



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



**Université Amar Telidji- Laghouat**

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

## **MEMOIRE DE MASTER**

Présenté par : **CHIKH DAHMANE Mohammed**

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie des Procédés de l'Environnement

### **Thème**

**Contribution à l'élimination d'un colorant cationique par un  
adsorbant naturel**

#### **Jury de soutenance :**

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Qualité</b>
Pr. DJEDID Mebrouk	Professeur	Président
Dr. BOUDAOU D Asma	MCA	Examinatrice
Dr. AD Chifaa	MCA	Rapportrice
Mme. SAADALLAH Kelthoum	Doctorante	Co-rapportrice
Pr. BENALIA Mokhtar	Professeur	Invité

Année Universitaire : 2022-2023



## *Dédicace*

*J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail*

*A ma Mère*

*Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.  
Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la  
reconnaissance que je te porte.*

*A mon père*

*L'épaule solide et la personne la plus digne de mon estime et de  
mon respect.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que  
dieu te préserve et te procure santé et longue vie.*

*A mes chers frères*

*A mes chères sœurs*

*A ma grand-mère qui m'a aidée par sa prière*

*A toute mes grandes familles grandes et petites*

*A mes enseignants chacun à son nom*

*A mes meilleurs amis : pour leur aide dans ce rapport*

*A Tous ceux qui me connaissent et que je n'ai pas pu citer.*

*A toute la promotion 2022-2023.*

# Remerciements



*Ce mémoire est le résultat de recherche effectuée au Laboratoire de recherche Génie des Procédés et au laboratoire du département de Génie des Procédés à l'université de Amar Telidji - Laghouat.*

*Avant tout nous remercions « **ALLAH** » le tout puissant, de nous avoir ouvert les portes du savoir et qui sans lui ce travail ne serait jamais réalisé.*

*En premier lieu, nous tenons à exprimer notre gratitude envers **Madame Dr. AD Chifaa** en qualité d'encadreur et **Madame SAADALLAH Kelthoum** en qualité de co-encadreur, D'avoir fortement enrichi notre formation grâce à leurs conseils, disponibilité et encouragements tout au long de la rédaction de ce mémoire. Leurs suggestions et commentaires nous ont été extrêmement précieux.*

*Nous remercions également l'ensemble des membres du jury : **Monsieur Pr. DJEDID Mebrouk** en qualité de président et **Mlle Dr. BOUDAUD Asma** comme examinateurs, pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.*

*Nous remercions **monsieur Pr. BENALIA Mokhtar**, le chef de département de Génie des procédés, pour son effort*


*Plusieurs personnes ont participé à ce thème de recherche et méritent d'être remerciés :*

*Nous présentons nos immenses respects et gratitude à **Mr : SAIDAAT Aboubaker**, professeur au niveau de département de Science de la Matière de l'Université de Laghouat.*

*Merci à tous les ingénieurs et les techniciens de Laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Laghouat*

*Merci à tous les enseignants et enseignantes de département de Génie des procédés que nous avons côtoyé chaque jour durant nos années d'études.*

*Enfin un grand merci à tous mes collègues et à toutes les personnes qui partagent notre vie et qui ont contribué grandement à l'accomplissement de ce travail dans de parfaites conditions.*



# SOMMAIRE

# Sommaire

<u>Titre</u>	<u>Page</u>
Liste des abréviations .....	I
Liste des tableaux .....	III
Liste des figures .....	V
 <i><b>Introduction générale</b></i> 	
Introduction générale .....	01
 <i><b>Chapitre I : Généralités sur l'adsorption</b></i> 	
I.1. Les eaux usées .....	03
I.1.1. Définition .....	03
I.1.2. Les sources des eaux usées .....	03
I.2. Les colorants .....	04
I.2.1. Définition .....	04
I.2.2. Types des colorants .....	04
I.2.2.1. Colorants synthétiques .....	04
I.2.2.2. Colorants naturels .....	04
I.2.3. Classification des colorants .....	04
I.2.4. Utilisation et application des colorants .....	05
I.2.5. Toxicité des colorants .....	05
I.2.5.1. Impacts environnementaux .....	05
I.2.5.2. Toxicité sur la santé humaine .....	06
I.2.6. Technique d'élimination des colorants .....	06
I.3. Procédés d'adsorption .....	06
I.3.1. Définition .....	06
I.3.2. Différents types d'adsorption .....	07
I.3.3. Facteurs influençant l'adsorption .....	07
I.3.3.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant .....	07
I.3.3.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat .....	08
I.3.3.3. Facteurs liés aux conditions opératoires .....	08
I.3.4. Différents types d'adsorbants .....	09
I.3.5. Les biosorbants .....	09
I.3.5.1. Définition .....	09
I.3.5.2. Classification des biosorbants .....	09
I.4. L'isotherme d'adsorption .....	10
I.4.1. Type d'isotherme .....	10
I.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	11
I.4.2.1. Modèle de Langmuir .....	11
I.4.2.2. Isotherme de Freundlich .....	13
I.5. Etude cinétique d'adsorption .....	14

I.5.1. Modèle du pseudo premier ordre .....	14
I.5.2. Modèle du pseudo second ordre .....	14

### ***Chapitre II : Revue bibliographique***

II.1. Introduction .....	16
II.2. Revue bibliographique du CV comme adsorbat .....	16
II.3. Revue bibliographique des Coquilles de pois comme adsorbant .....	18

### ***Chapitre III : Matériels et méthodes***

III.1. Introduction .....	20
III.2. Appareillage, matériel et réactifs utilisés .....	20
III.2.1. Appareillage .....	20
III.2.2. Matériel utilisé .....	20
III.2.3. Réactifs chimiques utilisés .....	21
III.3. Le Cristal violet .....	21
III.4. Les Coquilles de pois .....	23
III.5. Préparation des réactifs .....	23
III.5.1. Préparation de NaOH .....	23
III.5.2. Préparation de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	24
III.5.3. Préparation de la solution mère de colorant .....	24
III.6. Dosage du CV par spectroscopie UV-Visible .....	25
III.6.1. Principe .....	25
III.6.2. Loi de Beer-Lambert .....	26
III.6.3. Détermination du $\lambda_{\max}$ .....	27
III.6.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	27
III.6.5. Détermination de la concentration résiduelle de l'échantillon .....	27
III.7. L'analyse du CP par Spectroscopie infrarouge .....	27
III.8. Protocole d'essais d'adsorption .....	28
III.8.1. Effet de la masse de l'adsorbant .....	28
III.8.2. Effet du pH de la solution .....	28
III.8.3. Effet de temps de contact et de la concentration initiale .....	29
III.8.4. Effet de la concentration .....	29
III.8.5. Effet de la Température .....	29
III.8.6. Effet de la force ionique .....	30
III.9. Mesure de la capacité d'adsorption .....	30
III.10. Détermination du rendement d'élimination du colorant .....	30
III.11. Etude cinétique .....	31
III.11.1. Modèle de pseudo- premier ordre .....	31
III.11.2. Modèle de pseudo-second ordre .....	31
III.12. Etude isothermique .....	31
III.12.1. Modèle de Langmuir .....	31
III.12.2. Isotherme de Freundlich .....	31
III.13. Etude thermodynamique .....	32

***Chapitre IV : Résultats et discussion***

IV.1. Introduction .....	34
IV.2. Caractérisation de la plante par Spectroscopie Infra-Rouge .....	34
IV.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage du colorant .....	35
IV.4. Optimisation des conditions opératoires .....	36
IV.4.1. Effet de la masse d'adsorbant .....	36
IV.4.2. Effet du pH de solution .....	37
IV.4.3. Effet du temps de contact .....	37
IV.4.4. Effet de la concentration .....	39
IV.4.5. Effet de la température .....	40
IV.4.6. Effet de la force ionique .....	41
IV.5. Etude cinétique .....	42
IV.6. Etude isothermique .....	44
IV.6.1. Type d'isotherme .....	44
IV.6.2 Modélisation des isothermes d'adsorption .....	45
IV.7. Etude thermodynamique .....	47
IV.8. Etude comparative .....	49

***Conclusion Général***

Conclusion Général .....	50
--------------------------	----

**Références bibliographiques**

**Annexe**

**Résumé**

# Liste des abréviations

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>
<b>CP :</b>	Coquilles de pois
<b>CV :</b>	Cristal violet
<b>UV :</b>	Ultraviolet
<b>IR :</b>	Infrarouge
<b>A :</b>	L'absorbance
<b><math>\epsilon</math> :</b>	Coefficient spécifique d'absorbance molaire
<b><math>\lambda_{\max}</math> :</b>	Longueur d'onde maximale
<b><math>Q_{\text{ads}}</math> :</b>	Capacité d'adsorption
<b>R(%) :</b>	Le taux d'élimination
<b><math>Q_m</math> :</b>	Capacité maximale d'adsorption
<b>V :</b>	Volume de la solution
<b>m :</b>	Masse d'adsorbant
<b>C :</b>	Concentration
<b><math>C_0</math> :</b>	Concentration initiale de l'adsorbat
<b><math>C_e</math> :</b>	Concentration à l'équilibre de l'adsorbat
<b>pH :</b>	Potentiel d'hydrogène
<b><math>T^\circ</math> :</b>	Température
<b>t :</b>	Temps
<b><math>qt</math> :</b>	Quantité de soluté adsorbée à l'instant
<b><math>qe</math> :</b>	Quantité adsorbée de soluté à l'équilibre
<b><math>K_L</math> :</b>	Constante de Langmuir
<b><math>K_F</math> :</b>	Constante de Freundlich
<b>n :</b>	Coefficient de Freundlich
<b><math>R^2</math> :</b>	Coefficient de régression
<b>PPO :</b>	Pseudo premier ordre
<b>PSO :</b>	Pseudo second ordre
<b><math>K_1</math> :</b>	Constante de vitesse de premier ordre

<b>K<sub>2</sub></b> :	Constante de vitesse de second ordre
<b>K<sub>a</sub></b>	Constante d'équilibre
<b>ΔH</b> :	Variation de l'enthalpie
<b>ΔS</b> :	Variation de l'entropie
<b>ΔG</b> :	Variation de l'enthalpie libre
<b>°C</b> :	Degré Celsius
<b>K</b> :	Kelvin
<b>KJ</b> :	Kilo Joule
<b>tr/min</b> :	Tour par minute
<b>ppm</b> :	Partes par million
<b>M</b> :	Molarité
<b>ml</b> :	Millilitre
<b>L</b> :	Litre
<b>mg</b> :	Milligramme
<b>g</b> :	Gramme
<b>cm</b> :	Centimètre
<b>mm</b> :	Millimètre
<b>nm</b> :	Nanomètre
<b>min</b> :	Minute
<b>h</b> :	heure

# Liste des figures

<u>Figure N°</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
<i>Chapitre I : Généralités sur l'adsorption</i>		
<b>Figure I.1 :</b>	Termes de base pour l'adsorption	<b>06</b>
<b>Figure I.2 :</b>	Les quatre types d'isothermes (d'après Giles 1974).	<b>10</b>
<b>Figure I.3 :</b>	Modèle d'adsorption de Langmuir	<b>12</b>
<b>Figure I.4 :</b>	Modèle d'adsorption de multicouche	<b>13</b>
<i>Chapitre III : Matériels et méthodes</i>		
<b>Figure III.1 :</b>	Aspect du colorant Cristal violet.	<b>23</b>
<b>Figure III.2 :</b>	Coquilles de pois vertes	<b>23</b>
<b>Figure III.3 :</b>	Le protocole de préparation du l'adsorbant	<b>25</b>
<b>Figure III.4 :</b>	Échantillon de coquilles de pois broyé.	<b>25</b>
<i>Chapitre IV : Résultats et discussion</i>		
<b>Figure IV.1 :</b>	Spectre FTIR du CP avant est après l'adsorption.	<b>34</b>
<b>Figure IV.2 :</b>	Courbe d'étalonnage du CV à $\lambda_{\max} = 590$ nm	<b>36</b>
<b>Figure IV.3 :</b>	Influence de la masse de l'adsorbant CP sur l'adsorption du CV.	<b>377</b>
<b>Figure IV.4 :</b>	Effet du pH sur l'adsorption du CV dans les conditions opératoires	<b>38</b>

<b>Figure IV.5 :</b>	Influence du temps de contact sur l'adsorption du CV dans les conditions	<b>39</b>
<b>Figure IV.6 :</b>	Effet de la concentration sur l'adsorption du CV dans les conditions	<b>40</b>
<b>Figure IV.7 :</b>	Effet de la température sur l'adsorption du cristal violet	<b>41</b>
<b>Figure IV.8 :</b>	Effet de la force ionique sur l'adsorption du Crystal Violet	<b>42</b>
<b>Figure IV.9 :</b>	Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier -ordre pour l'adsorption du Crystal Violet sur CP	<b>43</b>
<b>Figure IV.10 :</b>	Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second- ordre pour l'adsorption du Cristal Violet sur CP	<b>43</b>
<b>Figure IV.11 :</b>	La courbe d'équilibre isothermique d'adsorption du CV sur les CP	<b>45</b>
<b>Figure IV.12 :</b>	Application du modèle linéaire de Langmuir sur l'isotherme d'adsorption du Cristal violet sur CP	<b>46</b>
<b>Figure IV.13 :</b>	Application du modèle linéaire de Freundlich sur l'isotherme d'adsorption du Crystal violet sur CP	<b>46</b>
<b>Figure IV.14</b>	Représentation linéaire de $\ln K = f(1/T)$ de l'adsorption de CV par coquilles du pois	<b>48</b>

# Liste des tableaux

<u>Tableau N°</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
<i>Chapitre I : Généralités sur l'adsorption</i>		
<b>Tableau I.1 :</b>	Classification des colorants	<b>05</b>
<b>Tableau I.2 :</b>	Principales différences entre les deux types d'adsorption	<b>07</b>
<i>Chapitre III : Matériels et méthodes</i>		
<b>Tableau III.1 :</b>	Caractéristiques des réactifs utilisés.	<b>21</b>
<b>Tableau III.2 :</b>	Principales caractéristique physico-chimique du CV	<b>22</b>
<i>Chapitre IV : Résultats et discussion</i>		
<b>Tableau IV.1 :</b>	Résultats d'applications du modèle cinétique du pseudo premier ordre et pseudo second ordre pour l'adsorption du Cristal Violet sur CP	<b>44</b>
<b>Tableau IV.2 :</b>	Constantes relatives aux modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Crystal Violet sut CP	<b>47</b>
<b>Tableau IV.3 :</b>	Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du CV sur les coquilles de pois	<b>48</b>
<b>Tableau IV.4 :</b>	Etude comparative de l'adsorption de BM sur différents adsorbants	<b>49</b>

# INTRODUCTION GENERALE

L'eau est une source de vie, est utilisée pour des usages domestiques, industriels ou agricoles qui requièrent tous en abondance une eau de qualité. Mais au cours de ses diverses utilisations, l'eau est souvent polluée. Son rejet au milieu naturel sous forme d'effluents plus ou moins fortement pollués peut engendrer à court ou à long terme des conséquences graves, tant pour la santé et l'environnement.

Les colorants, qui sont largement utilisés dans diverses industries telles que l'alimentation, le papier, les tapis, les caoutchoucs, les plastiques, les cosmétiques et les textiles pour colorer leurs produits, sont considérés comme l'un des importants polluants. Une fois dissous dans l'eau, leur origine synthétique et leur structure moléculaire complexe rendent leur traitement difficile et les rendent instables et difficiles à biodégrader [1], ce qui peut causer des risques pour la santé et le bien-être de l'environnement. Par conséquent, il est important de limiter autant que possible ces polluants en mettant en place des moyens de traitement adaptés tels qu'une unité de décoloration.

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration l'adsorption. L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans de larges domaines, l'extraction, l'épuration, la dépollution, etc.... Au cours de ce processus, la molécule d'un fluide (gaz ou liquide) vient se fixer sur la surface d'un solide [2].

En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc... Parmi les adsorbants couramment utilisés en raison de sa grande capacité d'adsorption des contaminants organiques, le charbon actif. Toutefois, reste très onéreux, nécessite en plus une régénération constituant un facteur limitant et son coût élevé limite son utilisation pour le traitement des grands volumes d'eaux polluées. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche sur des adsorbants alternatifs, efficaces à faible coût et largement disponibles, de préférence issus des substances naturelles et déchets locaux [3].

L'objectif de notre étude est d'utiliser les coquilles de pois comme biosorbant efficace et économiques pour l'élimination du colorant cristal violet en solution aqueuse par adsorption. Notre mémoire est divisé en quatre chapitres :

- ❖ **Le premier chapitre** traite des eaux usées colorées, de leur origine, des différents types de colorants utilisés ainsi que de leur impact sur l'environnement et des techniques d'élimination. Il présente également des informations générales sur l'adsorption, y compris les paramètres influant sur le phénomène, ainsi que les classes et les modèles les plus couramment utilisés pour sa description.
- ❖ **Le deuxième chapitre** passe en revue les études antérieures sur l'adsorption des colorants par les biosorbants, en citant des recherches ayant utilisé le cristal violet comme colorant et d'autres ayant utilisé les coquilles de pois comme biosorbant.
- ❖ **Le troisième chapitre** décrit le matériel et les réactifs utilisés, ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés pour la mise en œuvre de notre étude, y compris les différentes méthodes d'analyse et le protocole expérimental pour l'optimisation des paramètres influant sur le phénomène d'adsorption.
- ❖ **Le quatrième chapitre** présente les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion suivie par une étude comparative aux travaux antérieurs.

Et enfin, une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus de notre étude, ainsi que des perspectives pour leur enrichissement.

# CHAPITRE I:

*Généralités sur l'adsorption*

Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur la pollution des eaux usées par les colorants, les différentes techniques de traitement des eaux usées, notamment l'adsorption, une méthode efficace et peu coûteuse qui trouve de plus en plus d'applications dans la purification des eaux contaminées, qui fait l'objet de cette étude.

## I.1. Les eaux usées

### I.1.1. Définition

Les eaux usées sont des milieux extrêmement complexes, altérées par les activités anthropiques à la suite d'un usage domestique, industriel, artisanal, agricole ou autre. Elles sont considérées comme polluées et doivent être donc traitées avant toute réutilisation ou injection dans les milieux naturels récepteurs [4].

### I.1.2. Les sources des eaux usées

L'eau est largement utilisée à des fins industrielles et domestiques, mais elle peut contenir une multitude de matières et de substances qui peuvent être présentes dans trois états différents : solide, liquide ou gazeux. Ces matières peuvent être caractérisées par leur taille dans un environnement aqueux [5]. Cependant, il existe de nombreuses sources de pollution telles que :

- ❖ **Les eaux usées domestiques** (eaux vannes et eaux ménagères).
- ❖ **Les eaux usées industrielles** (eaux usées provenant d'usines) : Selon le type d'activité industrielle, une variété de pollutions peut être observée, notamment [6] :
  - ✓ **Les métaux** : tel que le plomb, le zinc, l'arsenic, le cuivre, le mercure et le cadmium dans les eaux usées industrielles qui peuvent nuire à la santé humaine et animale,
  - ✓ **Les colorants** : et adjuvants utilisés par l'industrie textile qui constitue une menace pour l'environnement.
- ❖ **Les eaux usées agricoles**
- ❖ **Les eaux usées pluviales.**

## I.2. Les colorants

### I.2.1. Définition

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps [7]. Les matières colorantes sont un assemblage de *groupes chromophores* (qui confèrent la couleur) et *groupes auxochromes* (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, etc...).

### I.2.2. Types des colorants

Il existe deux principales catégories de colorants, à savoir les colorants naturels et les colorants synthétiques :

#### I.2.2.1. Colorants synthétiques

Un colorant est une substance qui possède des propriétés distinctes et spécifiques. Ces propriétés sont indépendantes les unes des autres. Ils sont fabriqués à partir de molécules telles que le benzène, qui est obtenu par la distillation de la houille.

#### I.2.2.2. Colorants naturels

Les colorants naturels proviennent d'éléments naturels extraits par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Ils sont largement répandus, particulièrement dans les plantes, les micro-organismes et les corps des animaux [4].

### I.2.3. Classification des colorants

D'une manière générale, les principaux modes de classification des colorants reposent sur deux critères :

- ✓ Classification chimique selon la structure chimique du colorant (groupe chromophore).
- ✓ Classification tinctoriale selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur (groupe auxochrome).

Le tableau I.1 résume ces deux modes de classifications des colorants.

Tableau I.1 : Classification des colorants [7].

<i>Classification chimique</i>	<i>Classification tinctoriale</i>
Colorants anthra-quinoniques	Colorants acides / basiques
Colorants indigoïdes	Colorants de cuve
Colorants xanthènes	Colorants directs
Colorants phtalocyanines	Colorants à mordants
Colorants nitrés et nitrosés	Colorants réactifs
	Colorants azoïques insolubles
	Colorants dispersés

#### I.2.4. Utilisation et application des colorants

Les domaines d'application des colorants sont variés et peuvent inclure [8] :

- ✓ L'industrie textile.
- ✓ L'industrie des matières plastiques.
- ✓ L'industrie de la construction : peintures.
- ✓ L'industrie pharmaceutique et cosmétiques.
- ✓ L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- ✓ Dans l'imprimerie (encre, papier).
- ✓ Colorants au soufre.

#### I.2.5. Toxicité des colorants

##### I.2.5.1. Impacts environnementaux

Il est possible de distinguer plusieurs colorants dans l'eau même à des concentrations très faibles, de l'ordre de 1 mg/l ou moins. Ces colorants contribuent largement aux problèmes de pollution associés à la production d'eaux usées colorées. Les rejets de ces eaux dans l'écosystème représentent une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation esthétique pour les espèces aquatiques [7].

### I.2.5.2. Toxicité sur la santé humaine

Il est possible que les colorants aient des effets toxiques sur la santé humaine et peuvent provoquer : Irritations de la peau et des dermatites (Eczéma et ulcération), Réactions allergiques et asthme, des Risques cancérigènes et des tumeurs urinaires [7].

### I.2.6. Technique d'élimination des colorants

Il existe de nombreuses méthodes de traitement des eaux usées de colorant, telles que la méthode de sédimentation par floculation, la méthode de séparation par membrane et la coagulation-précipitation, les techniques membranaires, l'échange d'ions et l'adsorption [9]. Dans cette étude, la technique *d'adsorption* a été choisie pour la remédiation des eaux usées synthétiques contaminé par les colorants.

## I.3. Procédés d'adsorption

### I.3.1. Définition

L'adsorption est un procédé largement employé pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales (le traitement des eaux usées) et pharmaceutiques [10]. Ce procédé permet de retenir les polluants présents en phase fluide ou encore pour récupérer les éléments précieux solubles dans la phase liquide. [11]

L'adsorption est aussi un phénomène de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide (Figure I.1) où des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, appelée adsorbat viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [12]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [13].

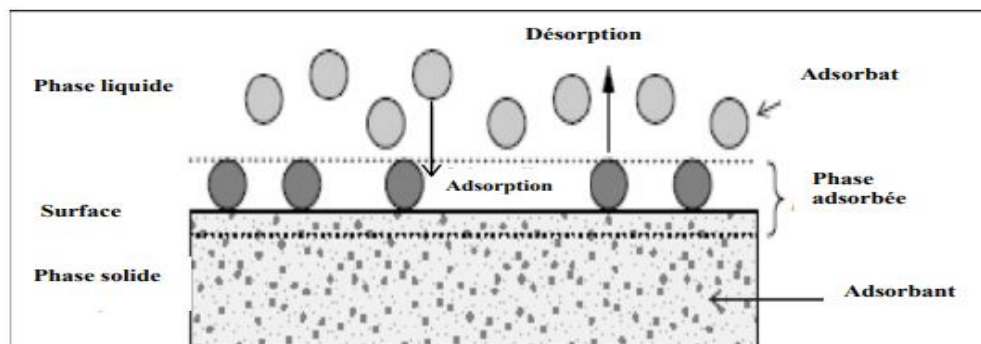


Figure I.1 : Termes de base pour l'adsorption [14].

### I.3.2. Différents types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui relient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption. Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption.

**Tableau I.2 :** Principales différences entre les deux types d'adsorption [5].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
<b>Energie d'adsorption</b>	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
<b>Température de processus</b>	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
<b>Nature de liaison</b>	Physique (Van der Waals)	Chimique
<b>Désorption</b>	Plus ou moins parfaite	Difficile
<b>Energie d'activation</b>	Non appréciable	Peut être mise en jeu
<b>Cinétique</b>	Très rapide	Lente
<b>Etat de surface</b>	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

### I.3.3. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs, les principaux facteurs influençant l'adsorption sont :

#### I.3.3.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant

- **La surface spécifique :** Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [15].
- **Porosité :** La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [14].

- **Polarité :** On peut classer les adsorbants en solides polaires (les gels de silice et les différentes argiles) adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires (charbon, graphite, talc, etc.) adsorbent les corps apolaires [16].

### **I.3.3.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat**

Les caractéristiques de l'adsorbat ont un impact considérable sur le phénomène d'adsorption. Plus particulièrement : le poids moléculaire ainsi que la structure moléculaire, la polarité, la solubilité, la concentration, le point d'ébullition [17]. L'effet de la nature de l'adsorbat sur le processus d'adsorption est décrit par les règles suivantes [14] :

- ✓ Plus une substance est insoluble dans le solvant, plus elle sera facilement adsorbée. En revanche, si la substance est très soluble, elle aura moins de chances d'être adsorbée.
- ✓ Les substances polaires auront plus d'affinité pour les solvants ou pour les adsorbants les plus polaires.

De façon générale, les substances non dissociées ou neutres sont mieux adsorbées que les substances ionisées.

### **I.3.3.3. Facteurs liés aux conditions opératoires**

Plusieurs paramètres opératoires ont une influence sur l'adsorption tel que : le pH de la solution, les forces ioniques, la température de la solution, le temps de contact entre adsorbat-adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbat et la masse de l'adsorbant. [18].

- Le pH du milieu
- La Température
- La Concentration
- Le temps de contact
- La masse de l'adsorbant
- La force ionique

### I.3.4. Différents types d'adsorbants

Il existe six grands types d'adsorbants : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles et les biosorbants. Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolithes sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est également un excellent adsorbant, avec une capacité d'adsorption remarquable des molécules organiques et des gaz, ce qui explique son utilisation dans des domaines très variés [19].

### I.3.5. Les biosorbants

#### I.3.5.1. Définition

La bio-sorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants qui sont généralement coûteuses [14]. A ce titre, on peut citer : la pulpe d'olive traitée, la fougère des arbres, les fibres des palmiers, le bois, la sciure de bois, déchets de thé ou encore les coquilles du pois [11].

#### I.3.5.2. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

##### ➤ Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physicochimiques. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture [18].

##### ➤ Biosorbants d'origine agro-industrielle

Ce sont des bio-sorbants d'origine végétale. Ce sont des matériaux riches en matière organiques dont les polyphénols qui, grâce à leurs groupements hydroxyles, leur accorde un grand rendement dans la rétention des polluants. Ces bio-adsorbants représentent beaucoup d'avantages et des propriétés importantes. Ils sont abondants, non toxiques,

renouvelables, biodégradables et peu coûteux. D'un point de vue chimique, ils contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives [14].

## I.4. L'isotherme d'adsorption

### I.4.1. Type d'isotherme

La forme des isothermes d'adsorption dépend de la nature du polluant, du solvant et du solide. Elle peut renseigner sur les mécanismes d'adsorption des polluants à la surface des solides, on distingue quatre principaux types d'isothermes suivant l'allure de la courbe [9] :

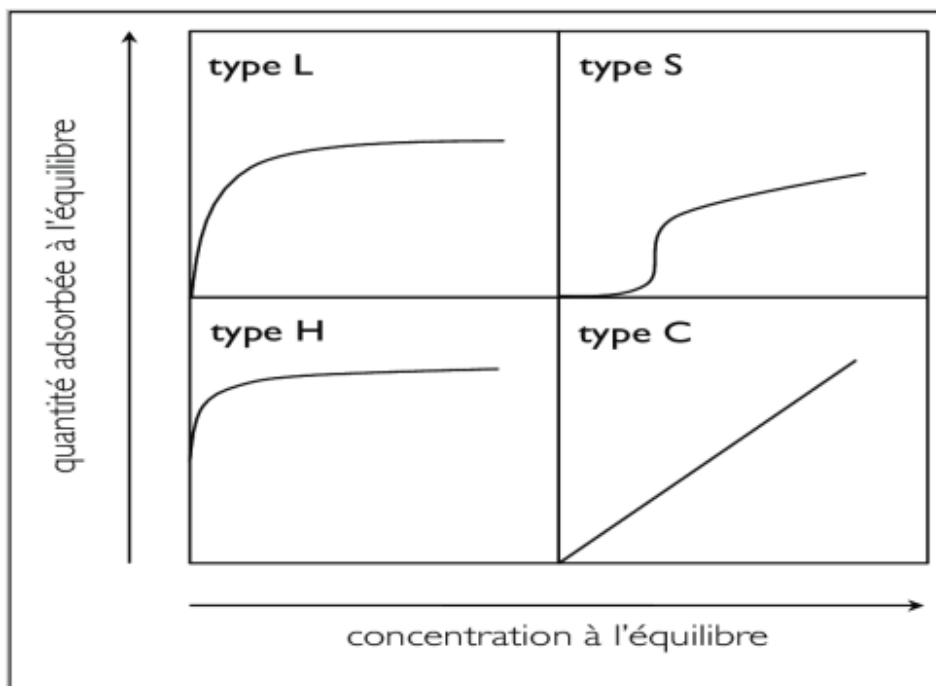


Figure I.2 : Les quatre types d'isothermes (d'après Giles 1974).

#### ❖ L'isotherme de classe L

Ces courbes peuvent être mathématiquement décrites par l'équation de Langmuir ou de Freundlich (voir plus loin). Plus le nombre de sites occupés par les molécules de soluté augmente, plus l'adsorption de nouvelles molécules n'est difficile. Les molécules se disposent en une monocouche sur la surface solide.

**❖ L'isotherme de classe S**

Le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide. Ces courbes sont caractéristiques des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées.

**❖ L'isotherme de classe H**

Il s'agit d'un cas particulier des isothermes du type L où les molécules de soluté en solution initiale diluée sont quasiment toutes adsorbées sur le solide adsorbant.

**❖ L'isotherme de classe C**

Partage linéaire du soluté entre la phase liquide et la phase solide. L'adsorption de polluants organiques sur les sols et les sédiments révèle une grande variété de comportements qui résultent de la grande variabilité des propriétés des solutés et des adsorbants.

Les isothermes d'adsorption peuvent donc être décrites par des fonctions mathématiques plus ou moins complexes. Ces représentations mathématiques permettent l'estimation de l'adsorption des polluants organiques en fonction des propriétés et de la composition du sol. Ces modèles d'estimation s'appuient sur l'étude des corrélations entre l'adsorption de la molécule ou bien les propriétés du polluant considéré.

**I.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption**

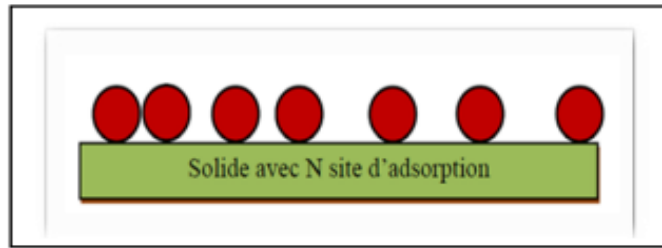
Cet équilibre est décrit en exprimant la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant  $q_e$ , en fonction de la concentration de soluté  $c_e$  restant dans la solution. Une expression de ce type, à une température donnée, est généralement appelée isotherme d'adsorption :

$$q_e = f(C_e)$$

Il existe plusieurs modèles définissant l'équilibre d'adsorption pour lequel les coefficients sont calculés par des études expérimentales [20].

**I.4.2.1. Modèle de Langmuir**

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules sur une surface plane [19].



**Figure I.3 :** Modèle d'adsorption de Langmuir [14]

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- ✓ les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- ✓ chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- ✓ chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution ;
- ✓ il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'isotherme de Langmuir est représentée par la relation suivant :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.1})$$

Avec :

$C_e$  : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

$q_m$  : Capacité maximum d'adsorption qui est la quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g)

$K_L$  : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption ou Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).

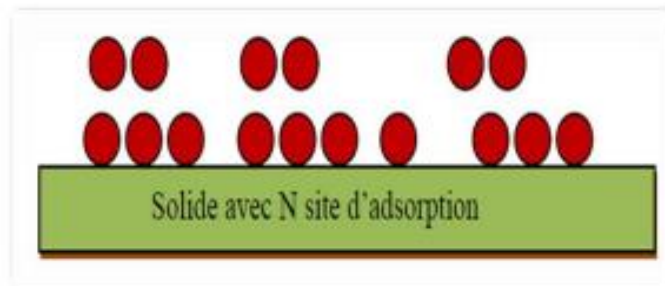
La meilleure linéarisation de l'équation de Langmuir d'après Zahou (1992) serait celle de Weber, (1972).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{I.2})$$

Le traçage de  $(1/q_e)$  en fonction de  $(1/C_e)$ , permet de déterminer graphiquement  $q_m$  et  $K_L$  en utilisant l'équation de linéarisation de Langmuir.

### I.4.2.2. Isotherme de Freundlich

Ce modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux de rejet.



**Figure I.4 :** Modèle d'adsorption de multicouche [14]

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{I.3})$$

Avec :  $q_e$  : la quantité d'adsorbant adsorbée par masse d'unité d'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

$K_f$  : Constante de Freundlich qui est un paramètre lié à la capacité d'adsorption maximale ( $\text{mg.g}^{-1} (\text{mg.L}^{-1})^n$ ) ;

$C_e$  : la concentration de l'adsorbant dans la solution à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$n$  : est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interactions avec le taux de recouvrement.

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.4})$$

Le traçage de  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  permet de déterminer  $K_F$  et  $1/n$  (l'ordonnée à l'origine représente  $\ln(K_F)$  et la pente représente  $(1/n)$  du modèle linéaire de Freundlich).

## I.5. Etude cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps [18]. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont expliqués ci-dessous.

### I.5.1. Modèle du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [14].

Le modèle pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren est donné par l'équation suivante [21] :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.5})$$

Avec :  $q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$t$  : Temps de contact (min).

$k_1$  : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de cette équation donne :

$$\log_{10}(q_e - q_t) = \log_{10} q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{I.6})$$

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$ , L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer  $q_e$  et  $K_1$ .

### I.5.2. Modèle du pseudo second ordre

La vitesse de réaction de pseudo -deuxième -ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre [14]. La modélisation des résultats expérimentaux des cinétiques de sorption par le modèle de Blanchard présentant le modèle pseudo-second ordre, est donnée par l'équation suivante [3] :

$$\frac{dq_e}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.7})$$

Où :  $K_2$  : Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième-ordre (mg/g.min).

$q_t$  : La capacité d'adsorption à l'instant  $t$ .

$q_e$  : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I.8})$$

# CHAPITRE II:

*Revue bibliographique*

## II.1. Introduction

La couleur est considérée comme un polluant visible et même de très petites quantités de substances colorantes est indésirable en raison de leur apparence. Actuellement, les processus d'adsorption se sont révélés efficaces pour éliminer les colorants des eaux usées. Le charbon active est l'adsorbant le plus couramment utilisé et s'est montré efficace dans l'élimination de divers polluants des eaux usées. Cependant, les processus d'utilisation du charbon active sont coûteux en raison du prix élevé du matériau [2]. Cela a incité plusieurs chercheurs à explorer et produire des adsorbants à base de charbon à partir d'une gamme de résidus agricoles pour leur disponibilité et leur faible coût.

## II.2. Revue bibliographique du CV comme adsorbat

Le cristal violet (CV), présent dans les systèmes aquatiques, est d'origine anthropique et provient des effluents rejetés par les industries du textile, de la peinture, de la médecine et de la biotechnologie. Les colorants et additifs utilisés dans ces industries peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine ainsi que sur tous les êtres vivants présents dans les cours d'eau. Par conséquent, il est crucial de réduire, voire de supprimer, ces pigments avant qu'ils ne soient déversés dans la nature. De nombreuses études ont été menées sur le processus d'adsorption pour éliminer le cristal violet des eaux usées. Parmi celles-ci, les plus remarquables sont les suivantes :

**K. Porkodi, K. Vasanth Kumar 2007** ; a réalisé une série d'expériences pour la sorption du colorant cristal violet sur du charbon de fibre de jute (JFC). Ils ont trouvé que l'isotherme de Freundlich est l'isotherme optimale pour le système cristal-violet/JFC dans des conditions d'équilibre. La capacité de sorption du violet cristallin sur JFC selon l'isotherme de Langmuir est de 27,99 mg/g. Un modèle cinétique de pseudo second-ordre représente mieux la cinétique d'adsorption du colorant étudié sur JFC [22].

**Sunil Kumar Bajpai et Arti Jain (2012)** ont étudié l'adsorption du colorant cristal violet (CV) à partir d'une solution aqueuse en utilisant des feuilles de thé usées à différentes températures dans des expériences en batch. La surface spécifique (BET) des feuilles de thé usées est de 1.141 m<sup>2</sup> /g. L'adsorption se trouve être favorisée à une température plus élevée. Un pH de 8 était le pH optimal pour l'élimination du colorant CV. L'ordre d'adéquation de divers modèles isothermes, lorsqu'il est appliqué sur

données d'absorption à l'équilibre, s'est avéré être Langmuir = Temkin > Freundlich. La capacité d'adsorption maximale a été établie à 114,94 ; 185,18 et 285,71 mg/g à 25°, 37° et 50°C respectivement [23].

**Md. Maksudur Rahman Khan et al (2015)** présentent la poussière de thé (TD) comme un adsorbant potentiel à faible coût pour l'élimination du cristal violet (CV) de la solution aqueuse par technique d'adsorption en batch. La cinétique de réaction et les études isothermes ont été effectuées dans diverses conditions de concentration initiale du colorant, de temps de contact, de dosage adsorbant et de pH. Les données sur l'isotherme d'adsorption ont été ajustées aux équations de Langmuir et de Freundlich, et la capacité maximale d'adsorption a été établie à 175,4 mg/g. L'élimination du CV par TD a suivi le modèle d'approche unifiée [24].

**M. Rajeswari Kulkarni et al ; 2017** ont étudié l'élimination du colorant cristal violet de solutions aqueuses en utilisant la jacinthe d'eau dans différentes conditions. L'élimination maximale du colorant a été observée à pH 7,8 avec une masse de 1g/l de biosorbant et un temps d'équilibre de 120 min. Les données ont été ajustées dans différents modèles cinétiques, et l'adsorption a été conforme au modèle cinétique du pseudo second-ordre. La capacité de biosorption monocouche de Langmuir de la jacinthe d'eau a été estimée à 322,58 mg/g. L'étude a démontré que la jacinthe d'eau est un biosorbant potentiel à faible coût pour l'élimination efficace du colorant cristal violet des solutions aqueuses [25].

**Chripine M. Oloo et coll., 2020** ont étudié l'adsorption du colorant cristal violet (CV) à partir d'une solution aqueuse à l'aide de poudre d'écorce séchée d'espèces de mangrove *Rhizophora mucronata*. Les résultats ont montré que l'élimination du CV augmentait avec le temps de contact, la dose adsorbant, la concentration initiale du colorant, mais diminuait avec la taille des particules et la force ionique. Le pH optimal pour l'élimination du colorant CV est égal à 7. L'équilibre d'adsorption pour le colorant CV par *Rhizophora mucronata* tige-écorce est atteint au bout de 60 minutes avec une efficacité d'élimination allant jusqu'à 99,8%. Le modèle cinétique pseudo-second-ordre était le mieux adapté pour décrire la cinétique de sorption, tandis que le modèle d'isotherme de Freundlich était approprié pour décrire l'isotherme d'adsorption [26].

**Khaled Elsherif et al. (2021)** ont mené des expériences en batch pour l'adsorption de colorant cristal violet à partir de solutions aqueuses en appliquant de la poudre de

feuilles d'olive (OLP) comme biosorbant. Le biosorbant a été examiné dans différentes expériences. L'élimination maximale du colorant étudié a été réalisée à un pH de 7,5 avec une élimination de 99,2 % après 20 minutes d'agitation. Les modèles isothermes Langmuir, Freundlich et Temkin illustrent le mieux les données expérimentales, alors que la capacité d'adsorption élevée était de  $181,1 \text{ mg.g}^{-1}$ . La cinétique d'adsorption du cristal violet était suffisamment attendue avec le modèle empirique de pseudo-second ordre [27].

**Puspa Lal Homagai, Rachana Poudel, Sujana Poudel, Ajaya Bhattarai 2022**, proposent une approche pour éliminer le colorant cristal violet (CV) des solutions aqueuses en introduisant un groupe xanthate sur la balle de riz carbonisée. Les écorces de riz carbonisé (CRH) et les écorces de riz xanthée (XRH) nouvellement préparées ont été utilisées pour adsorber le colorant CV dans des suspensions aqueuses en utilisant la technique en batch. Le pH optimal de la CRH et de la XRH est de 10. La capacité d'adsorption du colorant CV sur CRH et XRH est de  $62,85 \text{ mg/g}$  et  $90,02 \text{ mg/g}$  successivement à pH 10. Les isothermes de Langmuir pourraient être raisonnablement expliqués par les données expérimentales l'équilibre est atteint au bout de 60 minutes. De même, les données cinétiques sont les mieux adaptées au modèle de pseudo second-ordre [28].

### II.3. Revue bibliographique des Coquilles de pois comme adsorbant

Ces dernières années, de plus en plus de recherches ont été menées sur l'utilisation d'adsorbants peu coûteux et biodégradables pour l'élimination des matières organiques des solutions aqueuses. En effet, de nombreux biosorbants rentables, disponibles localement et fabriqués à partir de sources naturelles ont été étudiés pour concurrencer les adsorbants traditionnels coûteux. Parmi ces biosorbants, les coquilles de pois ont suscité un intérêt particulier de la part de différents chercheurs. Ces matières organiques peuvent ainsi être éliminées de manière efficace tout en respectant l'environnement grâce à l'utilisation de biosorbants durables.

**Ramesh Dod, Goutam Banerjee et S. Saini (2012)** ont utilisé les Coquilles de pois verts (GPP : *Pisum sativum*) dérivées de charbon traité à l'acide (GPP-AC) abondamment disponibles pour éliminer le MB des solutions aqueuses par adsorption. Le temps de contact d'équilibre pour l'adsorption maximale de MB sur la GPP-AC a été établi à 7 h. Le pH optimal pour l'adsorption de MB sur la GPP-AC était de 7. Les

données d'équilibre du processus d'adsorption ont été modélisées à l'aide de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Raduskevich (D-R) isothermes. Cependant, les données d'équilibre d'adsorption ont été mieux décrites par le modèle de Langmuir, avec une capacité d'adsorption maximale de 163,94 mg /g à 30 °C [29].

**Ünal Geçgel et al (2013)** ont utilisé un charbon actif préparé à partir de coquilles de pois pour éliminer le bleu de méthylène (MB) des solutions aqueuses par adsorption. L'influence de divers facteurs tels que la concentration adsorbante, la concentration initiale du colorant, la température, le temps de contact, le pH a été étudiée. L'isotherme d'adsorption suit le modèle de Langmuir. La capacité de sorption monocouche du charbon active préparé à partir de la coquille de pois pour l'élimination de (MB) s'est avérée être de 246,91 mg g<sup>-1</sup> à 25 °C. Les études cinétiques ont montré que l'adsorption suivait un modèle cinétique pseudo-second ordre [30].

**Tabrez A. Khan et al (2014)** ont étudié l'élimination adsorptive de la verte malachite (MG) de la solution aqueuse à l'aide de coquilles de pois PS (*Pisum sativum* L). L'élimination maximale du colorant étudié a été réalisée à pH 7 avec un pourcentage d'élimination de 96 % après 40 minutes d'agitation. L'adsorption était mieux décrite par le modèle de Freundlich, avec une capacité d'adsorption maximale de 6,20 mg mg/g PS à 30 °C. Un modèle cinétique pseudo second-ordre correspondait mieux aux données. Les paramètres thermodynamiques ont indiqué que l'adsorption était spontanée, endothermique et accompagnée d'une augmentation de l'entropie [31].

**Elçin Demirhan (2020)** a étudié l'adsorption du colorant Reactive bleu 19 en utilisant les coquilles de pois comme adsorbant à faible coût. Les résultats expérimentaux indiquaient que l'efficacité d'élimination augmentait lorsque la valeur du pH diminuait et que la quantité adsorbante augmentait. L'élimination maximale (99,42 %) a été obtenue à un pH de 2, à une température de 35 °C et à une quantité adsorbante de 1,5 g/100 mL. L'étude des données d'équilibre a montré que le modèle isotherme de Freundlich convenait mieux à l'élimination du colorant que le modèle isotherme de Langmuir, avec une capacité d'adsorption maximale de 32,9 mg/g. En outre, La cinétique d'adsorption a également été évaluée et constaté que l'adsorption suivait le modèle de pseudo-second ordre pour l'élimination du Reactive Blue 19 sur les coquilles de pois [32].

# CHAPITRE III:

*Matériels et méthodes*

### **III.1. Introduction**

La présente étude a pour objectif d'utiliser un adsorbant naturel biodégradable à base de coquilles de pois dans un procédé physico-chimique d'adsorption, pour traiter des rejets colorés de Cristal violet d'origine industrielle. Les principales raisons de choisir cette biomasse pour le processus de biosorption sont sa disponibilité et son faible coût.

Ce chapitre décrit les essais d'adsorption de l'adsorbat « Cristal violet » par Coquilles de pois en fonction des paramètres opératoires tels que : la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, le temps de contact, la concentration initiale et la température.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche Génie des Procédés et le laboratoire du département de génie des procédés de l'université de Laghouat.

### **III.2. Appareillage, matériel et réactifs utilisés**

#### **III.2.1. Appareillage**

- ✓ Agitateur magnétique
- ✓ Bain agité
- ✓ Le pH-mètre
- ✓ Balance analytique de précision
- ✓ Etuve
- ✓ Spectrophotomètre UV-visible.
- ✓ Micropipette de volume variable

#### **III.2.2. Matériel utilisé**

- ✓ Bêchers, capacité de 100 mL et 150 mL.
- ✓ Eprouvette graduée, capacité de 10, 50 et 100 mL,
- ✓ Fioles jaugées, capacité de 100, 250, 500 et 1000 mL,
- ✓ Flacons, capacité de 150 mL
- ✓ Tube à essai de 5 mL avec support
- ✓ Les barreaux magnétiques
- ✓ Les cuves
- ✓ Entonnoir

- ✓ Embouts
- ✓ Spatule, Verre de montre

### III.2.3. Réactifs chimiques utilisés

Les réactifs chimiques utilisés dans cette étude et leurs propriétés sont regroupés dans le Tableau III.1.

**Tableau III.1 :** Caractéristiques des réactifs utilisés.

Réactif chimique	Formule chimique	Masse molaire g/mol	Densité	Pureté	Etat physique
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	-	98 %	Solide cristalline
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	1,84	95 %	Liquide
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	2,16	99,9 %	Poudre
Cristal violet	C <sub>25</sub> N <sub>3</sub> H <sub>30</sub> Cl	407,979	-	-	Poudre

### III.3. Le Cristal violet

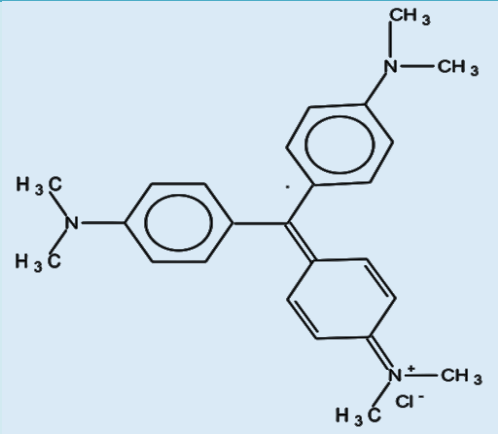
Le cristal violet ou violet cristallin (CV) est un colorant de couleur violette dont l'intensité augmente avec le nombre de groupements méthyle présents dans sa structure triarylméthane (tableau III.2). Le tableau III.2 regroupe les principales caractéristiques physico-chimiques du CV. La figure III.1 représente son aspect. Il est largement utilisé en laboratoire comme indicateur acide-base ainsi que dans l'industrie textile pour la teinture des fibres telles que la soie et le coton. Le CV est également utilisé dans la formulation de cires colorantes, de plastiques, de graisses, d'essence et d'encres d'impression de couleur violette [33]. Le CV est un colorant basique de nature cationique et il est détecté par UV-Visible à 578 nm.

Ce colorant étudié répond aux critères suivants :

- ✓ Solubilité élevée dans l'eau.
- ✓ Analyse par spectrophotomètre UV/visible.

- ✓ Modèle de structure cationique.
- ✓ Tension de vapeur faible.

**Tableau III.2 :** Principales caractéristique physico-chimique du CV [2].

Nom commercial	Cristal Violet
Nom chimique	Tris (4-(diméthylamino) phenyl) methylium chloride
Synonymes	Chlorure de méthylrosaniline.
Famille	Colorants Basiques
C.I. nombre	42555
C.I. nom	Basic Violet 3
Formule semi-développée	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Masse molaire	407,98 (g.mol <sup>-1</sup> )
Solubilité	4 g.L <sup>-1</sup>
Nature	Cationique
Ionisation	Basique
$\lambda_{max}$	578 nm
T° fusion	215 °C (décomposition)
Structure	



**Figure III.1** : Aspect du colorant Cristal violet.

#### **III.4. Les Coquilles de pois**

Dans ce travail, l'adsorbant choisi est les Coquilles de pois désigné par CP, qui est un adsorbant naturel biodégradable d'origine végétale.

L'utilisation des bioadsorbants peu coûteux ou sans valeur commerciale pour éliminer les matières organiques des solutions aqueuses a prouvé qu'ils peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels coûteux [11].



**Figure III.2** : Coquilles de pois vertes

#### **III.5. Préparation des réactifs**

##### **III.5.1. Préparation de NaOH**

Pour préparer la solution de NaOH (0,1 M), on pèse 0,4 g de NaOH ( $m = 39,99$  g/mol,  $p=98$  %). On dissout cette quantité dans de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 ml et on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Cette solution est utilisée pour ajuster le pH.

### III.5.2. Préparation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Pour préparer une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de (0,1 M), on prend 0,30 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (M=98,08 g/mol, P = 95 %, d = 1,84), On dissout cette quantité dans de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 mL et on ajoute l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Cette solution est employée aussi pour ajuster le pH.

### III.5.3. Préparation de la solution mère de colorant

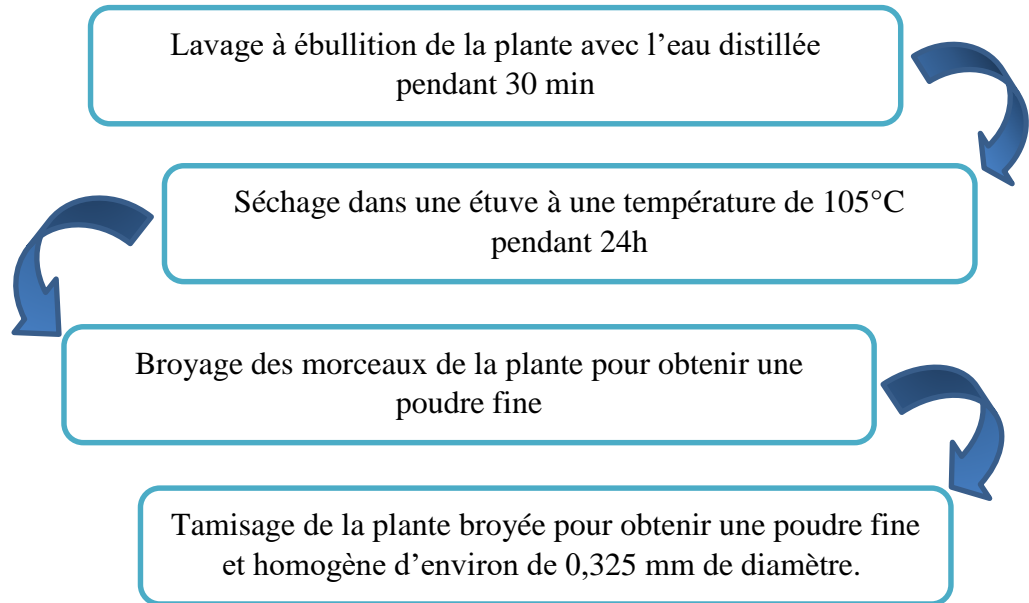
Pour préparer la solution mère de colorant (1000 ppm), on commence par peser 1 g de CV, puis on le dilue dans un petit volume d'eau distillée. On agite le mélange pendant 10 minutes pour obtenir une bonne homogénéisation et on le transfère ensuite dans une fiole de 1000 ml. Ensuite, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au repère de jauge, puis on agite pendant 30 minutes afin d'obtenir une solution contenant le colorant à une concentration de C<sub>0</sub> = 1000 mg/l.

### III.5.4. Préparation de l'adsorbant «Coquilles de pois»

Dans cette étude, on a utilisé les Coquilles de pois comme adsorbant. Cet adsorbant a été collecté de marché local de Laghouat en Algérie, Le protocole de préparation du l'adsorbant est présenté par le schéma de la Figure III.3 qui comporte les 4 étapes suivantes : Lavage, Séchage, Broyage et Tamisage.

- **Lavage** : Les Coquilles de pois collectées ont été coupées en petits morceaux puis lavés avec de l'eau distillée bouillante pendant 30 min plusieurs fois pour éliminer les impuretés telles que le sable et les poussières.
- **Séchage** : Après lavage d'échantillon, un séchage a été effectué dans l'étuve (voir l'annexe n° 03) à une température de 105°C pendant 24 heures afin d'éliminer toute trace d'humidité.
- **Broyage** : Le broyage a été réalisé à l'aide d'un broyeur électrique afin d'obtenir une matière homogène pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille. Pour avoir des grains de dimensions bien déterminées, il est nécessaire d'effectuer un tamisage.

- **Tamissage** : Les particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été séparées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 0,325 mm, avant d'être stockées dans des boîtes hermétiques pour utilisation ultérieures.



**Figure III.3** : Le protocole de préparation de l'adsorbant



**Figure III.4** : Échantillon de coquilles de pois broyées.

## III.6. Dosage du CV par spectroscopie UV-Visible

### III.6.1. Principe

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique analytique, basée sur l'interaction des radiations lumineuses de la matière dans le domaine de longueurs d'onde 180 à 1100 nm. Bien que cette partie du spectre ne fournisse que peu d'informations structurales,

elle est très utile en analyse quantitative [4], elle permet de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté avec la lumière.

Les concentrations de différentes solutions utilisées et les concentrations à l'équilibre ont été déterminées par analyse à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde maximum ( $\lambda_{\max}$ ). Cela permet de mesurer directement les densités optiques de chaque solution permettant l'accès aux différentes concentrations grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration de la solution à analyser [2]. L'annexe n° 01 : montre l'appareil utilisé lors de dosage de CV par spectrophotométrie UV-Visible.

### **II.6.2. Loi de Beer-Lambert**

Le principe d'analyse par spectrophotométrie UV-visible est basé sur la loi de Beer-Lambert. Cette dernière sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

- ✓ Lumière monochromatique
- ✓ Solutions très diluées
- ✓ Pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \epsilon.L.C \quad (\text{III.1})$$

Avec :

A : Absorbance de la solution (sans unité) ;

$\epsilon$  : Le coefficient d'adsorption d'extinction molaire ( $L.mole^{-1}.cm^{-1}$ ).

L : la longueur de la cuve ou trajet lumineux (cm) ;

C : La concentration molaire de l'espèce adsorbant ( $mol.L^{-1}$ )

**III.6.3. Détermination du  $\lambda_{\max}$** 

La longueur d'onde maximale d'absorption  $\lambda_{\max}$  a été déterminée par l'établissement du spectre d'absorption d'un échantillon d'une solution de concentration de 100 mg/L en colorant, après un balayage d'ondes dans le domaine du visible 400-800 nm.

Après avoir déterminé la longueur d'onde maximale d'absorption pour le Cristal Violet. La solution standard de colorant a été préparée à partir de la solution mère du colorant (1g/l) afin de mesurer l'absorbance et de tracer les courbes d'étalonnages appropriées. L'analyse a donc fournie la valeur de  $\lambda_{\max} = 578$  nm.

**III.6.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage**

Pour établir la courbe d'étalonnage, il faut suivre les étapes suivantes :

- ✓ Préparation de la solution mère de 1000 ppm et l'étalon blanc ;
- ✓ Préparation des solutions étalons de concentrations 1 ppm jusqu'à 10 ppm à partir de la solution mère ;
- ✓ Allumer l'appareil UV-Visible ;
- ✓ Puis fixer  $\lambda = 578$  nm pour le dosage du CV,
- ✓ Régler l'appareil en utilisant le blanc,
- ✓ Effectuer les différentes lectures pour les étalons préparés,
- ✓ Tracer la courbe d'étalonnage absorbance en fonction de concentrations.

**III.6.5. Détermination de la concentration résiduelle de l'échantillon**

- ✓ Traiter de la même manière l'échantillon,
- ✓ Mesure l'absorbance de l'échantillon en utilisant le blanc,
- ✓ La concentration résiduelle du colorant est déterminée à partir de la droite de la courbe d'étalonnage.

**III.7. L'analyse du CP par Spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (voir annexe n° 02) est utilisée pour la détermination des fonctions principales de l'adsorbant est de type « JASCO FT/IR-4200 », pour identifier les différentes liaisons. L'analyse est effectuée à l'état solide sur des pastilles de 1 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur obtenues par un mélange de 2

mg de l'adsorbant avec 98 mg de KBr. L'enregistrement du spectre absorbance en fonction du nombre d'onde  $A = f(1/\lambda)$  permet de mettre en évidence la présence des bandes caractéristiques de l'adsorbant [34]. L'appareil est disponible au Laboratoire physicochimie des matériaux à l'université d'Amar Telidji- Laghouat.

### **III.8. Protocole d'essais d'adsorption**

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en système batch. Une série de flacons de capacité 125 ml, ont été utilisée pour réaliser ces différents essais. Les échantillons sont dilués pour mesurer enfin la concentration résiduelle du CV.

#### **III.8.1. Effet de la masse de l'adsorbant**

La masse de l'absorbant est l'un des facteurs affectant sur l'adsorption qui peuvent aider à déterminer le cout du procédé. Nous avons appliqué la procédure suivante :

- ❖ Un volume de 50ml de solution aqueuse de colorant (CV) de concentration connue (100 mg/l) a été mélangé et agité respectivement avec (0,01 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,8 ; 1g) d'adsorbant (CP) dans des flacons.
- ❖ L'agitation est assurée durant 120 minutes dans un bain marie à agitation à une vitesse de 150 tr/min et à une température de 25°C.
- ❖ Lorsque le processus de l'agitation est terminé, nous diluons chaque solution dans un tube à essai, puis les solutions sont analysées par spectrophotométrie UV- visible à la longueur d'onde de  $\lambda_{\max} = 578$  nm.

#### **III.8.2. Effet du pH de la solution**

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption, c'est pourquoi une variation de pH dans la gamme (2 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 10) a été effectuée pour connaitre l'influence du pH de la solution sur l'adsorption de CV. Pour ce faire, le protocole suivant a été appliqué :

- ❖ On doit répartir dans 7 flacons en ajoutant la masse optimale (0,6 g) du biosorbant CP sur 50 ml de solution de CV à concentration ( $C = 50$  ppm), puis on le fait subir une agitation dans bain à agitation d'une vitesse de 150 tr/min pendant 2 h à une température de 25 °C.

- ❖ Le pH ajusté une fois l'ajout quelques gouttes soit de solution acide sulfurique  $H_2SO_4$  (0,1M) ou d'hydroxyde de sodium NaOH (0,1M) pour avoir des solutions de pH souhaitées de 2 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 10.
- ❖ Puis les échantillons sont dilués et puis la lecture de l'absorbance se fait à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde appropriée de CV ( $\lambda_{max} = 578$  nm).

### **III.8.3. Effet de temps de contact et de la concentration initiale**

- ❖ Nous préparons 4 béchers, dans chaque bécher, on mélange la masse optimal de l'adsorbant CP avec 100 mL de solution du cristal violet à différentes concentrations (15 ; 50 ; 100 ; 150 ppm). On met les 4 béchers sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique à une température ambiante.
- ❖ Pendant la durée d'agitation continue de ce mélange, on prélève chaque fois une petite quantité à des intervalles de temps différents (1 ; 3 ; 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 30 ; 40 ; 60 ; 90 ; 120 ; 150 et 180 min).
- ❖ Ces quantités prélevées sont diluées avec l'eau distillée pour dosées par la technique UV- visible à la longueur d'onde de  $\lambda_{max} = 578$  nm.

### **III.8.4. Effet de la concentration**

Les essais ont été réalisés par agitation de 50 ml de solutions de colorant (CV) à des concentrations différentes (15 ; 50 ; 100 et 150 ppm), avec une masse de Coquilles de Pois de 0.6 g sous une agitation constante de 150 tr/min, pendant 1h, à une température de 25° C.

Les solutions obtenues sont diluées et analysées directement par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde appropriée de CV ( $\lambda_{max} = 578$  nm).

### **III.8.5. Effet de la Température**

Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption de CV, l'effet de la température a été étudié à différentes températures (25 ; 35 ; 45 et 55 °C). Les essais ont été réalisés sur des mélanges de 50 mL de solution de CV à différentes concentrations (15 ; 50 ; 100 et 150 ppm), avec la masse optimale de l'adsorbant 0.6 g dans les flacons. Ces mélanges ont été maintenus sous agitation constant de 150 tr/min, pendant 1 h.

### III.8.6. Effet de la force ionique

Les eaux industrielles et naturelles contiennent beaucoup des sels qui ont un effet sur l'adsorption des colorants, donc il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique sur l'adsorption.

- ❖ On ajoute aux solutions de 50 ppm de CV (0,5 ; 1,5 ; 3 g) de NaCl mise en contact avec la masse optimale de l'adsorbant (0,6 g) maintenues en agitation constant de 150 tr/min, pendant 1 h à une température ambiante.

### III.9. Mesure de la capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est exprimée par la relation suivante [21] :

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{(III.2)}$$

Sachant que :

$Q_{ads}$  : Quantité adsorbée (mg/g).

$V$  : Volume de la solution (L).

$m$  : Masse d'adsorbant (g).

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat à  $t = 0$  (mg/l).

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/l).

### III.10. Détermination du rendement d'élimination du colorant

Le taux d'élimination  $R(\%)$ , est exprimé par la relation suivante [21] :

$$R \% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad \text{(III.3)}$$

Avec :  $C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/l).

### III.11. Etude cinétique

Cette étude nous a permis de déterminer l'ordre de cinétique, le modèle qui décrit bien cette cinétique d'adsorption de CV par CP, le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre et de déterminer les constantes de vitesse d'adsorption du CV. Donc ont étudié deux modèles, le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre.

#### III.11.1. Modèle de pseudo- premier ordre

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de  $\log (qt - q_e)$  en fonction du temps  $t$ , L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer  $q_e$  et  $K_1$ .

#### III.11.2. Modèle de pseudo-second ordre

La quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et  $K_2$  peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la fonction de  $t/q_t = f(t)$ .

### III.12. Etude isothermique

Nous allons appliquer les deux modèles les plus couramment employés qui sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

#### III.12.1. Modèle de Langmuir

Le traçage de  $(1/q_e)$  en fonction de  $(1/C_e)$ , permet de déterminer graphiquement  $q_m$  et  $K_L$  en utilisant l'équation de linéarisation de Langmuir.

#### III.12.2. Isotherme de Freundlich

Le traçage de  $\ln (q_e)$  en fonction de  $\ln (C_e)$  permet de déterminer  $K_F$  et  $1/n$  (l'ordonnée à l'origine représente  $\ln (K_F)$  et la pente représente  $(1/n)$  du modèle linéaire de Freundlich.

### III.13. Etude thermodynamique

L'adsorption d'un composé chimique à la surface d'un solide est un équilibre thermodynamique pouvant être schématisé comme suit :



Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre  $K_d$  donnée par la loi d'action de masse :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{III.4})$$

Sachant que :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{III.5})$$

Donc :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{III.6})$$

Avec :  $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre ;

$C_0$  : concentration initiale en soluté ;

$C_e$  : concentration résiduelle à l'équilibre.

La variation de l'enthalpie libre d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est la différence entre l'enthalpie libre des produits (soluté adsorbé sur le solide) et la somme des enthalpies des réactifs (solide + soluté). Elle est exprimée comme suit :

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

Où :

$\Delta H$  : variation de l'enthalpie (J/mol) ;

$\Delta S$  : variation de l'entropie (J/mol.K).

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction de la constante d'équilibre :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_d \quad (\text{III.8})$$

Sachant qu'à l'équilibre :

$$\Delta G = 0 \quad \text{(III.9)}$$

Par conséquence :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{(III.10)}$$

L'enthalpie libre  $\Delta G$  est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard grâce à la formule suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{(III.11)}$$

On obtient alors :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{(III.12)}$$

Les valeurs de  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  sont déterminées à partir du tracé de  $\ln k_d = f(1/T)$  [16].

# CHAPITRE IV:

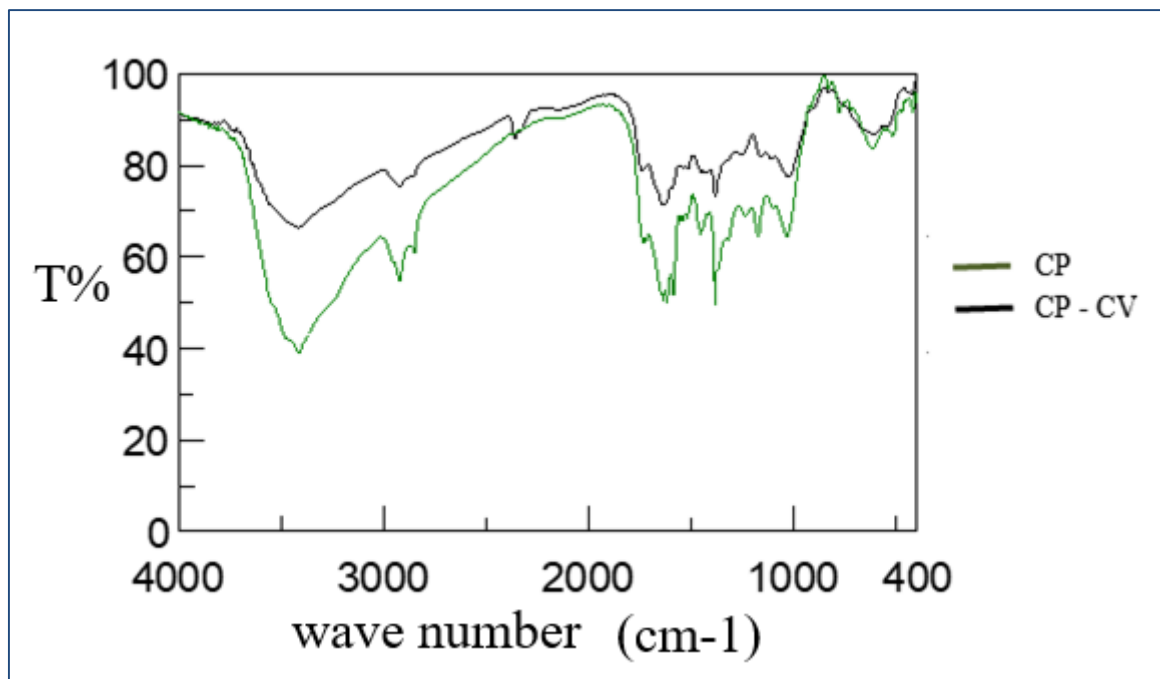
*Résultats et discussions*

### IV.1. Introduction

Ce chapitre présente une exposition et une analyse des résultats obtenus au cours des expérimentations. Tout d'abord, pour identifier les groupements fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant, une phase de caractérisation a été nécessaire en utilisant la technique de spectroscopie infrarouge sur les coquilles de pois. Par la suite, les différentes variables influençant l'adsorption des polluants organiques ont été optimisées, telles que la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale, le pH de la solution ainsi que la force ionique. De plus, pour évaluer les paramètres de la cinétique, deux modèles ont été appliqués : le modèle de pseudo premier ordre et le modèle de pseudo second ordre.

### IV.2. Caractérisation de la plante par Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat, Le spectre Infra-Rouge à Transformé de Fourier (FTIR) du CP est présenté dans la figure IV.1



**Figure IV.1 :** Spectre FTIR du CP avant et après l'adsorption.

Le spectre IR-TF de la poudre de coquilles de pois (figure IV.1) permet d'observer les principaux groupes fonctionnels présents, notamment :

- ✓ Bande large et intense vers  $3441\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des groupes -OH de la constitution et des liaisons -OH de l'eau adsorbée.
- ✓ Deux bandes fines vers  $2879\text{ cm}^{-1}$  donnant une indication sur l'abondance relative des groupes C-H des alcanes.
- ✓ Bande à environ  $2349\text{ cm}^{-1}$ , seulement pour le spectre après l'adsorption, correspondant aux vibrations d'élongation O=C=O du dioxyde de carbone.
- ✓ Une bande à  $1365\text{ cm}^{-1}$  dû aux vibrations de déformation des liaisons CH du méthyle ;
- ✓ Une bande à environ  $1775\text{ cm}^{-1}$  peut être due aux vibrations d'élongation de groupe C=O des carboxyles.
- ✓ Deux à trois bandes centrées à  $1637\text{-}1433\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux groupes C=C.
- ✓ Bande à environ  $1209\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations d'élongation asymétrique des groupes fonctionnels d'Ester et d'Ether ;
- ✓ Une bande à  $1020\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration du C-N de CV ;
- ✓ Finalement, les bandes à  $622\text{ cm}^{-1}$  peuvent être assignées aux liens aliphatiques ou aromatiques C-H<sub>n</sub> [35].

Le processus d'adsorption n'implique aucune formation de bande entre les espèces actives de colorant et les molécules de l'adsorbant du fait que l'adsorption de colorant est physique.

Les résultats obtenus du spectre FTIR confirment davantage avec l'analyse des oxydes de surface, l'état des fonctions et la nature polaire du matériau étudié.

### **IV.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage du colorant**

Afin de déterminer la longueur d'onde maximale à laquelle le cristal violet absorbe, une expérience de balayage par spectrophotométrie UV-visible a été menée sur une plage de fréquences allant de 400 à 800 nm (voir annexe n° 08). Les résultats de cette expérience ont révélé que la longueur d'onde maximale d'absorption du cristal violet était de 578 nm. De plus, différentes concentrations de CV ont été analysées à l'aide de l'UV-Vis à la

longueur d'onde observée (voir annexe n° 09). Par la suite, un graphique linéaire a été élaboré en reliant la concentration de CV à l'absorbance. Cette courbe pourrait servir à interpréter l'absorbance UV-Vis en termes de concentration de CV. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure IV.2.

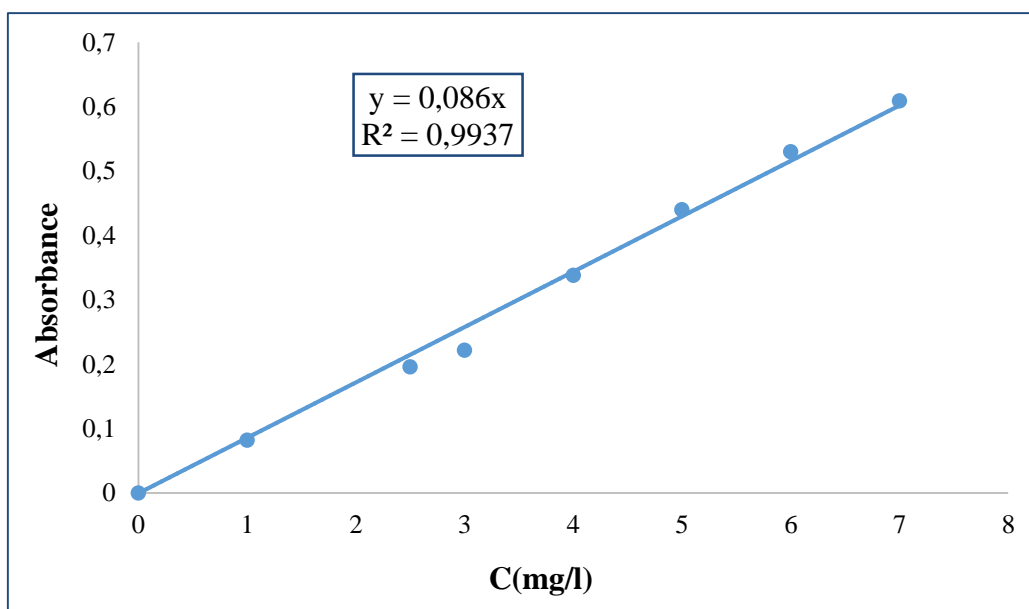


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage du CV à  $\lambda_{\max} = 578$  nm

L'analyse des données nous permet d'établir la courbe d'étalonnage du CV, représentée par la Figure IV.2.

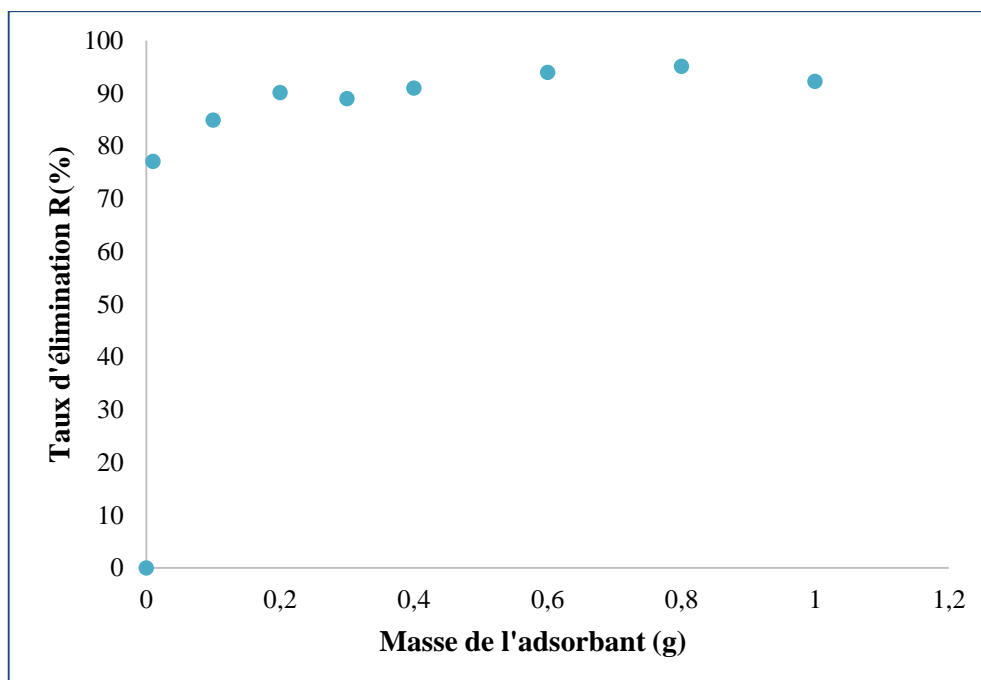
La courbe montre une relation linéaire entre l'absorbance (a) et la concentration (c), passant par l'origine. Cette relation est mathématiquement équivalente à l'équation  $A = 0,086 C$ , avec un coefficient de régression ( $R^2 = 0,9937$ ), indiquant un ajustement linéaire considérable. Cette équation sera utilisée pour déterminer les concentrations inconnues des différents essais d'adsorption du CV.

## IV.4. Optimisation des conditions opératoires

### IV.4.1. Effet de la masse d'adsorbant

La masse de l'adsorbant est un facteur primordial influençant l'adsorption du colorant. Afin d'estimer la quantité optimale de l'adsorbant CP, les expériences ont été menées en utilisant 50 mL de la solution de CV, à laquelle différentes quantités de CP ont été ajoutées.

Les résultats obtenus ont permis de tracer la figure IV.3 qui présente l'influence de la masse d'adsorbant dans l'élimination de la fuchsine basique par adsorption.



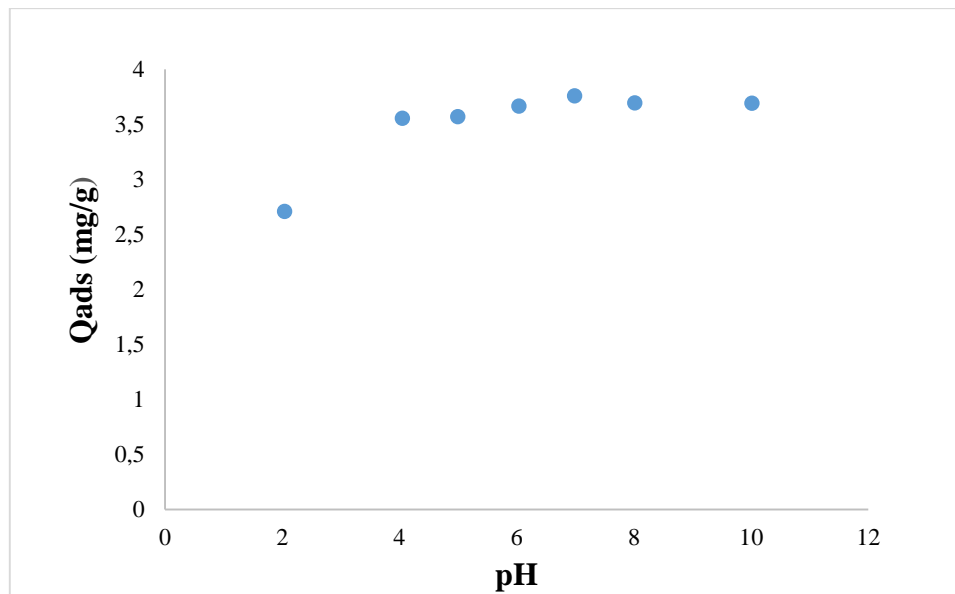
**Figure IV.3 :** Influence de la masse de l'adsorbant CP sur l'adsorption du CV.

[CV] = 100 mg/L, V = 50 ml, temps de contact = 120 min, Vitesse d'agitation=150 tr/min et T=25°C.

L'influence de la masse de l'adsorbant a été examinée dans la plage de masse allant de 0,1 à 1 g. En examinant la courbe présentée dans la Figure IV.3, il est observé que le taux d'élimination croît jusqu'à atteindre une masse de 0,6 g, avec un taux s'élevant à environ 93,98%. Par la suite, une augmentation supplémentaire de la masse de la substance à adsorber entraîne une diminution du taux d'élimination. Ces résultats indiquent que la masse optimale de l'adsorbant est de 0.6g.

#### IV.4.2. Effet du pH de solution

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'adsorption, car il influe directement sur la charge de la surface des adsorbants et la nature des espèces ioniques des adsorbats. De fait l'adsorption ou capacité d'adsorption, évolue certainement avec le pH. Les résultats d'adsorption du CV sur CP en fonction de la variation du pH sont illustrés dans la figure IV.4.



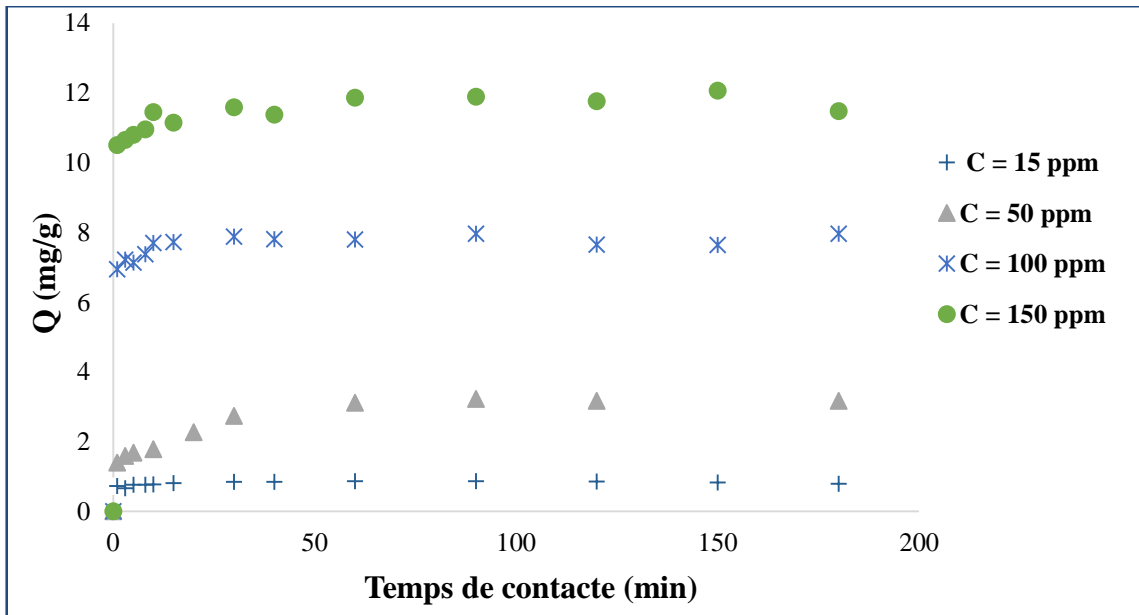
**Figure IV.4 :** Effet du pH sur l'adsorption du CV dans les conditions opératoires :

$m = 0.6$  g,  $V = 50$  ml,  $C_0 = 50$  ppm,  $T = 25^\circ\text{C}$ , vitesse d'agitation = 150 tr/min

La figure VI.4 présente l'évolution de la capacité d'adsorption du biosorbant (CP) en fonction du pH initial de la solution. Cette courbe démontre que le pH a un effet significatif sur l'adsorption du colorant par le biosorbant. La capacité d'adsorption augmente progressivement lorsque le pH passe de 2,0 à 7,0, atteignant une élimination maximale de 75,28%, soit 3,76 mg/g. Cette valeur d'adsorption reste à peu près constante entre le pH de 6,0 et 7,0, puis diminue légèrement. De plus, il y a une stabilisation de l'adsorption à 74% soit 3.69 mg/g, lorsqu'elle atteint une valeur de pH de 8 et 10. Il est à noter que le maximum d'adsorption du colorant a été observé à un pH de 7.

#### IV.4.3. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur le phénomène d'adsorption est significative car il permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, qui correspond à un rendement optimal. Cette étude a été menée à une température de  $25^\circ\text{C}$  et au pH de la solution d'adsorbat, avec une masse de 1.2g placée dans 100ml de solution soumise à une agitation de 150 tr/min, à des intervalles allant de 0 à 180 minutes. Les résultats obtenus pour le coefficient de variation sont présentés dans la figure IV.5.

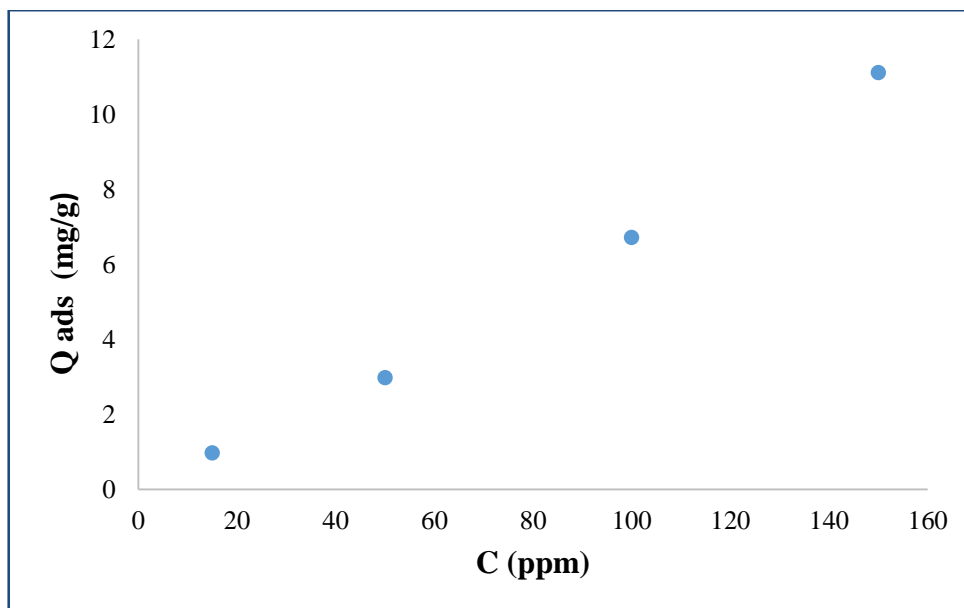


**Figure IV.5 :** Influence du temps de contact sur l'adsorption du CV dans les conditions : [CV] = 100 mg/L, V = 100 ml, temps de contact = 120 min et T=25°C, m = 1.2 g, Vitesse d'agitation= 150 tr/min.

La Figure IV.5 révèle que la capacité d'adsorption augmente avec le temps pour les quatre concentrations initiales de CV. Il convient de noter que l'adsorption initiale est rapide au cours des 60 premières minutes de la réaction en raison de la disponibilité des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant. Cependant, au-delà de cette période, une stabilisation de la capacité d'adsorption est observée, indiquant probablement la saturation des sites à la surface et dans les pores de l'adsorbant. En somme, il est donc possible de conclure que 60 minutes sont suffisantes pour atteindre l'équilibre.

#### IV.4.4. Effet de la concentration

Pour examiner l'effet de la concentration initiale de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant, plusieurs essais ont été réalisés avec différentes concentrations (15, 50, 100, et 150 mg/l), en gardant les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV.6.

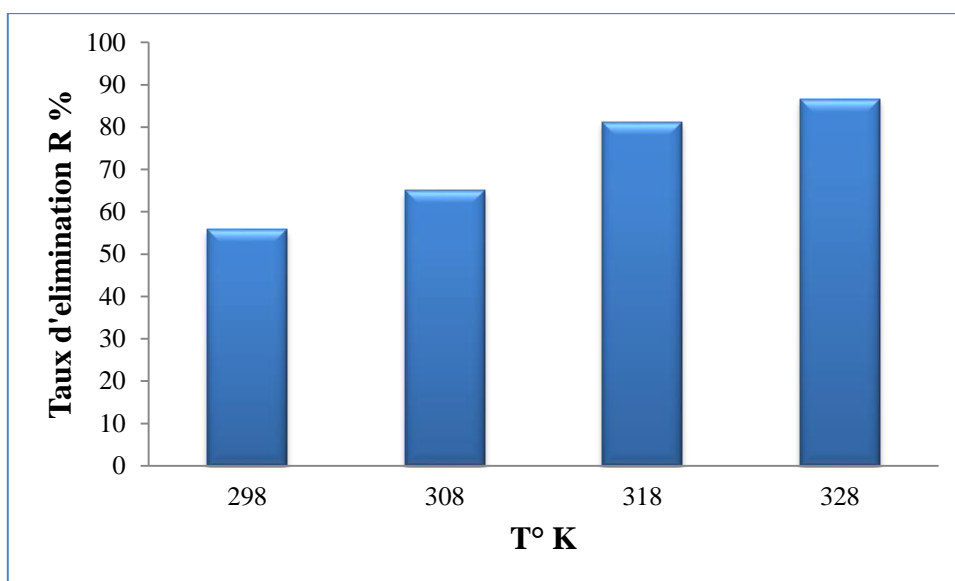


**Figure IV.6 :** Effet de la concentration sur l'adsorption du CV dans les conditions :  
 $m = 0.6\text{g}$ ,  $V = 50\text{ ml}$ ,  $t = 2\text{h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

La figure IV.6 illustre l'évolution de la capacité d'adsorption de l'adsorbant CP en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat CV. Les résultats indiquent que la capacité d'adsorption de l'adsorbant augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat. Cette observation peut être expliquée par la présence d'un grand nombre de sites actifs sur la surface de l'adsorbant qui sont disponibles pour la rétention des espèces adsorbées.

#### IV.4.5. Effet de la température

Afin d'examiner l'influence de la température  $T^\circ$  sur l'adsorption de CV. Plusieurs expériences ont été menées aux différentes températures 298, 308, 318 et 328 K. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.7.

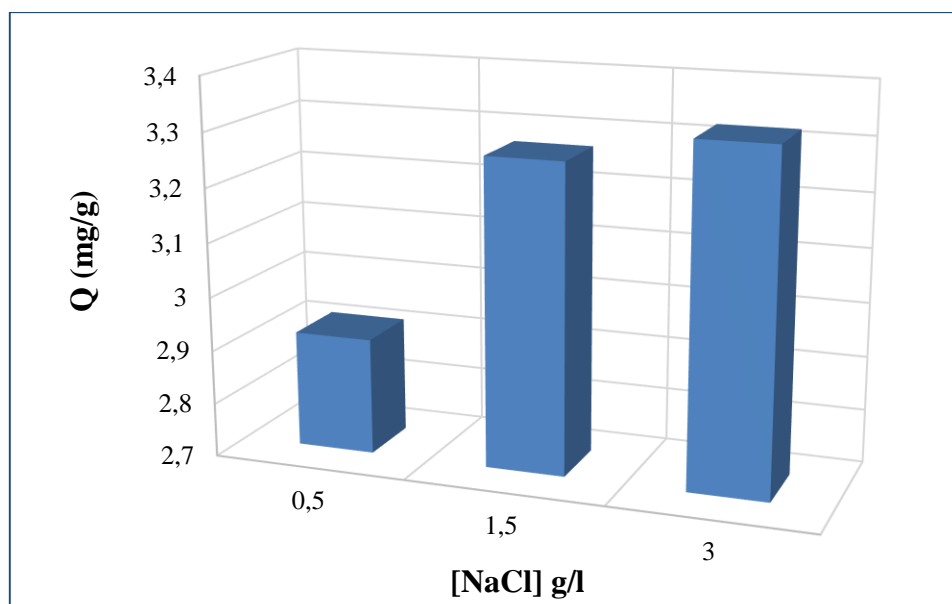


**Figure IV.7 :** Effet de la température sur l'adsorption du cristal violet dans les conditions opératoires de :  $m=0.6$  g,  $V = 50$  ml,  $C_0=100$  ppm, vitesse d'agitation 150 tr/min

La figure IV.7 présente l'effet de la température sur l'adsorption de CV par CP. Des expériences ont été menées à 298, 308, 318 et 328 K. Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination de CV par les coquilles du pois croit de 55.79 % à 86.71 % lorsque la température augmente de 298°C à 328°C. Cette augmentation peut être expliquée par le caractère endothermique du processus d'adsorption, qui est favorisée par la mobilité accrue des molécules de CV dans la solution à haute température [36]. Par conséquent, le taux d'élimination optimal de 86.71 % est atteint à une température de 328 K.

#### IV.4.6. Effet de la force ionique

Il est connu que les eaux naturelles et contaminées contiennent des concentrations variables des ions organiques et inorganiques. Ainsi, des expériences ont été effectuées dans le but de mieux comprendre l'impact de ces ions sur le processus d'adsorption de colorant sur les coquilles de pois brute. Dans cette étude on a choisi différentes concentration de chlorure de sodium (NaCl) pour étudier l'influence de la solution saline sur l'adsorption de CV. Les résultats expérimentaux de cet essai sont présentés dans la Figure IV.8.



**Figure IV.8 :** Effet de la force ionique sur l'adsorption du Cristal Violet dans les conditions opératoires de :  $m=0.6$  g,  $V = 50$  ml,  $C_0= 50$  ppm vitesse d'agitation= 150 tr/min

L'analyse de la courbe, de la figure IV.8, montre que la quantité adsorbée est nettement améliorée avec l'augmentation de concentration de [NaCl]. Pour interpréter ces résultats nous devons faire appel à la théorie de Gouy-Chapman sur la double couche de diffusion qui prévoit que l'épaisseur de cette couche serait faible avec la force ionique, ce qui facilite le rapprochement des molécules d'adsorbât et les particules d'adsorbant [37] et par conséquent l'augmentation de la quantité adsorbée.

#### IV.5. Etude cinétique

Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés pour évaluer le processus d'adsorption. Dans le cadre de l'étude de l'adsorption de cristal violet sur les coquilles de pois, deux modèles cinétiques, à savoir le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-second ordre, ont été utilisés pour déterminer les paramètres cinétiques tels que la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre.

Les résultats ont permis d'établir les courbes présentées dans les figures IV.9 et IV.10. En exploitant la linéarité de ces courbes, on peut calculer les différentes valeurs de  $k$  et

q qui sont indiquées dans le tableau IV.1. Compte tenu de la valeur du coefficient de régression linéaire  $R^2$ , plus ce facteur est élevé plus le modèle est le plus approprié.

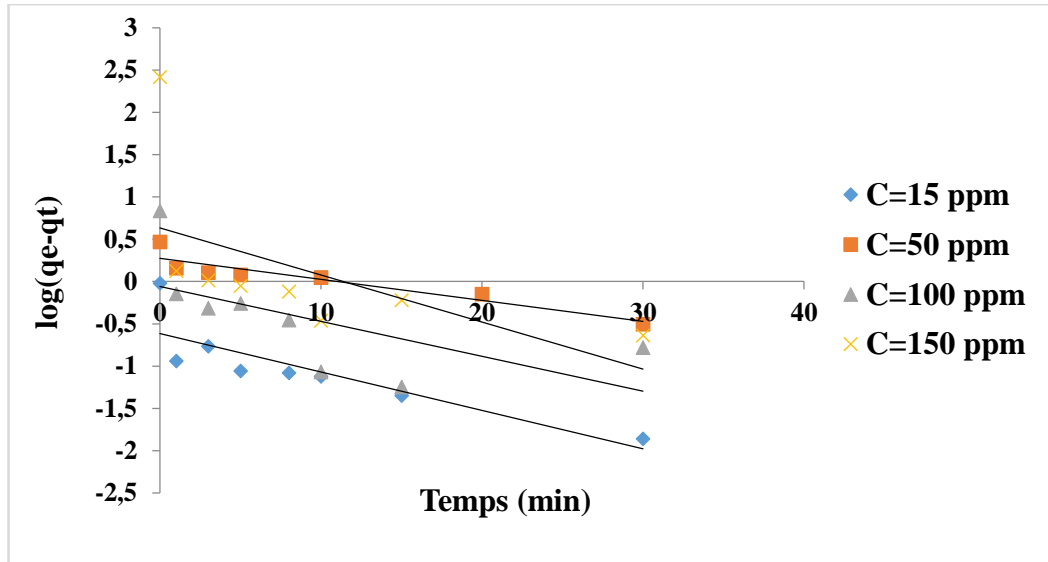


Figure IV.9 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier -ordre pour l'adsorption du Cristal Violet sur CP

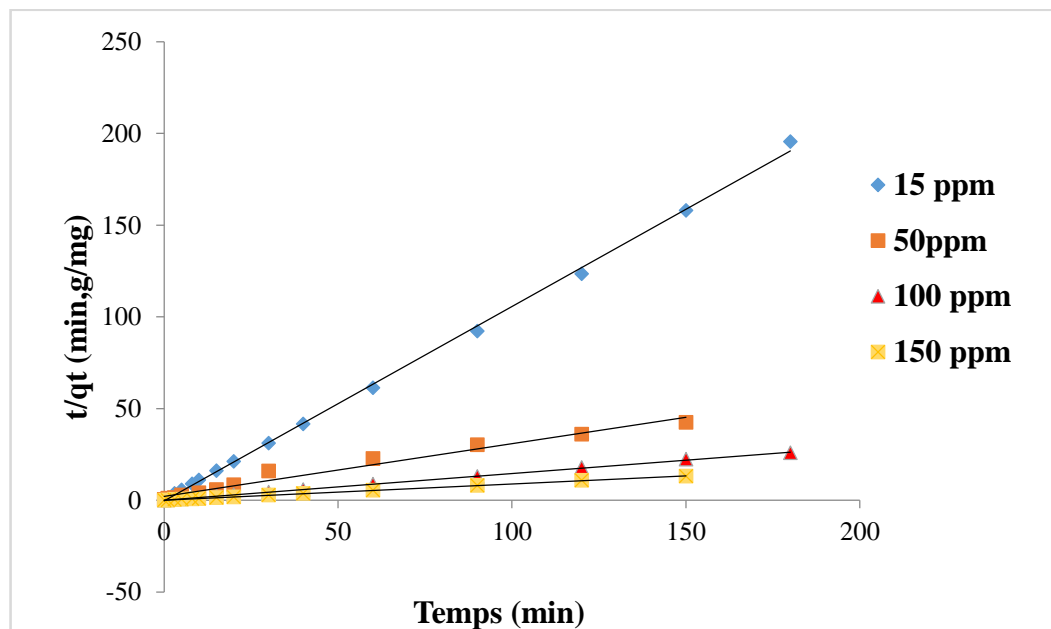


Figure IV.10 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second- ordre pour l'adsorption du Cristal Violet sur CP

**Tableau IV.1 :** Résultats d'applications du modèle cinétique du pseudo premier ordre et pseudo second ordre pour l'adsorption du Cristal Violet sur CP

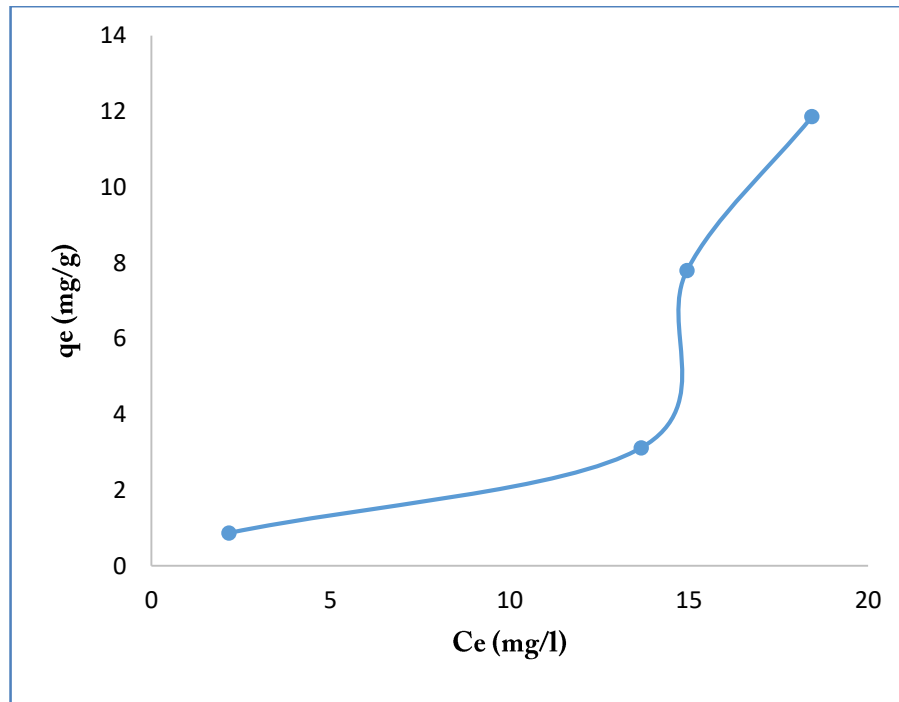
Modèle cinétique		Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
$C$ (ppm)	$Q_e \text{ exp}$ (mg/g)	$Q_e \text{ cal}$ (mg/g)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$Q_e \text{ cal}$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.min)	$R^2$
15	0,9802	0,5395	0,0454	0.9818	0,9430	2,9198	0,9999
50	3,0147	1,3145	0,0249	0.8996	3,4831	0,0375	0,9757
100	6,9828	0,9429	0,0413	0.9223	6,8634	0,7501	0,9994
150	11,3699	1,8840	0,0557	0.976	11,3122	0,1363	0,9998

D'après les données présentées dans le tableau IV.1, il est observé que le modèle de pseudo second-ordre présente le coefficient de corrélation le plus élevé, variant entre 0,9757 et 0,9999, pour toutes les concentrations utilisées. En outre, les valeurs des quantités adsorbées ( $q_e$ ) calculées à partir du modèle de pseudo second-ordre sont en très proches des valeurs expérimentales, Ces résultats indiquent que le modèle de pseudo second-ordre est le plus approprié pour étudier la cinétique d'adsorption de CV sur CP.

## IV.6. Etude isothermique

### IV.6.1. Type d'isotherme :

L'isotherme d'adsorption est réalisée en représentant la quantité de colorant à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre des solutions. La figure suivante montre que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type S indique que le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide. Ces courbes sont caractéristiques des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées [9]. Ces isothermes sont comparées aux modèles donnés dans la classification de Giles.



**Figure IV.11** : La courbe d'équilibre isothermique d'adsorption du CV sur les CP

#### IV.6.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques d'adsorption, dont Langmuir et Freundlich ont été développés pour évaluer les résultats des essais. Ces modèles ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption. Les chercheurs ont tracé des isothermes linéaires à partir des modèles de Langmuir et de Freundlich. Les résultats obtenus ont permis de tracer les isothermes linéaires à partir des modèles de Langmuir et de Freundlich qui sont présentés respectivement dans les figures IV.12 et IV.13. En exploitant la linéarité de ces courbes, on peut calculer les différentes constantes relatives aux modèles de Langmuir et Freundlich qui sont indiquées dans le tableau IV.2.

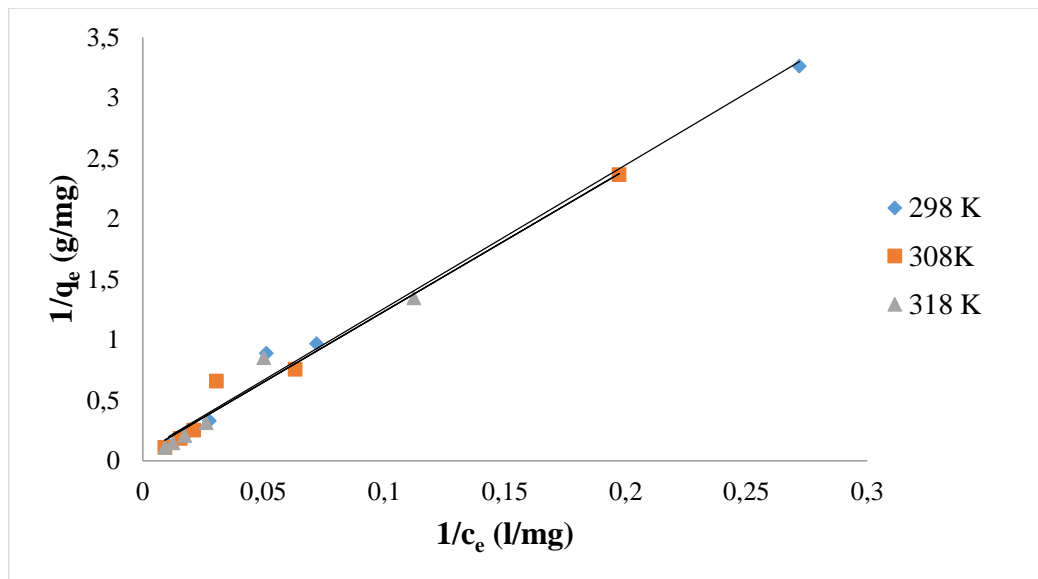


Figure IV.12 : Application du modèle linéaire de Langmuir sur l'isotherme d'adsorption du Cristal violet sur CP

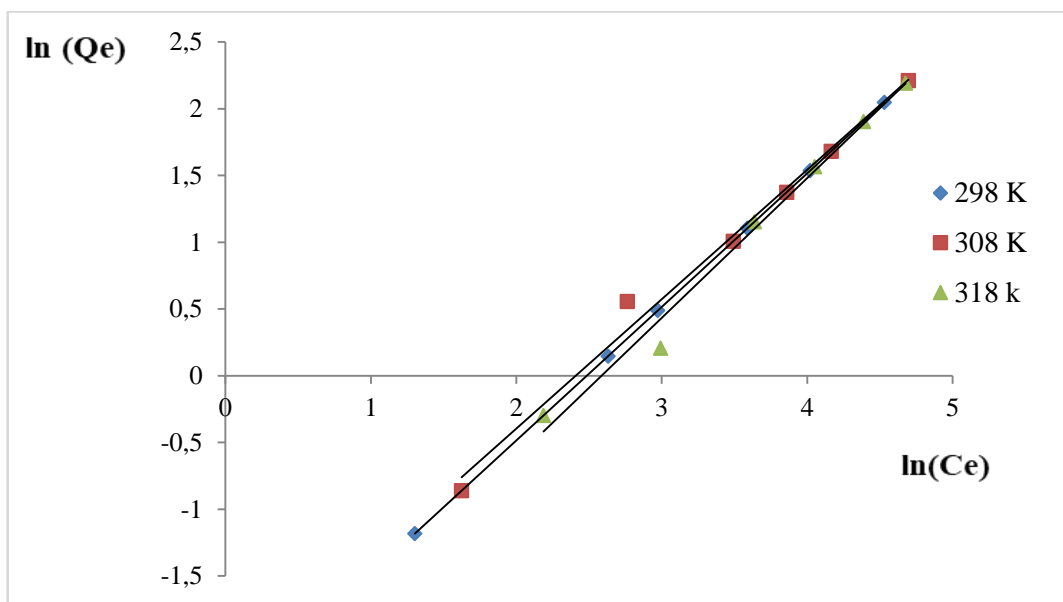


Figure IV.13 : Application du modèle linéaire de Freundlich sur l'isotherme d'adsorption du Cristal violet sur CP

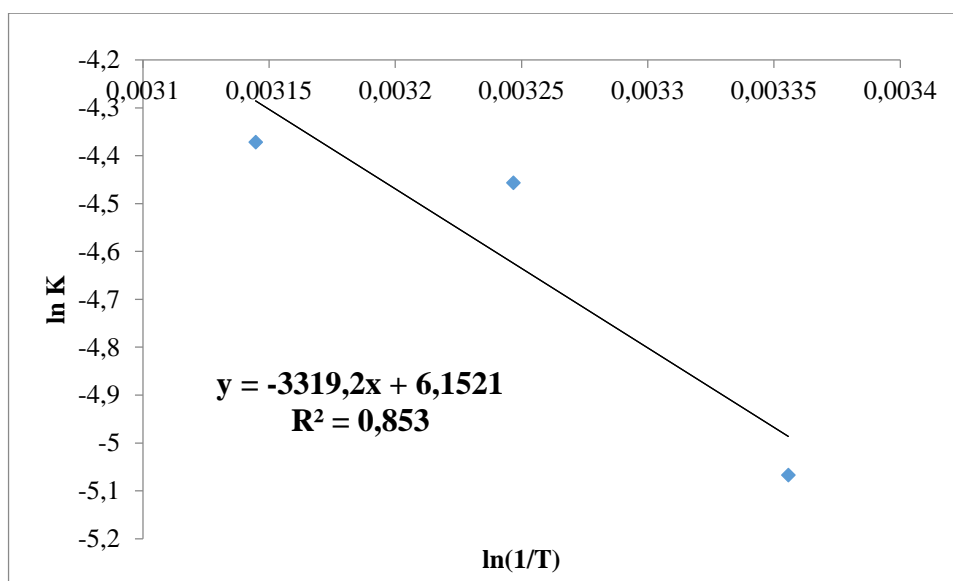
**Tableau IV.2 :** Constantes relatives aux modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Cristal Violet sur CP

Modèle	Langmuir			Freundlich		
	$T (K)$	$K_L(l/mg)$	$Q_L(mg/g)$	$R^2$	$n$	$K_F(l/mg)$
298	0,0063	13,4589	0,9911	1	0,0833	1
308	0,0056	15,2672	0,9805	1,0318	0,0970	0,9898
318	0,0022	37,3134	0,9586	0,9558	0,0669	0,9861

D'après les résultats obtenus (Tableau IV.2), il est observé que le modèle de Freundlich présente des valeurs de coefficient de détermination  $R^2$  plus élevées allant de 1 à 0,9861 en comparaison avec les valeurs de l'isotherme de Langmuir. Cela suggère que les données d'adsorption de CV sur le CP correspondent davantage au modèle d'adsorption de Freundlich, indiquant une adsorption multicouche. En outre, la valeur de la constante de Freundlich permet d'évaluer la faisabilité du processus d'adsorption.

#### IV.7. Etude thermodynamique

Afin d'identifier la nature du processus de la biosorption de CV sur la surface des CP (endothermique ou exothermique et spontanée), il est nécessaire de déterminer les différents paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), la variation d'entropie  $\Delta S^\circ$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et de l'enthalpie d'adsorption  $\Delta H^\circ$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Le tracé de  $\ln K=f(1/T)$  permet d'obtenir les valeurs  $\Delta H$  (pente de la droite) et  $\Delta S$  (ordonnée à l'origine) (figure IV.14)



**Figure IV.14** : Représentation linéaire de  $\ln K = f(1/T)$  de l'adsorption de CV par coquilles du pois

A partir de la représentation linéaire de  $\ln K = f(1/T)$ , on peut déduire toutes les valeurs estimés de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  qui sont regroupés dans le tableau IV.3

**Tableau IV.3** : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du CV sur les coquilles de pois

Température (K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
298	28.055	53,74077	-12,54832672
308			-11,40633311
318			-11,55374293

Selon les résultats représentés dans le tableau précédent on constate que les valeurs de l'enthalpie sont inférieure à 80 KJ/mol ce qui prouve que le processus est endothermique et de nature physisorption. La valeur de l'entropie est positif montre que l'adsorption du CV sur CP se fait avec une augmentation de l'ordre à l'interface soluté/adsorbant. Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  montrent que ce processus est de nature spontané.

### IV.8. Etude comparative

Les résultats de cette étude, portant sur la capacité d'adsorption de CV sur les coquilles du pois, a été ensuite comparé aux autres études utilisant le même adsorbat. Le tableau IV.4 regroupe quelques paramètres comparatifs d'adsorption tels que le  $q_{max}$ , le pH optimal et la nature de l'isotherme.

**Tableau IV.4 :** Etude comparative de l'adsorption de CV sur différents adsorbants

<i>Adsorbant</i>	<i>Temps d'équilibre</i>	<i>PH optimal</i>	<i>Modèle cinétique</i>	<i>Isotherme</i>	<i><math>q_{max}</math> (mg/g)</i>	<i>référence</i>
Rhizophora mucronata	60 min	7	Pseudo second ordre	Freundlich	407.29	[26]
charred rice husk	60 min	10	pseudo-second-ordre	Langmuir	62.85	[28]
Coquilles de pois	60 min	7	Pseudo second ordre	Freundlich	37,31	<b><i>Cette étude</i></b>
carbon embedded silica	10 min	8	-	BET	18.75	[38]
mediated zeolite	10 min	8	-	BET	19.28	[38]
coniferous pinus bark	120 min	8	Pseudo-second order	Langmuir	8.9	[39]

Suite à la comparaison des divers résultats présentés dans le tableau IV.4, il est possible d'affirmer que le biosorbant employé dans notre étude démontre une capacité d'adsorption favorable par rapport aux autres adsorbants étudiés. De plus, notre adsorbant n'a pas subi de traitement ou d'activation, ce qui représente un avantage tant sur le plan économique que technique en cas de pénurie d'autres adsorbants de qualité supérieure.

# CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de cette étude, notre objectif était d'éliminer le colorant cristal violet (CV) des eaux en utilisant la technique d'adsorption. Nous avons choisi d'utiliser la coquille de pois comme adsorbant en raison de son faible coût et de sa grande disponibilité en Algérie, où nous avons mené notre étude.

En un premier lieu, nous avons procédé à une caractérisation de la plante par spectromètre IR.

Afin d'optimiser la biosorption, nous avons effectué des essais visant à déterminer l'influence du pH de la solution, de la température du milieu, de la quantité de biosorbant, de la concentration initiale de l'adsorbat, de l'influence du temps de contact et de la force ionique. Ensuite, nous avons réalisés des études cinétique, isothermique et thermodynamique.

Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que :

- ❖ L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a révélé la présence de multiples bandes d'absorption qui reflètent les fonctions chimiques de la coquille de pois.
- ❖ La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à atteindre une masse optimale de 0,6 g.
- ❖ L'étude de l'effet du pH a montré que le taux d'élimination du CV a atteint son maximum à un pH de 7.
- ❖ Le taux d'adsorption maximal du colorant sur l'adsorbant est atteint après un temps d'équilibre de 60 minutes, avec une capacité d'adsorption de 11,86 mg/g.
- ❖ La capacité d'adsorption est directement proportionnelle à l'augmentation de la concentration de l'adsorbat.
- ❖ La température influence le processus d'adsorption du CV par les CP, où une augmentation de la température du milieu réactionnel améliore l'adsorption du CV.
- ❖ La présence de salinité (NaCl) indique que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration en électrolyte, ce qui suggère que la force ionique augmente la quantité adsorbée.

- ❖ Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption du CV par les CP, avec un coefficient de corrélation de  $R^2 = 0,999$ .
- ❖ Les isothermes d'adsorption montrent une correspondance significative avec l'isotherme de Freundlich, ce qui indique une adsorption multicouche avec une capacité d'adsorption maximale de 37,31 mg/g.
- ❖ Le processus est endothermique et de nature physisorption. Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  montrent que ce processus est de nature spontané.

L'étude comparative effectuée révèle que le biosorbant examiné au cours de notre recherche présente une capacité d'adsorption comparable à celle d'autres adsorbants. Il est important de noter que cet adsorbant n'est ni traité ni activé. Par conséquent, l'utilisation des coques de pois en tant qu'adsorbant local permet une élimination efficace et économiquement avantageuse des colorants cationiques tels que le CV. Cette méthode parvient à atteindre une capacité d'élimination acceptable, dépassant ainsi celle de nombreux autres adsorbants.

Afin d'enrichir davantage les acquis de cette étude, nous recommandons de procéder :

- ❖ Une caractérisation plus détaillée de notre adsorbant en utilisant diverses techniques d'analyse, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer sa structure en surface, la détermination de sa surface spécifique par la méthode BET, ainsi que d'autres caractérisations de sa composition et de ses propriétés.
- ❖ Amélioration de la capacité de cet adsorbant par activation thermique ou chimique.
- ❖ L'étude d'utilisation de cet adsorbant pour l'élimination des colorants anionique (nous avons utilisé dans ce travail un colorant cationique).
- ❖ Utilisation de cet adsorbant pour l'élimination d'autres polluants organiques (pharmaceutiques, pétroliers ; ...) et inorganiques (les métaux lourds).
- ❖ Application aux effluents industriels.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### Références bibliographiques

- [1] : Sourdi Chaima & Baiaz Zineb ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ; 2020.
- [2] : Aga Sara ; thèse de doctorat ; Université de Setif 1 ; 2022.
- [3] : Machrouha, Amina & Taibi, Zineb ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ; 2020.
- [4] : Britel Ismail & Sahari Mohamed Boualem ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ; 2021
- [5] : Benfarhat N & Khencha Y ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ; 2021
- [6] : Medekhel Abdallah ; Mémoire de master ; Université d'El Oued ; 2018
- [7] : Fekih Roumaissa, Rahmani Nasrine ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ; 2020
- [8] : Toual Hadj Ibrahim, Ben seddik Bachir ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ; 2021
- [9] : Sahraoui Tahar & Tedjini Manssour ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ; 2021
- [10] : N'guessan Joachim Krou ; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; 2010
- [11] : Khenfoussi, M. Boulghiti. C ; mémoire de master ; Université d'Adrar ; 2019
- [12]: M. Auta, B.H. Hameed. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal 237 (2014) 352–361.
- [13] : Benamraoui Faouzia ; mémoire de magister ; Université de Setif-1 ; 2014
- [14] : Brouk Alaaeddine ; Mémoire de Master, Université de Guelma ; 2021
- [15] : Benhouit. O, Khenblouchi. D ; Mémoire de Master ; Université de Ghardaïa ; 2021
- [16] : Ben saffedine. F ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ; 2015
- [17] : Daham. Et Mahfoudi. H ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ; 2015
- [18] : Bouit Sabiha et Amira Djahida ; Mémoire de master ; Université de Jijel ; 2021.
- [19] : Alla Abdessemed ; mémoire de magister ; Université de Constantine ; 2009

- [20] : Boudaoud Asma ; Thèse du doctorat ; Université de Laghouat ; 2019.
- [21] : Gaoui Sarah, Dib Mebarka ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ; 2022
- [22]: K. Porkodi <sup>a</sup>, K. Vasanth Kumar <sup>b</sup>; Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems; Journal of Hazardous Materials; Volume 143,
- [23]: Sunil Kumar Bajpai et Arti Jain; Equilibrium and Thermodynamic Studies for Adsorption of Crystal Violet onto Spent Tea Leaves (STL); WATER 4, 52-71, November 11 2012
- [24]: Md. Maksudur Rahman Khan et al; Tea dust as a potential low-cost adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous solution; Desalination and Water Treatment; Volume 57, 2016 - Issue 31; Pages 14728-14738
- [25]: M.R. Kulkarni et al; Removal of Crystal Violet dye from aqueous solution using water hyacinth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study; Resource-Efficient Technologies 3 (2017) 71–77
- [26]: Chrispine M. Oloo a and all; Environmental Chemistry and Ecotoxicology; Volume 2, 2020, Pages 64-72
- [27]: Khaled Elsherif et al; Adsorption of Crystal Violet Dye Onto Olive Leaves Powder: Equilibrium and Kinetic Studies; Chemistry International 7(2) (2021) 79-89.
- [28]: Puspa Lal Homagai <sup>a</sup> et al; Adsorption and removal of crystal violet dye from aqueous solution by modified rice husk; Heliyon; Volume 8, Issue 4, April 2022, e09261
- [29]: Ramesh Dod, Goutam Banerjee, and S. Saini; Adsorption of Methylene Blue Using Green Pea Peels (*Pisum sativum*): A Cost-effective Option for Dye-based Wastewater Treatment; Biotechnology and Bioprocess Engineering 17: 862-874 (2012)
- [30]: Ünal Geçgel et al. ; Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Pea Shells (*Pisum sativum*); Hindawi, journal of chemistry; Volume 2013 | Article ID 614083
- [31]: Tabrez A. Khan et al. ; Removal of malachite green from aqueous solution using waste pea shells as low-cost adsorbent – adsorption isotherms and dynamics; Toxicological & Environmental Chemistry ; 2014

## Références bibliographiques

---

- [32]: Elçin Demirhan; Response surface methodology approach for adsorptive removal of Reactive Blue 19 onto green pea pod; Water Science Technology (2020) 81 (6): 1137–1147.
- [33] : Igor Crețescu, Doina Lutic ; Advanced removal of crystal violet dye from aqueous solutions by photocatalysis using commercial products containing titanium dioxide; Comptes Rendus. Chimie, Tome 25 (2022) no. S3, pp. 39-50.
- [34] : Ad Chifaa ; thèse de doctorat D/LMD ; Université de Laghouat ; 2017
- [35] : Yahiaoui T, Mémoire de magistère, Université de Sétif 1, 2015.
- [36] : Boussouar Khadîdja et Boussouar Wiam ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ; 2020
- [37]: Rashid. M. A, Buckley. D. E, Robertson. K. R, Geoderma, 8, pp 11-18, 1992.
- [38]: Islam et al.: Synthesis of chemically modified carbon embedded silica and zeolite from rice husk to adsorb crystal violet dye from aqueous solution; Applied ECOLOGY and Environmental Research 16(4):3955-3967/2018.
- [39]: Rais Ahmad; Journal of Hazardous Materials; Volume 171, Issues 1–3, 15 November 2009, Pages 767-773

ANNEXE

**Annexe 01 : La spectrophotométrie UV-Visible**



**Annexe 02 : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier.**



**Annexe 03 : Etuve.**



**Annexe 04 : Bain-marie à agitation.**



**Annexe 05 : Le pH-mètre.**



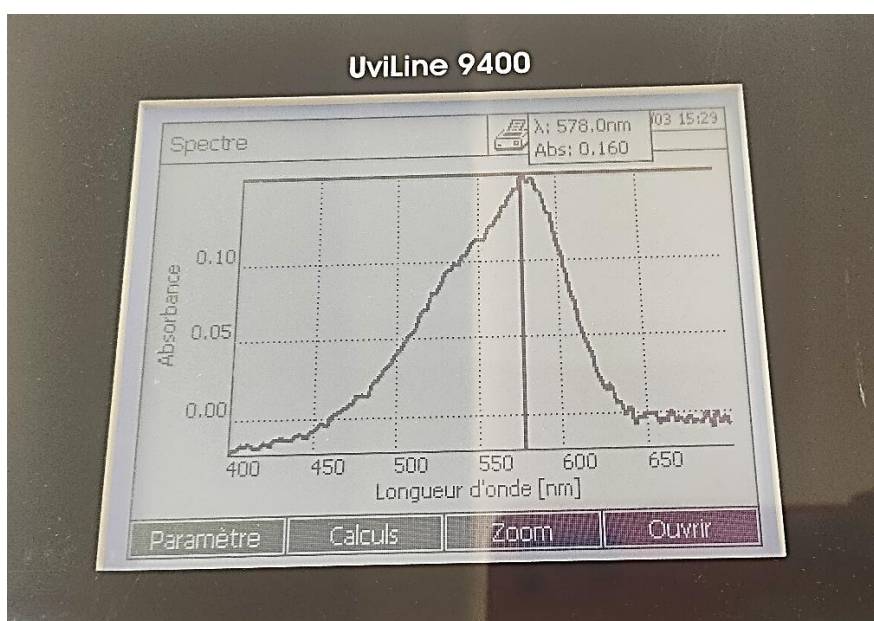
**Annexe 06 : Balance électronique.**



Annexe 07 : Agitateur magnétique.



Annexe 08 : la photo du balayage



Annexe 09 : la photo des solutions étalons CV



## عنوان المذكرة: المساهمة في إزالة الصبغة الكاتيونية بواسطة مادة ماصة طبيعية

المؤطر: د. عاد شفاء والسيدة ك. سعدالله

الاسم: محمد

اللقب: الشيخ دحمان

**ملخص:** يركز هذا العمل على دراسة الامتزاز للتخلص من صبغة الكريستال البنفسجي الملوثة في الوسط المائي باستخدام مادة حيوية نباتية محلية تعتمد على قشور البازلاء كمتزاز، من خلال دراسة تجريبية توضح لنا قدرتها على الامتزاز. تبدو هذه المادة الماصة واعدة جدًا للتطبيق بتكلفة أقل. تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل وقت التلامس والكتلة والتركيز ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة وتأثير القوة الأيونية. حيث أظهرت النتائج أن التوازن يتحقق في وقت اتصال يبلغ 60 دقيقة، وأن زيادة تركيز الصبغة يؤدي إلى زيادة الامتزاز، وأن الكمية الممتزة من الكريستال البنفسجي تصل إلى أعلى قيمة عند درجة الحموضة تساوي 7. يصف نموذج الترتيب الثاني بشكل أفضل حركية هذا الامتزاز في ظل ظروف التجريبية المثلى. أفضل وصف لمتساوي درجة حرارة الامتزاز التي تمت دراستها هو نموذج فراندليش الرياضي بقدرة امتزاز قصوى تبلغ 37.31 ملغم/غرام.

**كلمات مفتاحية:** الامتزاز، قشور البازلاء، ملون، الكريستال البنفسجي.

**Memory title:** Contribution to the removal of cationic dye by a natural adsorbent

**Name:** Chikh Dahmane    **First name:** Med    **Directed by:** Dr. Ad Chiffa & Mme K. Saadallah

**Abstract:** This study investigates the potential use of local biomaterial, based on pea shells, as an adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous solutions. The experimental study highlights the adsorption capacity of the adsorbent material, which shows promising potential for low-cost treatment. Various parameters, including contact time, mass, concentration, temperature, pH, and ionic force, were investigated. Results indicate that equilibrium is reached after 60 minutes of contact time, with increased dye concentration leading to greater adsorption. Furthermore, maximum adsorption of crystal violet occurs at a pH of 7. The pseudo second-order model accurately describes the kinetics of the adsorption process under optimal operating conditions. Finally, the Freundlich mathematical model best describes the adsorption isotherms studied, with a maximum adsorption capacity of 37.31 mg/g.

**Key words:** adsorption, pea shells, dye, Crystal Violet.

**Titre du mémoire :** Contribution à l'élimination d'un colorant cationique par un adsorbant naturel

**Nom :** Chikh Dahmane    **Prénom :** Med    **Encadreur :** Dr. Ad Chiffa & Mme K. Saadallah

**Résumé :** Ce travail se concentre sur l'étude de l'adsorption pour l'élimination du violet de cristal en solution aqueuse en utilisant un biomatériau local à base de coques de pois comme adsorbant, via une étude expérimentale qui montre sa capacité d'adsorption. Ce matériau adsorbant semble très prometteur pour un traitement à moindre coût. L'influence de différents paramètres tels que le temps de contact, la masse, la concentration, la température, le pH et l'effet de la force ionique ont été étudiés. Nos résultats ont montré que l'équilibre est atteint en un temps de contact de 60 minutes, et que l'augmentation de la concentration de colorant conduit à une augmentation de l'adsorption, et que la quantité de violet de cristal adsorbé atteint la valeur la plus élevée à pH = 7. Le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux la cinétique de cette adsorption dans des conditions de fonctionnement optimales. Le modèle mathématique de Freundlich décrit mieux les isothermes d'adsorption étudiées avec une capacité d'adsorption maximale de 37,31 mg/g.

**Mots clés :** adsorption, coquilles de pois, colorant, Cristal Violet.