui signifie que le processus d'adsorption est spontané. Alors qu'à 54°C ΔG° est positive ce qui implique que le processus d'adsorption est moins favorisé et que les molécules de BC sont difficilement adsorbées à cette température. D'autres travaux ont aussi révélé que l'adsorption des colorants sur des adsorbants est spontanée et exothermique [43-44].

Tableau III.4 : Paramètre thermodynamiques.

Température (K)	295	305	315	325
ΔH° (KJ/mol)	-52,451			
ΔS° (KJ/mol.K)	-0,164			
ΔG° (KJ/mol)	-4,316	-1,876	-0,995	0,810

Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif d'optimiser un procédé de traitement des eaux contaminées par les colorants, à savoir le Bleu cibacran (BC). Le procédé sélectionné est l'adsorption sur les cosses de petits pois. Les résultats ont montrés une bonne élimination du polluant organique.

D'après l'étude de plusieurs paramètres superficiels, notant ; le PH, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale, la cinétique et l'isotherme d'adsorption, ayant pour but d'optimiser l'adsorption du colorant BC sur les cosses de petits pois.

L'étude de l'effet du pH, met en lumière une efficacité de fixation maximale atteint 95 % à pH=2,3. La rétention du colorant BC par les cosses de petits pois est rapide pendant les première minute de contact jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à l'équilibre au bout de 50min, ce qui est relatif à la disponibilité des sites actifs du support.

L'accumulation du colorant BC croit avec la quantité d'adsorbant introduite. Ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface de contact offerte par l'adsorbant.

Le modèle de pseudo-second ordre est bien adapté pour le processus d'adsorption du colorant BC, justifié par le coefficient de corrélation qui est proche de 1. L'isotherme d'adsorption du BC sur les cosses de petit pois est de type (H) selon la classification de Gill ; les molécules du BC s'adsorbent en couche mono-moléculaire, ce qui est en corrélation avec le modèle de Langmuir.

La caractérisation de la surface de l'adsorbant par la technique spectroscopique IR, met en évidence les groupements existants dans le matériau végétal constitué essentiellement de cellulose, hémicellulose et lignine.

Les résultats expérimentaux de l'analyse BET, nous a confirmé une surface spécifique qui correspond à $3.417 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, le volume des pores est de $1.591 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

L'adsorption du colorant BC sur les cosses de petits pois est exothermique, selon le taux d'élimination du colorant BC à la température 22°C.

Le calcul des grandeurs thermodynamiques, nous a confirmé que cette réaction s'agit bien d'un phénomène exothermique ($\Delta H^0 < 0$), la réaction est de nature chimique. Le processus d'adsorption est spontané, en raison de la valeur négative de l'enthalpie libre (ΔG^0).

L'adsorption solide-liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par les polluants solubles. Cette caractéristique est renforcée par les nombreux résultats rapportés dans la littérature, particulièrement durant les trois dernières décennies. Ces résultats ont mis en évidence le potentiel de plusieurs types de matériaux naturels et de supports biologiques, qu'on peut utiliser comme adsorbants et des substituts aux charbons actifs dont le coût est un facteur limitant.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] INRS, Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail, (2004) N°100, 4ème trimestre.
- [2] D.ROBERT., S. PARRA., C., PULGARIN A., KRZTON WEBER J.V., ApplSurf.Sci, (2000). Vol 167, p51-58.
- [3] N.BARKA.L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, (2008). N°65, p40-65.
- [4] Ayalri, Journal of Hazardous Materiels, Chen, (1996) .[5] (Errais Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. (2011). Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
- [6] JR W J., WEBER B. VANVLIET, Fundamental concepts for applications of Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A. .(1980).
- [7]R. BECADER .L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un matériau naturel et par dégradation photocatalytique .Thèse Université Ibn zohr Agadir.(2006).N°65,p 30-34.
- [8] M . SALLEH., K .MAHMOUD., W A.KARIM., IDRIS A., (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalination, Vol 280, p1-13.
- [9] S. Shore .Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre. (1990).
- [10] O., Dussart Marmier and B Seraud. , *la tribune de l'eau.*, (1991). 44, 554, 15-22
- [11] D.M. Young, D. Maridassoug, Cinétique des reactions hétérogènes, Ed Masson, (1982).
- [12] K. E., Noll., V., Gouranis, Hou."Adsorption Technology for Air and water Pollution Control" LEWIS Publishers Ed., INC, USA(1992).
- [13] A., Manceau, H. Marcus, and Tamura, N., (2002). Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In: Fenter.
- [14] S. Ozcan, Y. Şahin Kopalal A.S., M.A., Oturan "Degradation of picloram by the electro-Fenton process". J. Hazard. Mater. 153 (1-2), 718-727.
- [15] T. Chua, A. Jumasih Thomas S. Choong Y., "Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview", Desalination(2004).. vol. 175, pp. 305-316.
- [16] C.Lafleur, J.Fortier, L.Kharoune, M.Kharoune, « Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles », Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc), Février (2008).
- [17] T. Robinso, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, « Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative » (2001). Bioresource Technology, vol. 77, pp. 247-255.

- [18] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies", *Journal of Hazardous Materials*. (2009).162, 616–645
- [19] A., Swiatkowski., M. Pakula. "Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions".(2004). vol. 42, pp. 3057-3069.
- [20] B. Park., Y. "Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution", *Water Research*. (2000). vol. 36, pp. 350-355.
- [21] C. Giles, D. Smith, *J. Colloid interf. Sci.*(1974).47,755-765.
- [22] M. Lopez-Ramon V. Stoeckli., F. Moreno -Castilla .,C. Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37. (2000). pp. 1215-1221
- [23] M.C. Ncibi, A.M. Ben Hamissa, A. Fathallah, M.H. Kortas, T. Baklouti, B. Mahjoub, M. Seffen, Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga *Enteromorpha* spp, *Journal of Hazardous Materials*. (2009). 170, 1050–1055.
- [24] G. Huamán Pino., L. Maria Souza de Mesquita, Mauricio Leonardo Torem, Gustavo Adolfo Saavedra Pinto, Biosorption of cadmium by green coconut shell powder, *Minerals Engineering*. (2004). 19, 380–387.
- [25] D. Park, L. Seong-Rin ., Yeoung-Sang Yun, J. Park, Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction, *Chemosphere*. (2007).70, 298–305.
- [26] N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi, Biosorption of heavy metals, *Res. J. Chem.*(2007). *Environ.* 7, 71–79
- [27] C. Chitour, « physico-chimie des surfaces volume 2 les interfaces gaz - solide et liquide – liquide ». OPU. (2004).
- [28] M. M. Rao, A. Ramesh, G. P. C. Rao, K. Seshaiyah, *J. Hazard. Mater.* (2006), B129, 123.
- [29] E. Mazzi, *Aquatic Design and Rehabilitation*.(2002), CHBE 465, University of British Columbia, Vancouver, BC.
- [30] K. Kang. C. Kim, W., Kwon ,Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.(2006). Vol. 14, 131-135.
- [31] J. S. Mattson, H. B. Mark, *Activated Carbon Surface Chemistry Adsorption from aqueous solution*. Marcel Dekker Inc. new york,(1970).
- [32] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla. Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions. (1998). 14, 1880-1886.
- [33] Chun H, W. Yizhong T. Hongxiao; Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis, *Chemosphere* 41 (2000) 1205-1209.
- [34] M. F. Sawalha, J. R. Peralta-Videa, J. Romero-Gonzalez, M. Duarte-Gardea, J. L. Gardea-Torresdey, *J. Chem. Thermodyn.* (2007), 39, 488.
- [35] M. H. Nasir, R. Nadeem, K. Akhtar, M. Hanif, A. M. Khalid, *J. Hazard. Mater.* (2007), 147, 1006.

- [36] D. Liu, J. Huang, Y. Zhang, Composition and structure study of naturel Nelumbo nucifera fiber. *Carbohydrate Polymers*.(2009).75,39-43.
- [37] F.APavan,E.S.Camacho,E.C.Lima ,G.L.Dotto,V.T.A.Branco,S.L.P.Dias,Formosa papaya seed powder(FPSP) :preparation ,characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase ,*Journal of Environemental Chemical Engineering* ,(2014).2,230-238.
- [38] Y. S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Pro cess Safety and Environmental Protection*, (1998).76(2), 183-191.
- [39] Y. S. Ho, G. Mckay, Pseudo second order model for sorption process. *Pro. Biochem*, (1999). 34, 451-465.
- [40] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum *J. Americ. Chem. Soc.*(1918). 40 1361-1403.
- [41]H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Translated from the 3rd German Edn by H.S. Hateld, Mtheum, London, (1926).
- [42] K. D. Belaid, S. Kacha, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Revue des Sciences de l'eau*, (2011) .24(2), 131-144
- [43] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane, Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus, *J. Mater. Environ. Sci.* (2015). 6 (2), 397-406.
- [44] M. Abdellah, A. Hijazi, M. Hamieh, M. Alameh, J. Toufaily, H. Ramma, Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus *J. Mater .Environ.Sci.*2016.7(11),4036-4048.

Adsorption d'un polluant sur un matériau naturel.

Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu cibacran (BC), colorant anionique sur les cosses des petits pois, qui sont un adsorbant naturel et disponible. Les essais d'adsorption ont montrés une élimination remarquable dès les 50 premières minutes. L'influence de différents paramètres expérimentaux ont été analysée : pH, masse d'adsorbant, concentration initiale en colorant et température. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant Bleu cibacran sur les cosses des petits pois atteint 95% à et à température ambiante. L'étude de l'isotherme montre que le modèle de Langmuir et Freundlich décrit bien le processus de l'adsorption du BC sur la poudre des cosses de petits pois.

Mots clés : adsorption, bleu cibacran, isotherme, Langmuir.

Summary

In the present work, we are interested in the study of the adsorption of the Blue dye cibacran (BC), anionic dye on pea pods, which are a natural and available adsorbent. The adsorption tests showed remarkable removal from the first 50 minutes. The influence of different experimental parameters was analyzed: pH, adsorbent mass, initial concentration of dye and temperature. Experimental results showed that the adsorption of the Blue cibacran dye on pea pods reaches 95% at and at room temperature. The isothermal study shows that the Langmuir and Freundlich model describes the process of BC adsorption on pea pod powder.

Key words: adsorption, cibacran Blue, isotherm, Langmuir.