



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 20 août 1955 -SKIKDA  
Faculté de Technologie  
Département de Pétrochimie



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

# Master

Filière: Industries Pétrochimiques

Spécialité: Génie Pétrochimique

**Thème:**

**Etude d'adsorption du vert de malachite par de nouveaux adsorbants**

**Réalisé par:**

- Wafa ROUAMI
- Imene BOUCHERIHA

**Encadré par:**

Dr. Karima DERDOUR

**Année Universitaire 2022/2023**

### Résumé

L'objectif de cette étude est la préparation des MOFs (Métal-organique Framework) et son application dans l'élimination par adsorption de vert de malachite (VM) contenu dans les eaux. La première étape consiste à préparer les matériaux adsorbants le Ni-MOF et le Fe-MOF par une synthèse solvothermal. L'effet du pH a également été étudié. Les résultats ont montré que la rétention de vert de malachite atteint l'équilibre après 240 min seulement pour le Ni-MOF, et au bout de 300 min pour le Fe-MOF, avec des pourcentages d'élimination du VM de 73,652 et 52,008 % respectivement. Le phénomène d'adsorption de vert de malachite sur le Ni-MOF obéi mieux au modèle de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de 38.022 mg/g , alors que la cinétique d'adsorption est de type pseudo-deuxième ordre.

**Mots clés:** Ni-MOF, Fe-MOF, Synthèse solvothermal, Adsorption, Vert de malachite.

**Abstract**

The objective of this study is the preparation of MOFs (Metal-organic Framework) and its application in the elimination by adsorption of malachite green (VM) contained in water. The first step consists in preparing the adsorbent materials Ni-MOF and Fe-MOF by a solvothermal synthesis. The effect of pH was also studied. The results showed that malachite green retention reached equilibrium after only 240 min for Ni-MOF, and after 300 min for Fe-MOF, with VM removal percentages of 73.652 and 52.008% respectively. The malachite green adsorption phenomenon on the Ni-MOF obeys better to the Langmuir model with a maximum adsorption capacity of 38.022 mg/g, whereas the adsorption kinetics is of pseudo-second order type.

**Keywords:** Ni-MOF, Fe-MOF, Solvothermal synthesis, Adsorption, Malachite Green.

## المخلص

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير الأطر العضوية المعدنية (MOFs) وتطبيقها في التخلص من أخضر مالاكيت المتواجد في الماء عن طريق الإدمصاص. تتمثل الخطوة الأولى في تحضير المواد المدمصة Ni-MOF و Fe-MOF عن طريق التوليف الحراري المذيب. كما تمت دراسة تأثير الأس الهيدروجيني. أظهرت النتائج أن الإحتفاظ بأخضر المالاكيت (VM) قد حقق التوازن بعد 240 دقيقة فقط لل: Ni-MOF ، وبعد 300 دقيقة لل: Fe-MOF ، مع نسب إزالة أخضر مالاكيت 73.652 % و 52.008 % على التوالي. ظاهرة ادمصاص الملاكيت الأخضر على Ni-MOF تخضع بشكل أفضل لنموذج Langmuir بقدره ادمصاص قصوى تبلغ 38.022 مغ / غ ، في حين أن حركية ادمصاص من المرتبة الثانية.

**الكلمات المفتاحية:** Fe-MOF ، Ni-MOF ، التوليف الحراري المذيب ، ادمصاص ، أخضر مالاكيت.

# *Dédicace*

*On dédie cet humble travail,*

*A nos chère maman qui a été toujours la pour nous, nous a toujours soutenu, compris et fait tout ce qu'il faut pour nous faciliter la vie , merci maman .*

*À nos adorable papa sans qui on serais jamais arrivé la ou on est.  
A nos frères avec qui on apprend toujours de la vie , des acquis qu'on aurait jamais su avoir sans eux*

*A nos sœurs qui ont été toujours la pour nous a tout moment et à toutes circonstances.*

*A nos camarades de parcours les précieux amis du promotion 2018 -2023.*

# *Remerciement*

*Ce travail n'aurait jamais abouti sans l'aide, les encouragements et l'implication de notre chère encadrante, Toute nos gratitude vas a notre encadrante madame DERDOUR KARIMA, docteur à l'université de 20 août 1955-skikda (Algérie) pour nous avoir permis de réaliser cette mémoire dans les bonnes conditions, on la remercie également pour nous avoir donné toutes ces idées, on vous remercie jamais assez pour nous avoir fait profiter de votre expérience et de nous avoir témoigné tant de bienveillance.*

*Nous rémercions sincèrement les membres du jury qui nous ont fait le grand honneur de lire notre mémoire et d'accepter de juger notre travail.*

*Nous n'oublions pas de remercier l'ensemble du personnel du Laboratoire de l'Université de Skikda (Enseignants, Chercheurs, Techniciens et Secrétaires) avec qui nous avons travaillé et qui nous a permis de nous installer plus facilement au groupe.*

*Nous tenons également à exprimer notre gratitude à tous les enseignants du département de génie pétrochimie, avec à leur tête le chef d'établissement Monsieur Bougdah Nabil.*

*Enfin, nous remercions tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail et leur exprimons notre gratitude.*

# **Table des matières**

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

### Partie théorique

#### Chapitre I : la pollution de l'eau par les colorants

I.1. Introduction.....	5
I.2. La pollution de l'eau.....	5
I.3. Classification des termes concernant la pollution.....	5
I.3.1. Classification selon l'origine de la pollution.....	5
I.3.1.1. La pollution urbaine.....	5
I.3.1.2. La pollution industrielle.....	5
I.3.1.3. La pollution agricole.....	6
I.3.1.4. La pollution naturelle.....	6
I.3.1.5. La pollution microbiologique.....	6
I.3.2. Classification selon le type de polluant.....	7
I.3.2.1. Les matières en suspension (MES).....	7
I.3.2.2. Les matières colloïdales.....	7
I.3.2.3. Les polluants dissous dans l'eau.....	7
I.4. Les colorants.....	8
I.4.1. Définition d'un colorant.....	8
I.4.2. La pollution par les colorants.....	8
I.4.2.1. Les dangers potentiels.....	8
I.4.2.2. Les dangers à long terme .....	9
I.4.3. Classification des colorants synthétiques.....	9
I.4.3.1. Classification chimique.....	9
I.4.3.2. Classification tinctoriale.....	10
I.5. Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux.....	11
I.5.1. Les procédés physiques et physico-chimiques.....	11
I.5.2. Les procédés Chimiques.....	11
I.5.3. Les traitemnts Biologiques.....	12
I.6. Conclusion.....	12
Références bibliographiques.....	13

#### Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction .....	16
II.2. Définition et description générale de l'adsorption.....	16

II.3. Types d'adsorption.....	16
II.3.1. L'adsorption physique.....	16
II.3.2. L'adsorption chimique .....	17
II.4. Le mécanisme d'adsorption.....	17
II.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	18
II.5.1. Structure de l'adsorbant.....	18
II.5.2. Influence de l'adsorbat.....	19
II.5.3. Influence du pH.....	19
II.5.5. Polarité.....	19
II.6. Isothermes d'adsorption.....	19
II.6.1. Classifications des isothermes d'adsorption.....	20
II.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	21
II.6.2.1. Modèle de Langmuir.....	21
II.6.2.2. Modèle de Freundlich.....	22
II.7. Les modèles cinétiques d'adsorption.....	22
II.7.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	23
II.7.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre .....	23
II.8. Les principaux adsorbants.....	24
II.9. Les Metal-Organic Frameworks (MOFs).....	24
II.9.1. Historique.....	24
II.9.2. Structure de MOFs.....	25
II.9.2.1. Unités de construction primaires.....	25
II.9.2.2. Unités de construction Secondaires (SBU).....	26
II.9.3. Synthèse des MOFs.....	26
II.9.3.1. Méthode Solvothermal.....	27
II.9.4. Applications des MOFs.....	27
II.10. Conclusion.....	28
Références bibliographiques.....	29

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre III : matériels et méthodes**

III.1. Introduction.....	34
III.2. Synthèse solvothermal du Ni-MOF et du Fe-MOF.....	34
III.2.1. Synthèse du Ni-MOF.....	34
III.2.2. Synthèse du Fe-MOF.....	34

III.3. Méthodologie d'analyse du colorant étudié.....	34
III.3.1. Généralités sur le vert de malachite (VM).....	34
III.3.2. Préparation des solutions du vert de malachite.....	35
III.3.3. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	35
III.3.4. Courbe d'étalonnage du vert de malachite (VM).....	36
III.4. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption.....	36
III.5. Essais d'adsorption.....	37
III.5.1. Evaluation des performances des différents matériaux élaborés.....	37
III.5.2. Paramètres affectant l'adsorption du (VM) sur le Ni-MOF.....	37
III.5.2.1. Effet du pH initial de la solution du vert de malachite.....	37
III.5.3. Tracé des isothermes d'adsorption.....	38
III.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	38
III.7. Etude cinétique de l'adsorption du (VM) sur le Ni-MOF.....	38
III.8. Conclusion.....	38
Références bibliographiques.....	39

### **Chapitre IV : Résultats et discussions**

IV.1. Introduction.....	41
IV.2. Essais d'adsorption.....	41
IV.2.1. Evaluation des performances des différents matériaux élaborés.....	41
IV.2.2. Effet du pH initial de la solution du vert de malachite.....	43
IV.2.3. Tracé des isothermes d'adsorption.....	44
IV.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	45
IV.4. Etude cinétique de l'adsorption du (VM) sur le Ni-MOF.....	47
IV.5. Conclusion.....	49
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>51</b>

# Liste des tableaux

**Liste des tableaux**

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>II.1</b>	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	<b>17</b>
<b>III.1</b>	Quelques propriétés physicochimiques du colorant vert de malachite	<b>35</b>
<b>IV.1</b>	Variation de la concentration de la solution en VM en fonction du temps(adsorption sur le Ni-MOF et le Fe-MOF)	<b>41</b>
<b>IV.2</b>	Variation du rendement d'élimination du (VM) en fonction du pH	<b>43</b>
<b>IV.3</b>	Variation de la capacité d'adsorption du Ni-MOF en fonction de la concentration à l'équilibre du (VM)	<b>44</b>
<b>IV.4</b>	Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du (VM) sur Ni-MOF	<b>46</b>
<b>IV.5</b>	Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétiques étudiés	<b>47</b>

# Liste des figures

## Liste des figures

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>II.1</b>	Les types d'adsorption	<b>16</b>
<b>II.2</b>	Mécanismes d'adsorption	<b>18</b>
<b>II.3</b>	Les différents types d'isothermes d'adsorption.	<b>21</b>
<b>II.4</b>	les principaux adsorbants	<b>24</b>
<b>II.5</b>	Schéma général de polymères de coordination composés d'atomes métalliques simples et des ligands organiques avec différentes dimensions structurales.	<b>25</b>
<b>II.6</b>	Les différentes méthodes utilisées pour la synthèse des MOFs	<b>27</b>
<b>III.1</b>	Courbe d'étalonnage du (VM).	<b>36</b>
<b>III.2</b>	Dispositif expérimental utilisé.	<b>37</b>
<b>IV.1</b>	Variation de la concentration de la solution en (VM) en fonction du temps sur les MOFs préparés (Fe-MOF, Ni-MOF).	<b>42</b>
<b>IV.2</b>	Effet du pH sur l'adsorption du (VM) sur le Ni-MOF.	<b>43</b>
<b>IV.3</b>	Isothermes d'adsorption du (VM) sur Ni-MOF.	<b>45</b>
<b>IV.4</b>	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir	<b>46</b>
<b>IV.5</b>	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich	<b>46</b>
<b>IV.6</b>	Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du (VM) sur Ni-MOF	<b>47</b>
<b>IV.7</b>	Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre pour l'adsorption du (VM) sur Ni-MOF	<b>48</b>

**Liste des abréviations**

<b>MOF</b>	Métal-Organique Frameworks
<b>VM</b>	Vert de Malachite
<b>Ni-MOF</b>	Métal-Organique Framework à base de Nickel
<b>Fe-MOF</b>	Métal-Organique Framworks à base de Fer
<b>MES</b>	Matière en suspension
<b>SPC</b>	Sous-Produits de Chloraion
<b>ZIF</b>	Zéolite Imidazolate Framework
<b>SBU</b>	Unités de construction Secondaires
<b>M-O-C</b>	Métal-Oxygénecarbone
<b>TPA</b>	Acide Téréphtalique
<b>DMF</b>	N,N-diméthylformamide
<b>UV</b>	Ultraviolet

# **Introduction générale**

### Introduction générale

Le rejet brutal et massif des matières organiques dans le milieu naturel a conduit à l'apparition de nombreux risques pour l'équilibre du milieu naturel et des écosystèmes, mais aussi pour l'homme lui-même, le producteur de ces polluants, et instigateur de ce grand déséquilibre. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination des colorants qui sont solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration la coagulation-floculation, l'osmose inverse, l'échange d'ions, les procédés d'oxydation classique, les procédés d'oxydation avancée et l'adsorption. La plupart de ces méthodes sont coûteuses, exigent beaucoup d'énergie, produisent d'énormes quantités de boues ou génèrent des dérivés parfois plus toxiques que les produits initiaux eux-mêmes. Parmi les procédés de traitement des eaux polluées par les colorants organiques, l'adsorption s'avère être la plus efficace.

Les adsorbants les plus utilisés dans l'industrie sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées. Ces dernières années les recherches sont axées sur l'utilisation d'un nouveau adsorbant appelé MOFs.

Les MOFs (Métal-organique Framework) sont des matériaux cristallins hybrides créés à partir de la réaction entre des molécules organiques et des ions métalliques. L'importance de ces matériaux nanoporeux cristallins réside dans leurs propriétés intrinsèques telle que leur surface spécifique élevée et, leur porosité qui donnent une variété d'utilisation dans différents domaines comme la séparation, la purification et le stockage des gaz et d'autres propriétés optique, magnétique ...

Le but principal de cette étude est de préparer deux nouveaux adsorbants (MOF) à base de fer et (MOF) à base de nickel pour l'élimination du vert malachite dissous dans l'eau.

Pour atteindre cet objectif nous avons structuré notre travail en deux parties, elles-mêmes divisées en plusieurs chapitres.

La première partie propose une analyse bibliographique du sujet. Ainsi, le premier chapitre présente une revue bibliographique sur la pollution de l'eau par les colorants. Le second chapitre donne un bref rappel des connaissances du processus d'adsorption, ses mécanismes, et sa cinétique, il expose quelques modèles d'isothermes d'adsorption. Il s'intéresse aussi à la présentation des MOFs.

La deuxième partie de cette mémoire est consacrée à l'aspect expérimental de ce travail. Le troisième chapitre décrit la méthodologie expérimentale suivie pour la préparation des MOFs et les protocoles suivis dans les essais d'adsorption. Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur interprétation.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

# **Partie Théorique**

# **Chapitre I :**

## **La pollution de l'eau par les colorants**

## **I.1. Introduction**

L'homme a toujours eu comme souci de préserver et aussi accroître ses ressources en eau dont la pollution est fondamentalement causée par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles. Ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale.

Dans ce chapitre nous rappelons, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrée assez fréquemment, les principales définitions et classifications des colorants ainsi que leurs effets sur l'homme et l'environnement. Les procédés d'élimination des colorants présents dans les effluents industriels sont également revus.

## **I.2. La pollution de l'eau**

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités régénératrices du milieu ou encore en enlaidissant la nature [1].

La pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines [2].

## **I.3. Classification des termes concernant la pollution**

### **I.3.1. Classification selon l'origine de la pollution**

Les origines de la pollution des eaux de surface sont variées, Il y a toutes les formes de pollutions consécutives aux activités humaines, qu'il s'agisse des pollutions urbaines, industrielles ou agricoles, microbiologiques, mais il existe aussi la pollution naturelle.

#### **I.3.1.1. La pollution urbaine**

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les  $\frac{3}{4}$  des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères) [3].

#### **I.3.1.2. La pollution industrielle**

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du

processus industriel. Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- Des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries, agro-alimentaires...),
- Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),
- Des métaux (traitements de surface, métallurgie),
- Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...),
- Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques),
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetières, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, ... [4].

### **I.3.1.3. La pollution agricole**

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épanchés dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés [5].

### **I.3.1.4. La pollution naturelle**

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic. Des éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures peuvent aussi être à l'origine de pollutions [4].

### **I.3.1.5. La pollution microbiologique**

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [6].

### **I.3.2. Classification selon le type de polluant**

Un polluant est toute substance d'origine naturelle ou anthropique qui s'accumule dans l'eau ou le sol et modifie l'équilibre naturel de ces écosystèmes. Il peut s'agir de substances naturelles (espèces métalliques, pétrole brut, nitrates...) ou artificielles (pesticides organiques, solvant organochlorés, gasoil...).

Toute pollution ne représente pas nécessairement un risque pour l'environnement. Le risque n'existe que si la concentration du polluant dépasse un certain seuil. Pour un certain nombre de polluants, il existe des normes qui précisent les teneurs en dessous desquelles on considère que le polluant ne présente pas de risque pour l'environnement. Ce risque dépendra non seulement de la toxicité du polluant, mais aussi de son aptitude à s'accumuler dans les tissus biologiques.

#### **I.3.2.1. Les matières en suspension (MES)**

Les MES désignent toutes les matières minérales ou organiques, biodégradables ou non, qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Les MES confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond ; elles diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent. Elles peuvent rendre les eaux très opaques et provoquer aussi une eutrophisation [7].

#### **I.3.2.2. Les matières colloïdales**

Les matières colloïdales sont des MES de même origine mais dont la décantation est extrêmement lente : ce sont de très fines particules dont la taille est inférieure à 1  $\mu\text{m}$  qui se trouvent sous forme de suspensions colloïdales très stables pratiquement impossibles à décanter sous l'effet naturel de la gravité. L'ensemble des matières colloïdales est responsable de la turbidité et de la couleur des eaux [4].

#### **I.3.2.3. Les polluants dissous dans l'eau**

La pollution est due à la présence de substances organiques et/ou minérales solubles dans l'eau. Ces matières peuvent être organique (pesticides, hydrocarbures, composés phénoliques, colorants...) ou inorganiques (métaux nitrates, nitrites, azote, phosphates, sulfates, chlorures...) [4].

Nous nous intéressons plus particulièrement, par la suite dans cette étude, à la pollution causée par les colorants en raison de leurs impacts sur l'environnement.

## I.4. Les colorants

### I.4.1. Définition d'un colorant

Le terme « colorant » fait référence à un produit qui colore avec succès une substance au fil du temps. Ils ont des groupes qui leur fournissent de la couleur. Ils sont appelés chromophores et sont constitués de groupes qui leur permettent de se fixer aux chromophores [8].

### I.4.2. La pollution par les colorants

Les colorants synthétiques occupent une place importante dans l'industrie. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries de textile, d'encre, de plastique, de cosmétique d'imprimerie, de l'agro-alimentaire et de la tannerie [9]. A l'issue du procédé de coloration, une quantité non négligeable des colorants (10 à 15 %) se retrouvent dans les eaux usées [10]. La coloration de ces eaux usées est de plus en plus perçue comme une nuisance importante entraînant des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité.

Le secteur textile fait partie des six branches d'activités générant la moitié des flux industriels de pollution. Les effluents issus de ce secteur peuvent être très chargés et très colorés [11]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique. Cette pollution présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transfert à travers la chaîne alimentaire. Nous pouvons ainsi citer les phénomènes les plus récurrents induits par les rejets riches en colorants :

#### I.4.2.1. Les dangers potentiels

➤ **Eutrophisation**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [12].

➤ **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation d'oxygène bactérienne [4].

➤ **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, une prolifération bactérienne, des odeurs pestilentielles et des colorations anormales. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau,

bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [13].

#### **I.4.2.2. Les dangers à long terme**

##### ➤ **Persistence**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [14]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants plus que les groupements alkyles.

##### ➤ **Bio-accumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [15].

##### ➤ **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [15].

##### ➤ **Les sous-produits de chloration (SPC)**

L'effet mutagène, tératogène ou cancérigène des colorants apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation par le chlore. Nous pouvons ainsi citer comme sous-produit d'oxydation les tri-halo-méthanes dont leur concentration dans les eaux traitées par le chlore peuvent atteindre plusieurs centaines de mg/l. Ces derniers sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [4].

#### **I.4.3. Classification des colorants synthétiques**

Les colorants textiles synthétiques peuvent être classés soit selon leur constitution chimique donc en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent ou selon leurs technologies d'application.

##### **I.4.3.1. Classification chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. On distingue 20 à 30 différents groupes de colorants et nous allons citer ici les groupes les plus répandus.

➤ **Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques [4].

➤ **Les colorants anthraquinoniques**

Leurs chromophores sont des groupes carbonyles  $> C = O$ . En particulier, le rouge d'alizarine est obtenu par remplacement de deux atomes d'hydrogène H par deux groupements hydroxy OH. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [16].

➤ **Les colorants indigoïdes**

Leur principe actif est l'indole (composé bicyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo. Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo, provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [16].

➤ **Les colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence [4].

➤ **Les phtalocyanines**

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [16].

➤ **Les colorants nitrés**

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) [4].

### **I.4.3.2. Classification tinctoriale**

C'est une classification par domaine d'application. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois ci par les auxochromes (acide, basique, réactif, direct, mordant, dispersé, cuve, pigment, métalifer, colorants au soufre, etc.) [4,16].

➤ **Les colorants de cuve**

Ils sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale.

➤ **Les colorants directs**

Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les

charges des fibres.

➤ **Les colorants à mordants**

Ils sont des colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

➤ **Les colorants réactifs**

Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine.

➤ **Les colorants développés ou azoïques**

Ils sont insolubles, appelés aussi colorants au naphthol

➤ **Les colorants dispersés**

Ils sont appelés aussi plastosolubles.

➤ **Les colorants acides ou anioniques**

Ils sont très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylate. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amines des fibres textiles.

➤ **Les colorants basiques ou cationiques**

C'est la classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton.

## **I.5. Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux**

La dépollution des eaux a été l'objet de différentes études et techniques de séparation. Dans cette partie nous allons citer quelques procédés utilisés lors de l'élimination des colorants en milieu aqueux.

### **I.5.1. Les procédés physiques et physico-chimiques**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ;
- L'adsorption ;
- L'osmose inverse, filtration.

### **I.5.2. Les procédés Chimiques**

- L'oxydation ;
- La réduction ;
- Méthode d'échange d'ions.

### **I.5.3. Les traitements Biologiques**

- Traitement aérobie ;
- Traitement anaérobie.

### **I.6. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants synthétiques organiques qui sont des composés utilisés par de nombreux secteurs industriels, qui rejettent leurs déchets dans la nature, causant des problèmes de pollution majeurs. Beaucoup de techniques de traitement sont appliquées depuis longtemps, parmi lesquelles l'adsorption. Nous avons adopté cette technique pour l'élimination des composés organiques dissous dans l'eau.

## Références bibliographiques

- [1] Michel Girin, Emina Mamaca, Pollutions chimiques accidentelles du transport maritime, édition Quae, 2010, p. 22.
- [2] Pollution de l'eau, Le dictionnaire de l'environnement, n°893989, 2010.
- [3] Groscaude Gérard. L'eau. Volume 1, éditions Quae, ISBN : 9782759211975 (1999).
- [4] MARZOUGUI Zied, Elaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption, Thèse de Doctoret en Cotutelle, Université Claude Bernard Lyon 1, 2016, 8, 9, 14, 15, 16p.
- [5] Olivier Atteia, Chimie et pollution des eaux souterraines, Tec et Doc Lavoisier-paris, (2005).
- [6] Guy-Pierre Martineau. Maladies d'élevage des porcs. France agricole éditions, (1997).
- [7] OUBAGHA Noura, Décontamination des eaux contenantles colorants Textiles et les adjuvants par des matérieux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2011, 10p.
- [8] KHALLADI Aziza, DAMANE Fatima, Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par adsorption, Mémoire de Master en génie de procédés, Université Ahmed Draia Adrar,2020, 6p.
- [9] MEGAT Ahmed Kamal, MEGAT Hanafiah, WAN Saime, WAN Ngah, Shahira Hilwani Zolkafly, Lee Ching Teong, Zafri Azran Abdul Majid, Acid Blue 25 adsorption on base treated Shorea dasyphylla sawdust: kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis, Journal of Environmental Sciences 2012, vol 24, no 2, p. 261-268.
- [10] Md, Motiar R, Khan, Manju Ray, Arun K, Guha, Mechanistic studies on the binding of Acid Yellow 99 on coir pith, Bioresource Technology 102 (2011) 2394-2399.
- [11] Arzu Y.Dursun, Ozlem Tepe, Removal of Chemazpl Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon, Journal of Hazardous Materials 194 (2011) 303-311.
- [12] HEMSAS Sabrina, Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olivers valorisent; étude dynamique, Magister en Génie de l'environnement, Faculté des Sciences de L'Ingénieur, Université Mohamed Bougara, Boumerdés, 2008, 16p.
- [13] Gholamreza Moussavi, Rasoul Khosrval, The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste, chemical engineering research and design 89 (2011) 2182-2189.
- [14] Pagga U, Brown D, The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15, 4, 479-491, 1986
- [15] GUIVARCH E, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrichimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 24 septembre 2004.

**[16]** DJELLOUL Chawki, Expérimentation, Modélisation et Optimisation de l'Adsorption des effluents textiles, Thèse de Doctorat, Université Mohamed khider de Biskra, 2014, 20 p.

# **Chapitre II :**

## **Généralités sur l'adsorption**

## II.1. Introduction

Malgré les récents développements dans le domaine du traitement des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée en raison de sa facilité d'emploi pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés allons par exemple des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption et en enfin donner les principaux adsorbants utilisés.

## II.2. Définition et description générale de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'inverse de l'adsorption c'est la désorption qui a été proposé en 1909 par M.C. Bain. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. On appelle généralement «adsorbat» la molécule qui s'adsorbe, et «adsorbant» le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [1].

## II.3. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

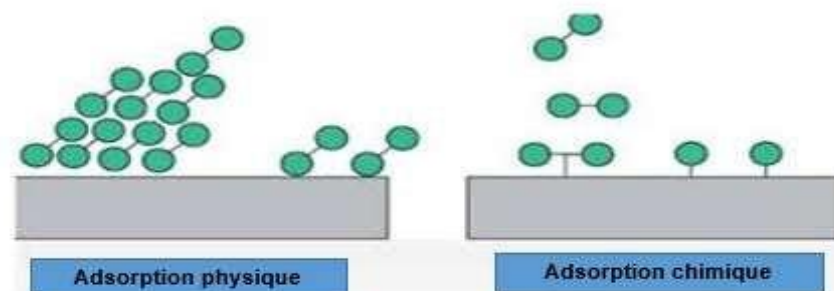


Figure II.1. Les types d'adsorption.

### II.3.1. L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant, composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de

nature physique, comprenant les forces dites de Vander-Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques [2]. Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. Les sites d'adsorption ne sont pas spécifiques, les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches), et les énergies mises en jeu sont faibles, de l'ordre de 5 à 40 kJ/mol [3].

### II.3.2. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

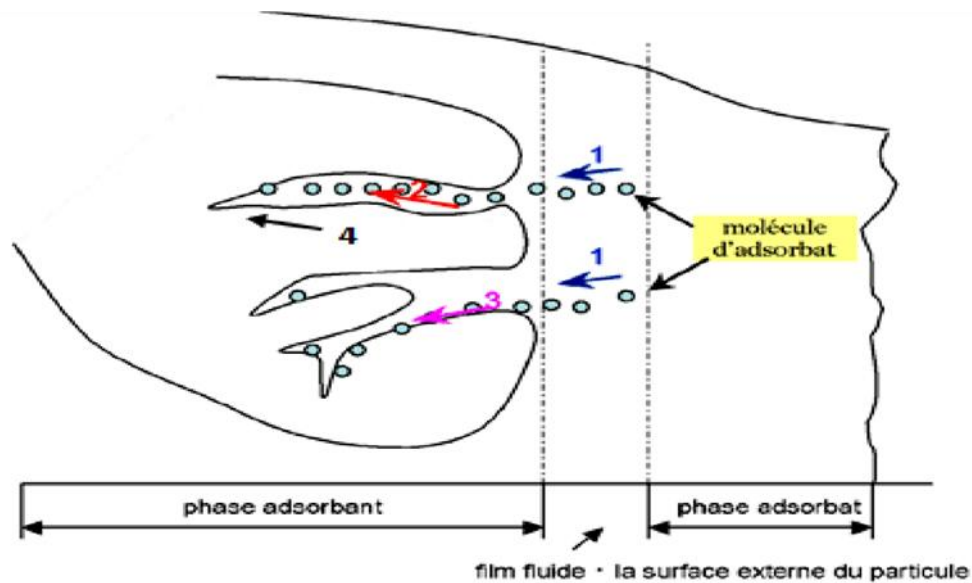
L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons et en conséquence, la destruction de l'individualité des molécules et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant [4]. L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement lente, très spécifique et irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées [2]. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, la désorption est difficile. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mol [4].

Le tableau II.1 regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique **Tableau II.1**. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [5].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Température de processus	Inférieur à la température d'équilibre	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfait	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouche	Formation de monocouche

### II.4. Le mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.2, représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganique qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec ce solide.



**Figure II.2.** Mécanismes d'adsorption [6].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbant de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [6].

## II.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

### II.5.1. Structure de l'adsorbant

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle déterminant dans la fixation des différents composés organique et inorganique. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté [7].

### II.5.2. Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un de principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire [8].

### II.5.3. Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles [8].

### II.5.4. Influence de la température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [8].

### II.5.5. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine,...)[9].

## II.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{(II.1)}$$

Où:

$q_e$  : quantité de l'adsorbat retenu par unité de masse d'adsorbant (mg/g);

V : volume de la solution (l);

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/l);

m : masse de l'adsorbant (g).

### II.6.1. Classifications des isothermes d'adsorption

Selon le couple adsorbât-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peuvent être classée en six types selon leur allure. Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [10]. Les isothermes de type I sont typique d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isotherme est caractéristique pour les charbons microporeux et les zéolithes. Les isothermes de type II, au contraire correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant une isotherme de type II peut aussi résulter de la somme d'isothermes I+II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). Les isothermes de types III reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions entre adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbon actifs contenant peu d'oxygène). Les isothermes de types IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V.

Elles présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [11,12]. Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure. La figure II.3 illustre la classification des isothermes.

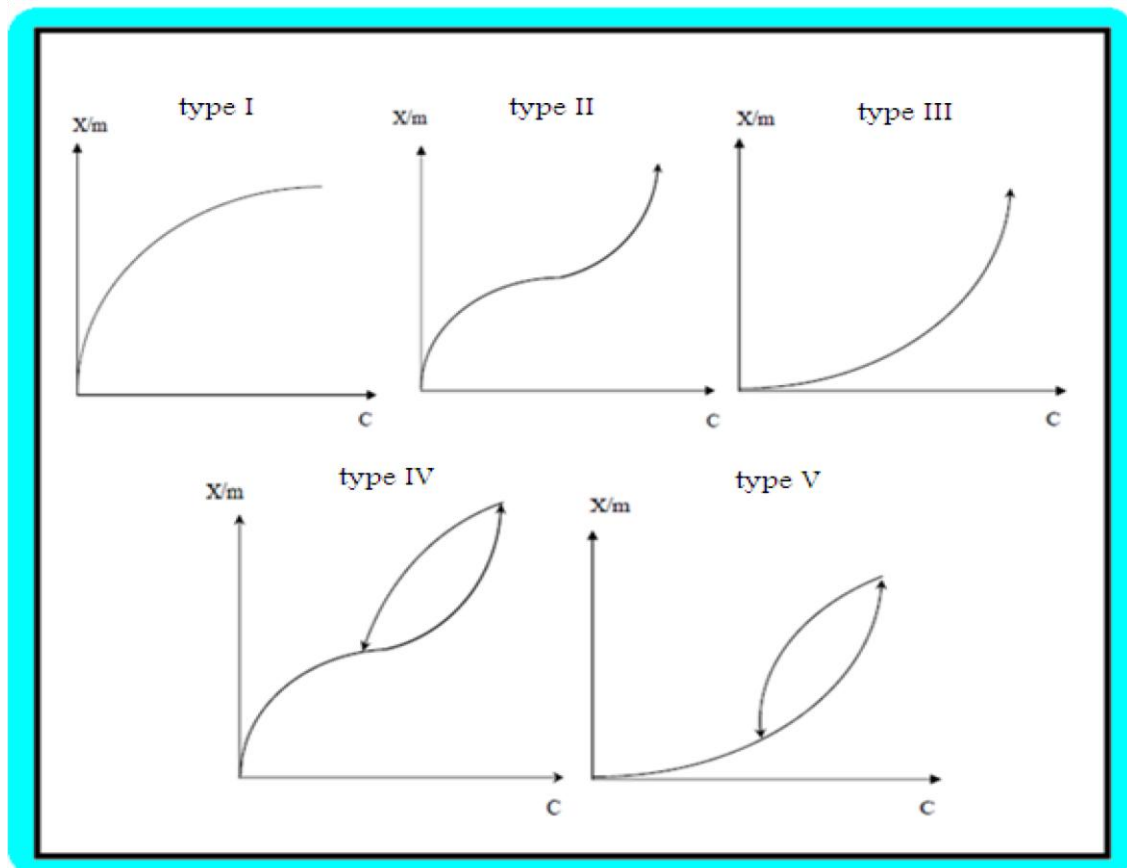


Figure II.3. Les différents types d'isothermes d'adsorption.

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

### II.6.2.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est appliqué si l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [13]. L'équation (II.2) représente ce modèle de Langmuir.

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

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{II.3})$$

Où:

$q_e$  : représente la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g);

$q_m$  : la capacité d'adsorption maximale (mg/g);

$C_e$  : la concentration à l'équilibre en solution (mg/l);

$K_L$  : la constante d'équilibre de Langmuir (l/mg).

### II.6.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience [14]. Le modèle d'adsorption de Freundlich est représenté par la formule suivante:

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.4})$$

La forme linéaire de l'équation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{II.5})$$

Où:

$q_e$ : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g) ;

$C_e$ : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l) ;

$K_F$  : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide ;

$1/n$  : Constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant.

Le graphe décrivant  $\log q_e$  en fonction de  $\log C_e$  donne une droite de pente  $n$ , dont l'ordonnée à l'origine est  $\log K_F$

## II.7. Les modèles cinétiques d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention [15].

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.

Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons citer deux modèles cinétiques lors de notre travail : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre.

### II.7.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre [16], exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.6})$$

Où:

$K_1$ : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_t$ : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ( $\text{mg/g}$ );

$q_e$ : capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg/g}$ ).

L'intégration de l'équation (II.6) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II.7})$$

### II.7.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre [17]. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbé et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

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

Où:

$K_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ( $\text{g. mg/min}$ ) ;

$q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ( $\text{mg/g}$ ) ;

$q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg/g}$ ).

L'intégration de l'équation (II.8) donne :

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

## II.8. Les principaux adsorbants

La figure II.4 représente les principaux adsorbants utilisés dans la purification des eaux

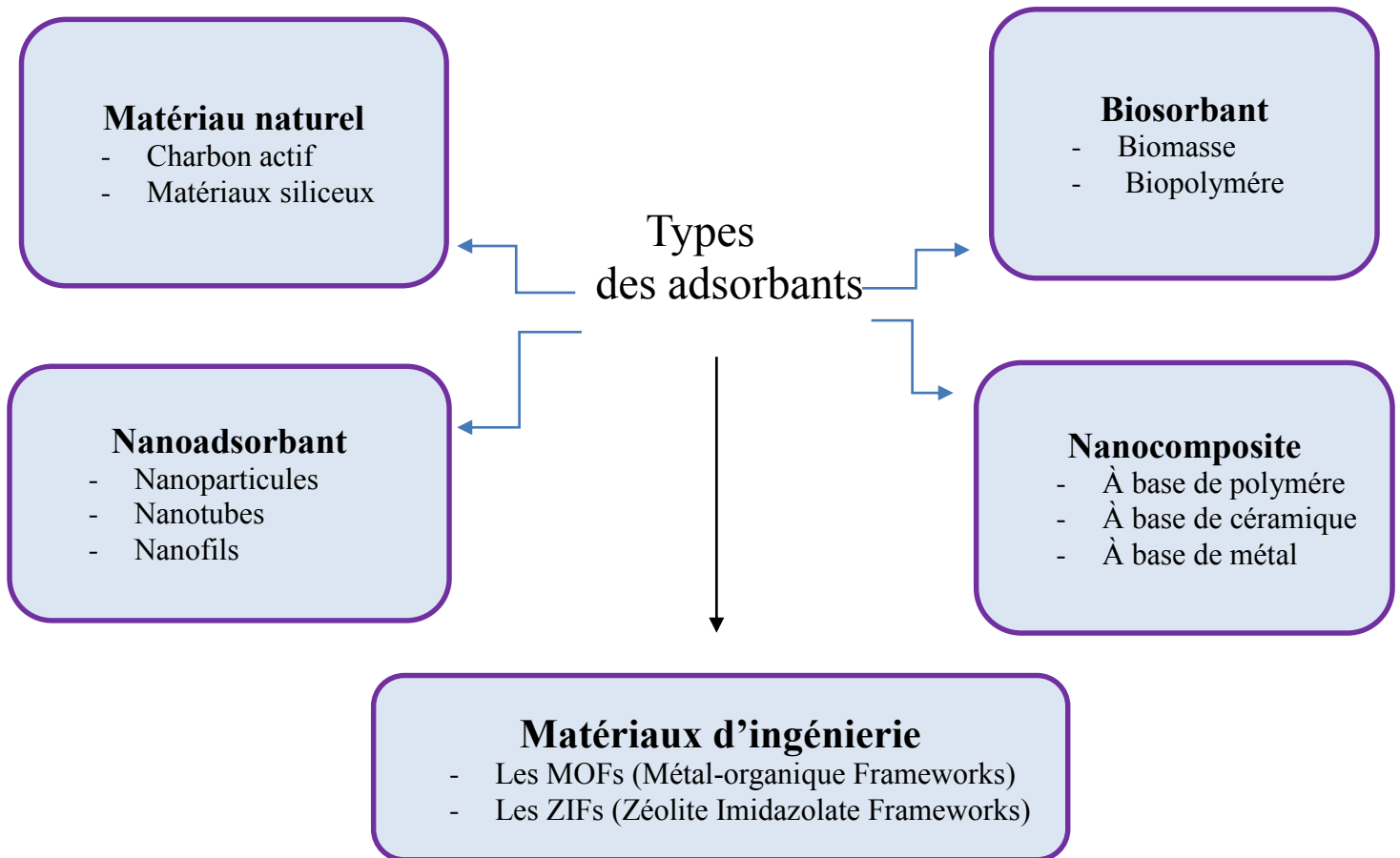
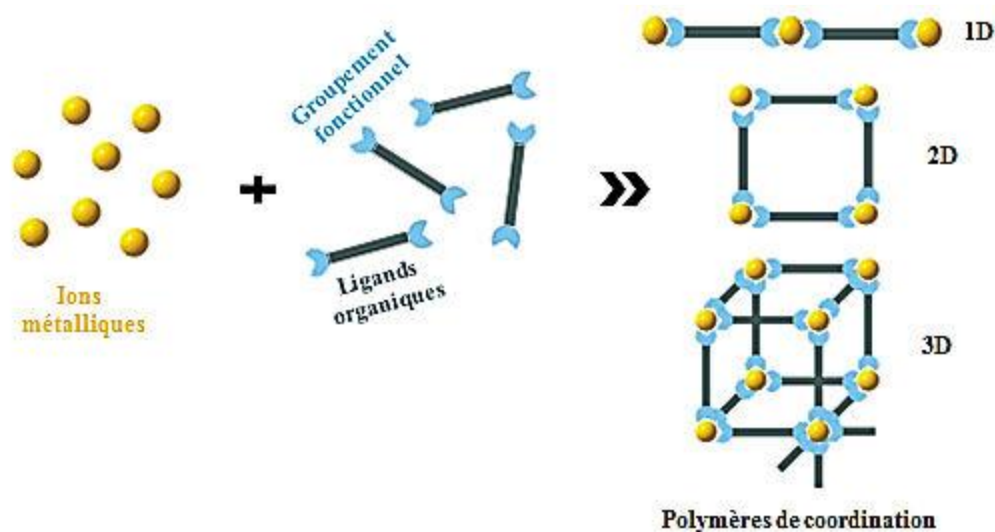


Figure II.4. Les types d'adsorbants [18].

## II.9. Les Metal-Organic Frameworks (MOFs)

### II.9.1. Historique

L'histoire des MOFs commence par l'invention de la chimie de coordination par A.Werner, en 1893 [19]. En effet, A. Werner a proposé des structures contenant des complexes dans lesquels un atome central d'un métal est entouré par des ligands neutres ou anioniques. Les matériaux sont des atomes métalliques simples qui sont liés par des ligands organiques « linkers ». Un nombre de sites fonctionnels au niveau des ligands génère la formation de structures étendus en une, deux ou trois dimensions de l'espace [20] (figure II.5).



**Figure II.5.** Schéma général de polymères de coordination composés d'atomes métalliques simples et des ligands organiques avec différentes dimensions structurelles.

C'est grâce aux travaux de Yaghi [21, 22] qu'actuellement on a une meilleure connaissance des réseaux organométalliques (MOFs). Yaghi a montré qu'en utilisant des ligands organiques carboxyliques pour réunir les ions métalliques, on peut former des structures étendues et très stables avec une porosité très importante. La forte liaison métal-oxygène donne, en effet, une rigidité au réseau qui lui permet de ne pas s'effondrer même après l'élimination des molécules de solvant incluse dans les pores pendant la synthèse [23].

Le résultat est un réseau cristallin ordonné qui génère un matériau à très haute porosité (jusqu'à 90 % de volume libre) avec une faible densité et une surface interne très élevée dépassant 6000 m<sup>2</sup>/g [24]. Grâce à ces propriétés exceptionnelles, les recherches concernant les réseaux organo-métalliques ont augmenté d'une façon importante. Ce développement rapide est reflété par les chiffres des publications et des brevets scientifiques qui s'accroissent d'une manière extrêmement significative.

## II.9.2. Structure de MOFs

### II.9.2.1. Unités de construction primaires

L'aspect le plus significatif dans la formation des MOF est la modulation de l'assemblage des sous-unités métal-carboxyle, qui comprend les nœuds du réseau et des ligands organiques.

- **Les ions métalliques**

Les ions de métaux de transition sont souvent utilisés comme des connecteurs polyvalents dans la construction des MOFs. Les ions métalliques de transition de la première rangée, tels que Cr<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup> [25, 26], certains ions de métaux alcalins [27, 28], les ions de métaux alcalino-terreux [29, 30]

et les ions de métaux de terres rares [31, 32] ont également été utilisés comme des noeuds métalliques pour construire les structures métallo-organiques.

- **Les ligands organiques**

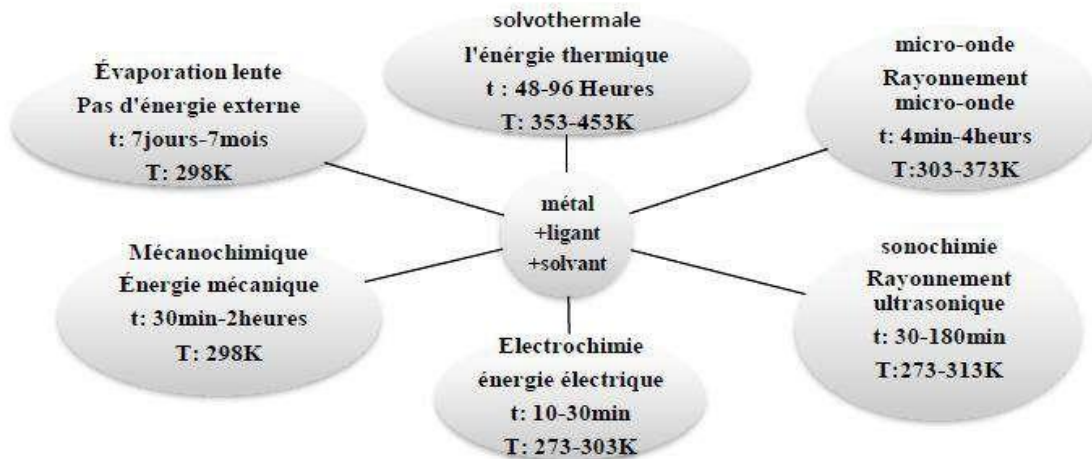
Les ligands organiques utilisés dans la formation de MOF ont souvent un groupement fonctionnel de coordination, tel qu'un carboxylate, un phosphate, un sulfonate, une amine ou un nitrile [33].

### II.9.2.2. Unités de construction Secondaires (SBU)

Dans la chimie des MOFs, la coordination des ligands carboxylates primaires avec les ions métalliques peut produire une grande variété de complexes sous formes d'agrégats de métal-oxygène-carbone (M-O-C). Ainsi, la partie inorganique et la partie organique peuvent être considérées comme des blocs de construction distincts. Au niveau d'un sommet de réseau, la partie inorganique, constituée du complexe métallique, est appelée « Unité de Construction Secondaire » (SBU). Les SBU servant comme points de connexion liés entre eux par des ligands conduisant à la formation d'un réseau de MOF. Cependant, le ligand organique joue un rôle important dans la topologie des MOFs, mais les SBU dictent la géométrie finale de ces matériaux [33].

### II.9.3. Synthèse des MOFs

D'après les études faites sur le concept MOF, nous déduisons que le procédé de synthèse de ces derniers s'effectue par auto-assemblage selon un mode de polymérisation qui est régie par des liaisons de coordination. Ce qui correspond à la mise en commun d'une paire d'électrons donnée par le ligand, considéré comme base de Lewis, au cation métallique qui est considéré comme acide de Lewis. À cela vient s'ajouter d'autres interactions comme les liaisons hydrogènes provenant du solvant qui peut fortement influencer le polymère obtenu. Différents protocoles de synthèse ont été développés. Parmi ces derniers, on peut citer les méthodes les plus utilisées [34] qui sont illustrées dans la figure (II.6).



**Figure II.6.** Les différentes méthodes utilisées pour la synthèse des MOFs [35].

### II.9.3.1. Méthode Solvothermal

Les MOFs sont un des produits de la chimie supramoléculaire, et la quasi-totalité d'entre elles, sont synthétisées en solution par voie solvothermale c'est-à-dire dans un solvant organique à haute température (environ 20°C jusqu'à 200°C) et haute pression en l'espace de quelques heures. Généralement, elle se fait directement en utilisant un sel comme source de la composante métallique qui est dispersé dans une solution polaire organique, telle que des nitrates, des sulfates ou des acétates métalliques. Cette solution constituée fondamentalement par un acide carboxylique, qui est la composante organique des MOF croissance, et un solvant amine, amide ou formamide. Sous agitation la structure désirée se forme par auto assemblage. Après précipitation et cristallisation, les étapes de filtration et d'échange doivent être réalisées avec soin, car les MOF, en raison de leur porosité et de leur surface spécifique très élevées, peuvent retenir une quantité importante de solvant et d'autres impuretés (jusqu'à 150% de leur poids). Après filtration, intervient l'opération de purification qui doit être effectuée dans des conditions douces de pression et température en plusieurs cycles avant d'activer le matériau à une température supérieure [36].

### II.9.4. Applications des MOFs

Les MOFs de par leur nature hybride, cristalline, leur grande diversité chimique et structurale et leur porosité contrôlée ont suscité un grand intérêt pour un large éventail d'applications dans des domaines liés à l'environnement, l'énergie ou la santé. Les MOFs ont été explorées sous différents degrés de maturité avec historiquement l'étude des propriétés de stockage ou de séparation des gaz, puis un élargissement progressif vers la catalyse, la biomédecine, la détection et la capture des composés organiques volatiles ou le transfert de chaleur, entre autres [36].

## II.10. Conclusion

L'adsorption par les MOFs (Matériaux Organiques Poreux) est un domaine de recherche en plein essor qui présente un potentiel énorme pour diverses applications. Les MOFs offrent une structure cristalline poreuse avec une surface spécifique élevée, ce qui les rend extrêmement efficaces pour l'adsorption des substances chimiques.

## Références bibliographiques

- [1] BARKA Noureddine, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse doctorat en science. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc, 2008, 18p.
- [2] S. Lian-Ming SUN, M. Francis. Adsorption- aspects théoriques, procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines, techniques de l'ingénieur, (J 2730), 2003.
- [3] K.E. Noll, V. Gounaris, W.S. Hou. Adsorption technology for air and water pollution control, Lewis, Chelsea, USA, 1992, p 1-22.
- [4] MARZOUGUI Zied, Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption, Thèse de doctorat en chimie, Université de Sfax. 2016, 29p.
- [5] BOULAAJOUL Soumia, Etude cinétique de l'adsorption statique du 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC60), Mémoire de Master, Université Kasdi Merbeh, Ouargla, 2013.4p.
- [6] BOUSSAID Mejda, Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires, Mémoire de Master, Université Mohamed khider –Biskra, 2020, 7,8p.
- [7] CHAOUCH Noura, Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées, Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2014, 31p.
- [8] BENTAHAR Yassine, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Tetouan, 2016, 42, 43p.
- [9] ERRAIS Emna, Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2011, 60p.
- [10] Jankowska H., Swiatkowski A, and Choma J. (1991). «Active Carbon». Military Technical Academy, Warsaw; Poland.
- [11] Carrasco-Marin F., Mueden A., Centeno T. A., Stoeckli F., Moreno- Castilla C. J.( 1997). J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93.
- [12] Stoeckli H.F., Currit L., Laederach A. and Centeno. (1994). Water Adsorption in Carbons described by the Dubinin-Astakhov and Dubinin-Serpinsk Equations J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90.
- [13] I. Langmuir. Modelisation of adsorption, Physical Review, 6 (1915) 79-80.
- [14] H. Freundlich. Adsorption in Solutions, Journal of Physical Chemistry, 57 (1906), 384-410.
- [15] OUAKOUEK Abdelkader, Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2017, 46p.
- [16] S.A. Khan, R. Rehman, M.A. Khan. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite, Waste Management, 15 (1995) 271–282.

- [17] Ho, Y.S, McKay G. Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. *Adsorption Science and Technology*, 16 (1998) 943–55.
- [18] Nasrin Abdollahi, Gholamreza Moussavi, Stefanos Giannakis b. A review of heavy metals' removal from aqueous matrices by Metal-Organic Frameworks (MOFs): State-of-the art and recent advances. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (2022) 107394.
- [19] Beitrag zur Konstitution Anorganischer Verbindungen. Werner, A., *Polymer, Science*, 1893, vol. 3, no. 1, p. 267-330.
- [20] Functional porous coordination polymers. Kitagawa, S., Kitaura, R., et Noro, S.I., *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, vol. 43, no. 18, p. 2334-2375.
- [21] Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic-framework. Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., et Yaghi, O. M., *Nature*, 1999, vol.402, p.276-279.
- [22] Yaghi, O. M., O'keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., et Kim, J., Reticular synthesis and the design of new materials *Nature*, 2003, vol. 423, p. 705-714.
- [23] Eddaoudi, M., Moler, D. B., Li, H., Chen, B., Reineke, T. M., O'keeffe, M., et Yaghi, O. M., *Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks*, *Accounts of Chemical Research*, 2001, vol. 34, p. 319-330.
- [24] Zhou, H. C., Long, J. R., et Yaghi, O. M., *Introduction to metal–organic frameworks*. *Chemical reviews*, 2012, vol. 112, no 2, p. 673-674.
- [25] Wu, H., Zhou, W., et Yildirim, T., High-capacity methane storage in metal– organic frameworks M<sub>2</sub>(dhtp): the important role of open metal sites. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, vol. 131, no 13, p. 4995-500.
- [26] Valenzano, L., Civalleri, B., et Perger, W. F., *Ab-Initio Fully Periodic Characterization of MOF-74-M (M= Mg, Mn, Ni, Zn): Structures and Enthalpies of Adsorption*. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 2011, vol. 1366.
- [27] Maark, T. A., et Pal, S., A model study of effect of M= Li {sup+}, Na {sup+}, Be {sup 2+}, Mg {sup 2+}, and Al {sup 3+} ion decoration on hydrogen adsorption of metal-organic framework -5. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no. 23, p. 12846-12857.
- [28] Lv, Y. K., Zhan, C. H., et Feng, Y. L., A chiral manganese–potassium heterometallic MOF with an unusual (3, 7)-connected network. *CrystEngComm*, 2010, vol. 12, no 10, p. 3052-3056.

- [29] Yang, L. M., Vajeeston, P., Ravindran, P., Fjellvåg, H., et Tilst, M., Revisiting isorecticular MOFs of alkaline earth metals: a comprehensive study on Phase stability, electronic structure, chemical bonding, and optical properties of A-IRMOF-1 (A= Be, Mg, Ca, Sr, Ba). *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011, vol. 13, no. 21, p. 10191-10203.
- [30] Platero-Prats, A. E., Iglesias, M., Snejko, N., Monge, A., et Gutiérrez-Puebla, E., From Coordinatively Weak Ability of Constituents to Very stable Alkaline-Earth Sulfonate Metal-Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design*, 2011, vol. 11, no. 5, p. 1750-1758.
- [31] Serre, C., et Férey, G., Hydrothermal synthesis, thermal behaviour and structure determination from powder data of a porous three-dimensional europium trimesate:  $\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_6[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  or MIL-63. *Materials Chemistry*, 2002, vol. 12, p. 3053-3057.
- [32] Reineke, T. M., Eddaoudi, M., O'keeffe, M., et Yaghi, O. M., A microporous lanthanide-organic framework. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, vol. 38, no. 17, p. 2590-2594.
- [33] TALMOUDI Hanen, Elaboration et caractérisation de nanofibres obtenues par l'électrofilage de mélanges polymère/nano-objet, Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace et Université de Monastir, 2018, 32,33p.
- [34] RAVON Ugo. The development of new materials such MOFs for CO<sub>2</sub> capture and alkylation of aromatic compounds. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard -Lyon I, 2010, 25p.
- [35] HAMMADI Amina, BENALLAL Khalida, Synthèse et Caractérisation de MOFs dérivés de Zr (IV)/Ti (IV) fumarate, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2017, 11p.
- [36] TONI Marta, Simulation moléculaire de l'interaction de molécules polaires avec des matériaux de la famille des MOFs, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2012, 17, 18p.

# **Partie Expérimentale**

# **Chapitre III :**

## **Matériels et méthodes**

### III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse solvothermale des MOF à base de fer et à base de nickel. Au cours de ce chapitre, nous présenterons aussi la procédure expérimentale suivie pour évaluer les performances des matériaux préparés.

### III.2. Synthèse solvothermale du Ni-MOF et du Fe-MOF

#### III.2.1. Synthèse du Ni-MOF

Le Ni-MOF a été préparé selon l'équipe de Yang and Bai [1]. On dissout 1,663 g de TPA (Acide téréphtalique) et 2,91 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans un mélange de 35 ml de DMF (N,N-diméthylformamide), 2,5 ml d'éthanol et 2,5 ml d'eau déminéralisée et on laisse le mélange en agitation pendant 2h. Après on place la solution obtenue dans une étuve à une température de 100 °C pendant 24 h. Après refroidissement, le matériau obtenu par filtration de la solution restante est lavé plusieurs fois à l'éthanol et le (DMF), puis il est séché dans l'étuve pendant 24h à 100 °C. Le matériau obtenu est nommé (Ni-MOF).

#### III.2.2. Synthèse du Fe-MOF

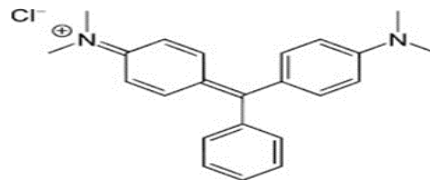
Pour synthétiser le Fe-MOF on dissout (1.025 mg) de (TPA) dans 60 ml de (DMF), après on ajoute à cette solution 1g de ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et on maintient la solution en agitation pendant 5min. Ensuite on ajoute 30 ml d'éthanol et on laisse le mélange en agitation pendant 2h à la température ambiante. Après on place la solution obtenue dans une étuve à une température de 100°C pendant environ 24 h. Le matériau obtenu par filtration de la solution restante est lavé plusieurs fois à l'éthanol et le (DMF), puis il est séché dans l'étuve pendant 24h à 80°C. Le matériau obtenu est nommé (Fe-MOF) [1].

### III.3. Méthodologie d'analyse du colorant étudié

#### III.3.1. Généralités sur le vert de malachite (VM)

Le colorant utilisé dans cette étude est le vert de malachite (VM) également connu sous le nom de vert d'aniline ou vert de diamant B. C'est un produit chimique principalement utilisé pour ses propriétés de coloration bleu-vert. Il est utilisé intensivement dans les industries du papier et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton [2]. Le tableau (III.1) résume quelques propriétés physicochimiques du colorant Vert de malachite [2].

**Tableau III.1.** Quelques propriétés physicochimiques du colorant vert de malachite [2].

<b>Structure</b>	
<b>Apparence</b>	Cristaux vert foncé
<b>Formule brute</b>	C <sub>52</sub> H <sub>54</sub> O <sub>4</sub> N <sub>12</sub>
<b>Masse molaire (g /mol)</b>	927,02
<b>Couleur</b>	Bleu-vert
<b>Solubilité</b>	110 g/l H <sub>2</sub> O (24 °C forme oxalate)

### III.3.2. Préparation des solutions du vert de malachite

Pour préparer une solution mère étalon du vert de malachite à 100 mg/l, on dissout 0,1g du vert de malachite dans 1000 ml d'eau distillée. Les solutions filles étalons du vert de malachite sont obtenues par dilution de la solution mère avec différents volumes d'eau distillée.

### III.3.3. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technologie relativement nouvelle qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet entre autres l'identification d'espèces chimiques et la détermination de la concentration d'un soluté dans une solution par l'interaction des électrons des molécules de soluté (appelés chromophores) avec la lumière.

Lors de son passage dans la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution et une autre partie est transmise. La loi qui peut relier l'intensité d'absorption à la concentration est la loi de Beer-Lambert.

$$A = \log (I_0/ I) = k. C. l \quad \text{(III.1)}$$

Avec :

A : absorbance ;

I : intensité du faisceau émergent (A) ;

I<sub>0</sub>: intensité du faisceau incident (A) ;

k: coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (l.cm<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>) ;

C : concentration massique de composé dosé (g/l) ;

l: épaisseur de la cuve (cm).

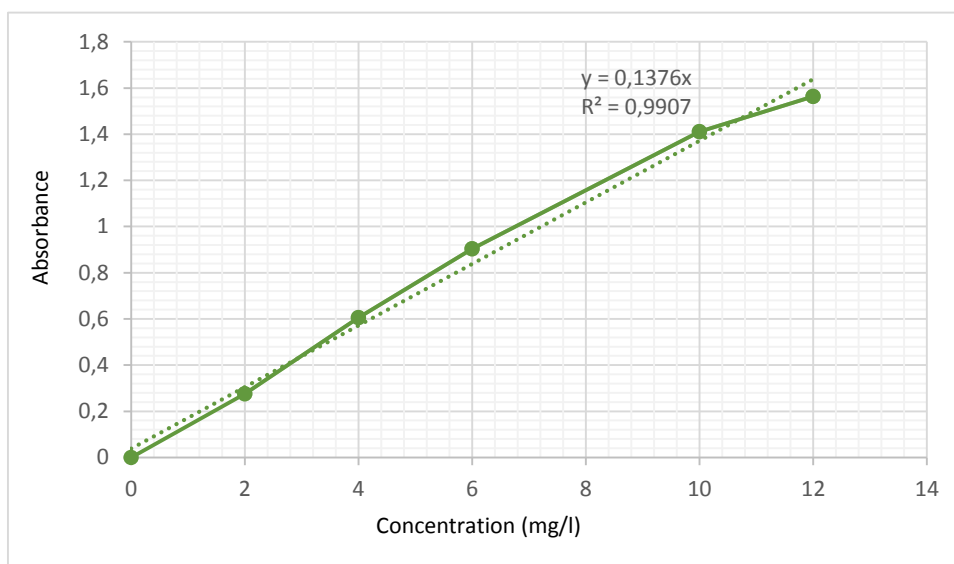
### III.3.4. Courbe d'étalonnage du vert de malachite (VM)

Une série d'échantillons a été préparé pour l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes : 2, 4, 6, 10, 12 mg/l. successivement.

L'analyse par l'absorption UV-visible avec une  $\lambda_{\max} = 619 \text{ nm}$ , a donné les résultats suivant :

Concentration (mg/l)	Absorbance
2	2.750
4	0.606
6	0.903
10	1.411
12	1.564

La variation de l'absorbance en fonction des concentrations est représentés dans la figure III.1.



**Figure III.1.** Courbe d'étalonnage du (VM).

### III.4. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption

A l'aide du montage expérimental présenté dans la figure (III.2), les tests d'adsorption du vert de malachite ont été réalisés sur différents précurseurs préparés. Le montage se compose d'un bécher d'une capacité de 250 ml et d'un agitateur magnétique.

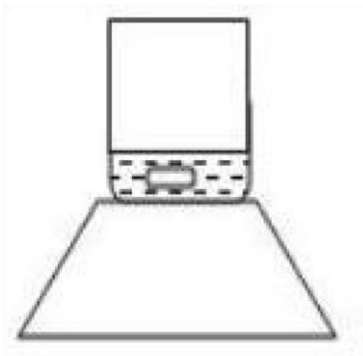


Figure III.2. Dispositif expérimental utilisé.

### III.5. Essais d'adsorption

#### III.5.1. Evaluation des performances des différents matériaux élaborés

Les performances des différents MOFs élaborés sont évaluées grâce au phénomène d'adsorption et la contribution de ce phénomène à l'élimination du vert de malachite.

L'étude du mécanisme d'élimination du (VM) consiste à effectuer des tests de cinétique d'adsorption. L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption et la capacité d'adsorption des matériaux utilisés en fonction des conditions opératoires. Dans ce travail nous avons procédé à la synthèse de deux MOFs différents.

Dans le dispositif expérimental représenté par la figure (III.2), pour chaque essai on met en contact 0.1 g de chaque adsorbant (Fe-MOF) et (Ni-MOF) avec 100 ml de solution à 10 mg/l du vert de malachite (VM) à pH 6. Le mélange est agité à une vitesse de 300 tr/min. La réaction se déroule à la température ambiante (25 °C). Des prélèvements en fonction du temps sont effectués jusqu'à l'obtention d'une concentration constante en (VM), puis analysés par spectrométrie d'absorption moléculaire.

#### III.5.2. Paramètres affectant l'adsorption du (VM) sur le Ni-MOF

Pour améliorer le pouvoir adsorbant du Ni-MOF vis-à-vis du colorant de vert de malachite, nous avons opté pour l'optimisation du pH.

##### III.5.2.1. Effet du pH initial de la solution du vert de malachite

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant ainsi que les structures moléculaires des adsorbats, ce qui rend l'étude de l'effet de ce facteur sur la capacité de rétention indispensable. Pour cela, nous avons étudié l'effet du pH initial sur l'adsorption du vert de malachite par (Ni-MOF).

Pour cela nous avons mélangé 100 ml d'une solution du (VM), de concentration initiale 10 mg/l

avec 0.1 g d'adsorbant (Ni-MOF) et ce pour un domaine de pH variant de 2 à 10, tout en maintenant la température constante à 25 °C. Le pH de la solution est ajusté par ajout de HCl (0.1 M) ou de NaOH (0.1 M). Au temps d'équilibre, des prélèvements sont effectués puis analysés.

### III.5.3. Tracé des isothermes d'adsorption

Dans le même dispositif expérimental précédemment décrit, une quantité de 0,1 g du Ni-MOF préparé est placée dans un bêcher, ensuite une solution de 100 ml contenant l'élément à doser est ajoutée. La concentration de l'élément en question (VM) est comprise entre 10 et 70 mg/l. Le mélange est agité à une vitesse de 300 tr/min et la réaction se déroule à la température ambiante (25 °C) et à pH 6.

Lorsque l'équilibre est atteint (le temps d'équilibre d'adsorption a été déterminé lors de l'étude préliminaire), des prélèvements sont effectués pour mesurer la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ) dans (VM). Cette analyse permet de doser la concentration à l'équilibre ce qui permet d'évaluer la quantité de l'adsorbant retenue par l'adsorbant. La quantité adsorbée sur l'adsorbant est donnée par la relation (II.1).

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée ( $x/m$ ) en fonction de la concentration ( $C_e$ ) de la solution en (VM) à l'équilibre :  $x/m = f(C_e)$ .

### III.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les équations linéaires de Freundlich et de Langmuir, présentés dans le chapitre II, ont été utilisées pour modéliser les résultats expérimentaux concernant l'adsorption du colorant (VM) sur Ni-MOF.

### III.7. Etude cinétique de l'adsorption du (VM) sur le Ni-MOF

Deux modèles cinétiques ont été utilisés pour étudier la cinétique de transfert de masse de (VM) à la surface des MOF. L'accord entre les données expérimentales et le modèle prédictif est basé sur la valeur du coefficient de corrélation ( $R^2$ ). Plus la valeur de  $R^2$  est proche de 1, plus le modèle décrit avec précision la cinétique d'adsorption de (VM) sur MOF.

Dans le dispositif expérimental représenté sur la figure III-2, 0,1 g d'adsorbant MOF est mis en contact avec 100 ml de solution (VM) à 10 mg/l. La température est fixée à 25°C. Des échantillons sont prélevés à différents intervalles de temps. Il est ensuite analysé par spectroscopie d'absorption moléculaire.

### III.8. Conclusion

Les résultats et leurs interprétations seront traités et discutés dans le chapitre suivant.

**Références bibliographiques**

[1] Yang, M., Bai, Q., 2019. Flower-like hierarchical Ni-Zn MOF microspheres: efficient adsorbents for dye removal. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 582, 123795.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123795>

[2] SAIDI Berrezoug, ASLA Hanane, Contribution à l'élimination d'un colorant Vert Malachite par une argile intercalée au chrome, Mémoire de Master en Chimie, Université de Saida, 2019, 37p.

# **Chapitre IV :**

## **Résultats et discussions**

## IV.1. Introduction

Pour évaluer l'efficacité des MOFs préparés, nous étudions l'adsorption du colorant vert de malachite sur ces matériaux. Nous avons également étudié l'effet du paramètre opératoire (pH) sur l'adsorption de (VM). Une modélisation des résultats d'adsorption est présentée afin de définir le modèle le plus adapté à cette réaction en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich. Nous présentons ainsi les paramètres optimaux de la cinétique d'adsorption (pseudo premier ordre, pseudo second ordre).

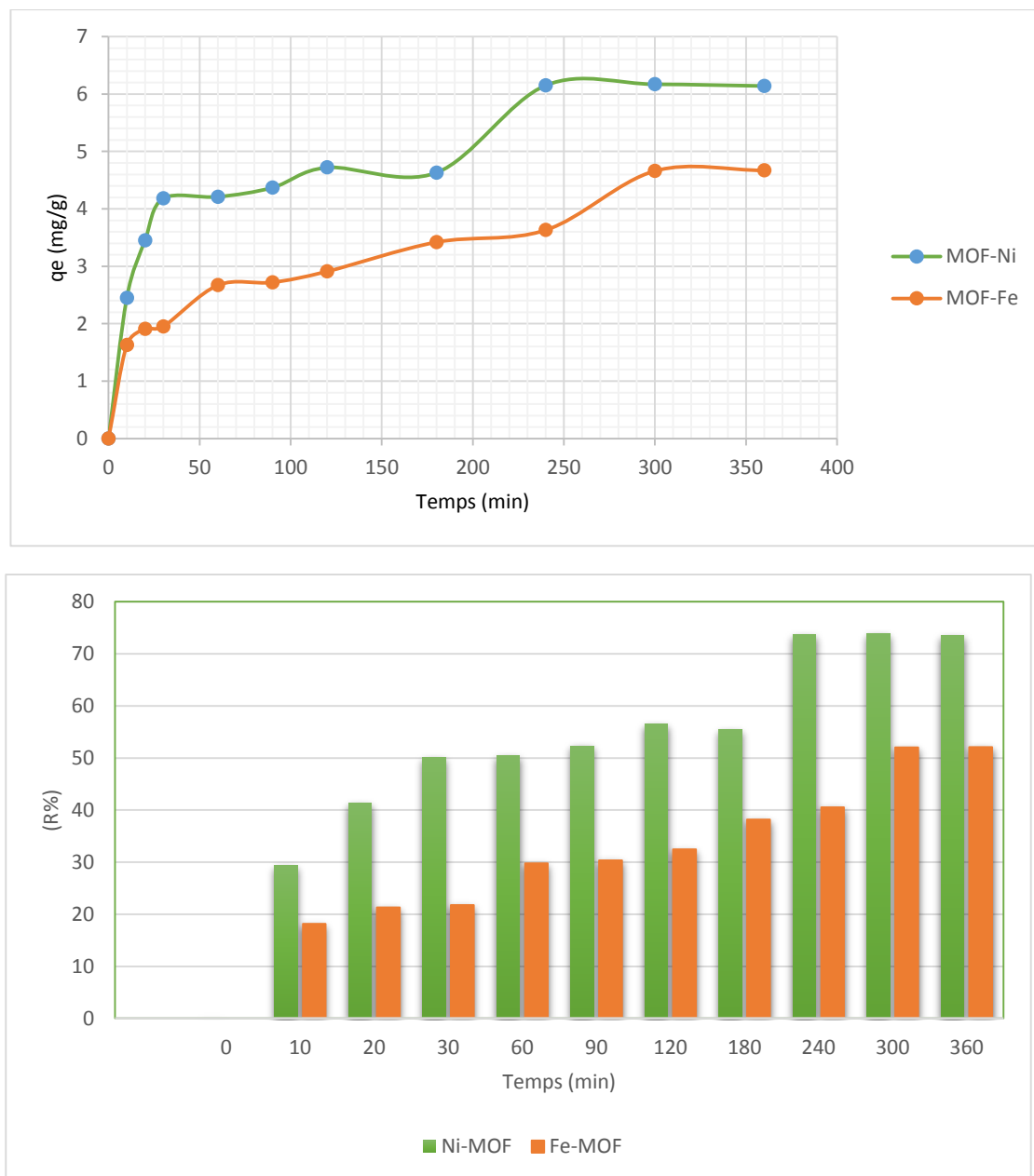
## IV.2. Essais d'adsorption

### IV.2.1. Evaluation des performances des différents matériaux élaborés

La figure (IV.1) et le tableau (IV.1) ci-dessous montrent la variation de la concentration de vert de malachite en fonction du temps pour les deux MOFs préparés.

**Tableau IV.1.** Variation de la concentration de la solution en VM en fonction du temps (adsorption sur le Ni-MOF et le Fe-MOF).

t (min)	Ni-MOF			Fe-MOF		
	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	R(%)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	R(%)
0	8.35	0	0	8.96	0	0
10	5.9	2.45	29.341	7,33	1.63	18.191
20	4.9	3.45	41.3173	7.05	1.91	21.316
30	4.17	4.18	50.059	7.01	1.95	21.763
60	4.14	4.21	50.419	6.29	2.67	29.799
90	3.98	4.37	52.335	6.24	2.72	30.357
120	3.68	4.72	56.526	6.05	2.91	32.477
180	3.72	4.63	55.449	5.54	3.42	38.169
240	2.2	6.15	73.652	5.33	3.63	40.513
300	2.18	6.17	73.892	4.3	4.66	52.008
360	2.21	6.14	73.523	4.29	4.67	52.120



**Figure IV.1.** Variation de la concentration de la solution en (VM) en fonction du temps sur les MOFs préparés (Fe-MOF, Ni-MOF).

D'après les courbes cinétiques obtenues pour l'élimination de (VM) des solutions aqueuses sur Fe-MOF et Ni-MOF représentées sur la figure (IV.1), on observe qu'environ 73.652 % de (VM) ont été éliminés par Ni-MOF en 240 min, mais en même temps seulement 52.008 % de (VM) ont été éliminés par Fe-MOF. L'équilibre d'adsorption est atteint après 240 min, et 300 min pour Ni-MOF et Fe-MOF respectivement. Il apparaît également que le Ni-MOF préparé présente une meilleure capacité d'adsorption vis-à-vis du (VM) par rapport au Fe-MOF, cela confirme que le Ni-MOF possède une porosité et une surface spécifique élevée par rapport au Fe-MOF. Les capacités d'adsorption maximales du Ni-MOF et du

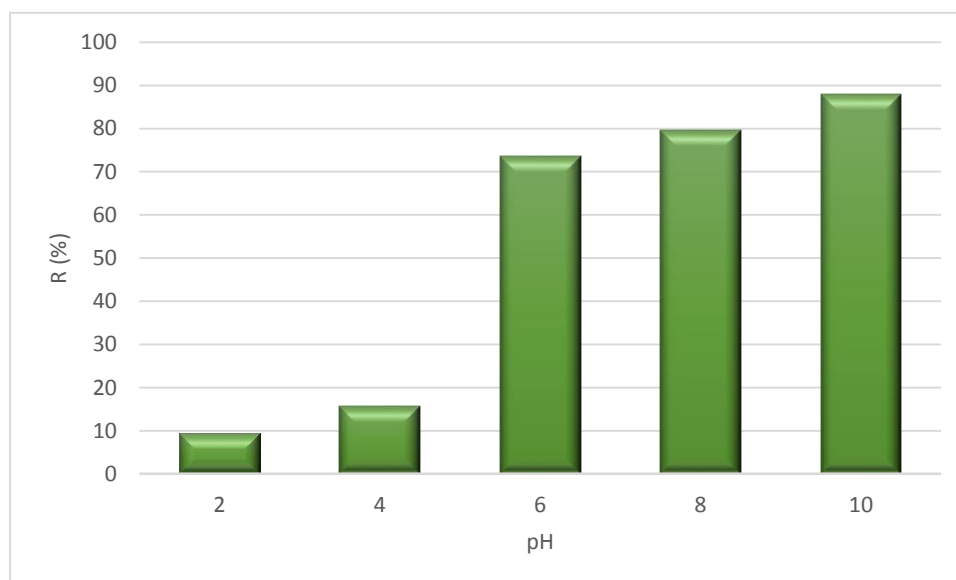
Fe-MOF sont 6.15 et 4.66 mg/g respectivement.

#### IV.2.2. Effet du pH initial de la solution du vert de malachite

Le tableau (IV.2) et la figure (IV.2) ci-dessous présentent les résultats de la variation du rendement d'élimination du (VM) en fonction du pH.

**Tableau IV.2.** Variation du rendement d'élimination du (VM) en fonction du pH.

pH	C <sub>0</sub>	C <sub>e</sub>	R (%)
2	9.18	8.32	9.368
4	9.46	7.99	15.539
6	8.35	2.2	73.652
8	9.03	1.84	79.623
10	9.36	1.13	87.927



**Figure IV.2.** Effet du pH sur l'adsorption du (VM) sur le Ni-MOF.

La figure (IV.2) montre une quantité d'adsorption négligeable de (VM) de 9,368 % et de 15,539 % à pH=2 et pH=4 respectivement . Pour la gamme de pH=6-10 on remarque une augmentation de la quantité adsorbée pour atteindre une valeur maximale de 87.927 %. Cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions ( $H^+$ ) ce qui réduit l'interaction des ions du (VM) polluant cationique avec les sites de l'adsorbant et empêche la formation de liaisons entre le (VM) et le site actif, en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions ( $H^+$ ) et le colorant cationique pour les sites d'adsorption. En revanche, lorsque le pH du système augmente, le nombre des sites chargés négativement ( $OH^-$ ) augmente contrairement à celui des sites

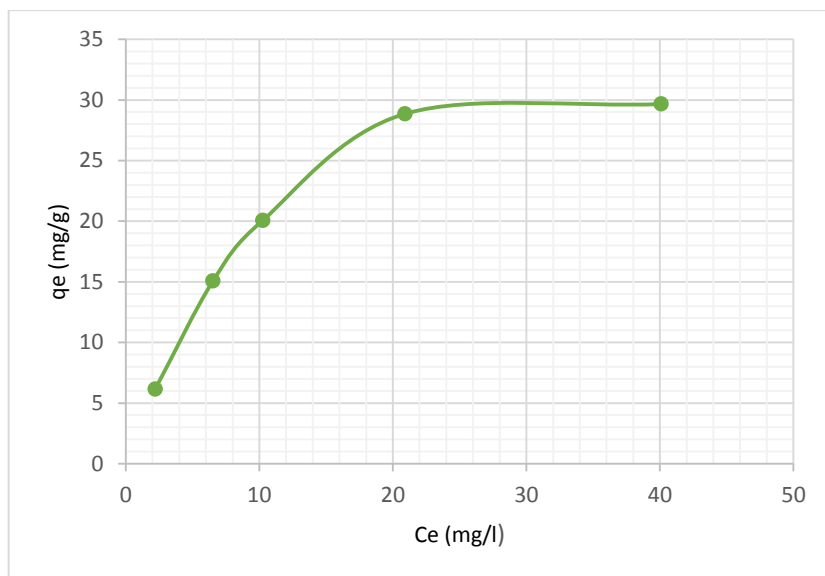
chargés positivement qui diminue donc la charge négative des sites de l'adsorbant favorise l'adsorption des cations de colorant cationique.

### IV.2.3. Tracé des isothermes d'adsorption

Le tableau (IV.3) regroupe les résultats d'adsorption obtenus et l'isotherme obtenue est représentée par la figure (IV.3).

**Tableau IV.3.** Variation de la capacité d'adsorption du Ni-MOF en fonction de la concentration à l'équilibre du (VM).

<b>C<sub>0</sub> (mg/l)</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/l)</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>
8.35	2.20	6.15
21.60	6.53	15.07
30.33	10.26	20.07
49.78	20.92	28.86
69.76	40.10	29.66

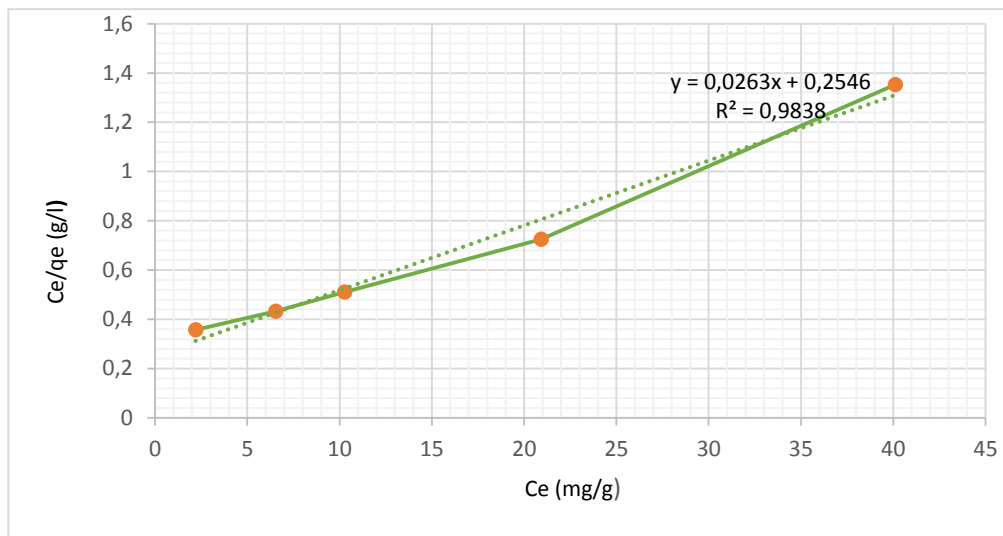


**Figure IV.3.** Isothermes d'adsorption du (VM) sur Ni-MOF.

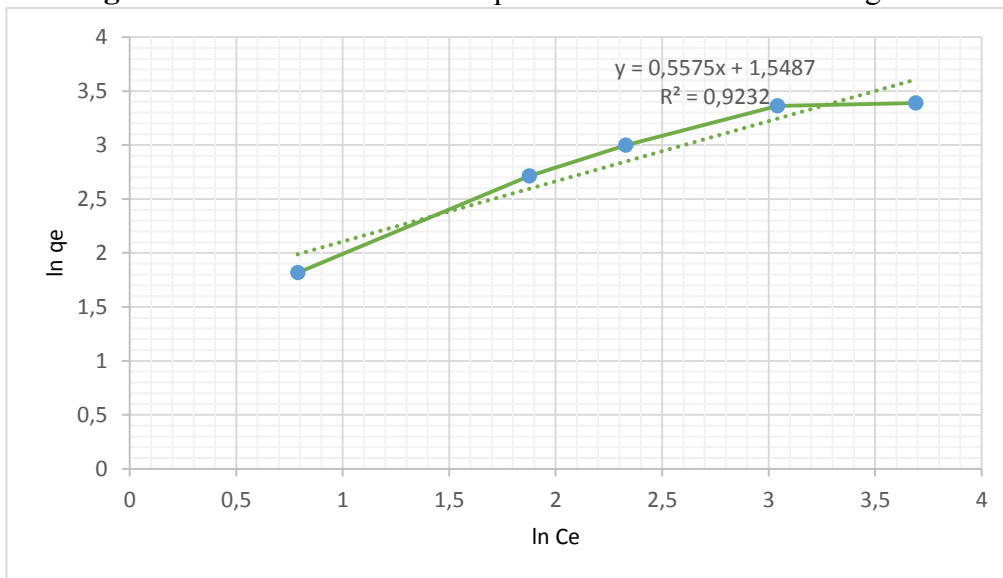
Les résultats du tableau ci-dessus montrent que la capacité d'adsorption obtenue pour le vert de malachite est importante, donc le Ni-MOF préparé possède un pouvoir adsorbant vis-à-vis de ce colorant. L'isotherme est de type I. La capacité maximale d'adsorption du matériau Ni-MOF vis-à-vis du (VM), déterminée sur le palier de l'isotherme est de 29.66 mg/g.

### IV.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les figures (IV.4) et (IV.5) présentent les isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et Freundlich.



**Figure IV.4.** Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.



**Figure IV.5.** Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

Les constantes cinétiques et les coefficients de corrélations déduits de ces isothermes sont représentés dans le tableau (IV.4).

**Tableau IV.4.** Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du (VM) sur Ni-MOF.

Modèle d'isotherme de Langmuir			Modèle d'isotherme de Freundlich		
qm (mg/g)	KL (l/mg)	R	KF (mg/g)	n	R
38.022	0.103	0.991	4.705	1.793	0.961

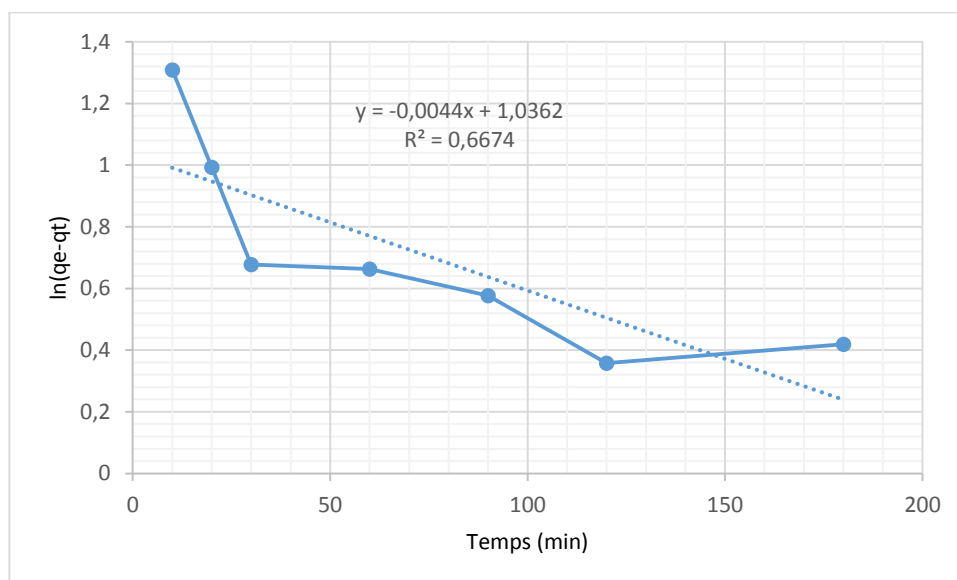
D'après les résultats du tableau précédent, nous pouvons voir que la valeur du coefficient de corrélation (R) est plus élevée pour l'isotherme de Langmuir, cela signifie que l'équation d'isotherme de Langmuir représente mieux le processus d'adsorption du (VM) sur le Ni-MOF. La valeur de n dans le modèle de Freundlich est supérieure à 1 ( $n > 1$ ), ce qui indique la grande intensité d'adsorption du (VM) sur le Ni-MOF.

#### IV.4. Etude cinétique de l'adsorption du (VM) sur le Ni-MOF

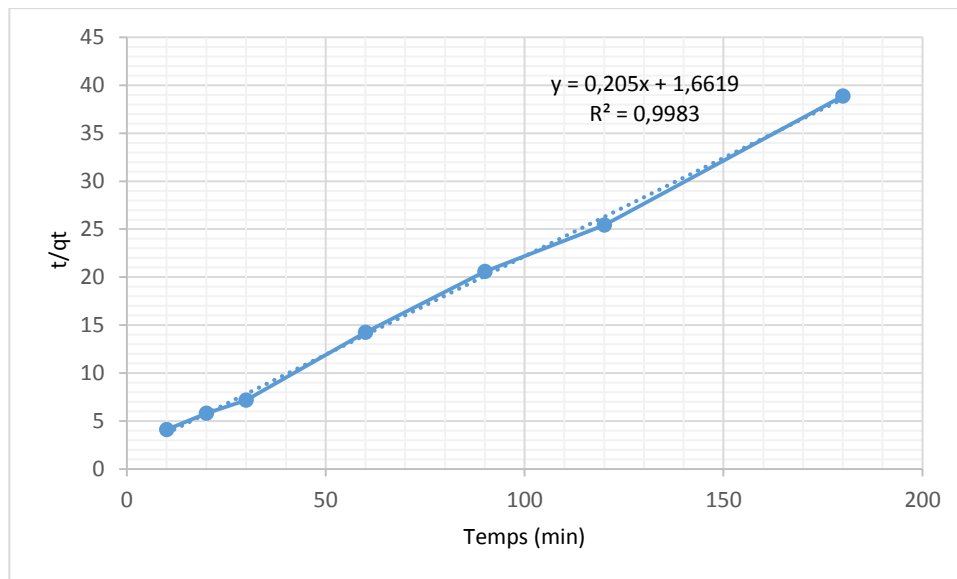
Les résultats de l'application des deux modèles cinétiques sont présentés dans les figures (IV.6), (IV.7), et les constantes cinétiques déduites de ces derniers sont regroupés dans le tableau (IV.5)

**Tableau IV.5.** Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétiques étudiés.

Adsorbant	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	k1 (1/min)	qe calc (mg/g)	R <sup>2</sup>	k2 (g/mg min)	qe calc (mg/g)	R <sup>2</sup>
Ni-MOF	0.0044	2.818	0.6674	0.123	2.208	0.9983



**Figure IV.6.** Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du (VM) sur Ni-MOF.



**Figure IV.7.** Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre pour l'adsorption du (VM) sur Ni-MOF.

Le tableau (IV.5) montre que la valeur du coefficient de corrélation pour le pseudo-deuxième ordre est supérieure à celle du pseudo-premier ordre. Ceci indique que le modèle d'adsorption de pseudo-deuxième ordre est plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du (VM) sur Ni-MOF.

## IV.5. Conclusion

D'après l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre, on peut conclure que :

La comparaison de la capacité d'adsorption et de la cinétique d'adsorption du Ni-MOF et du Fe-MOF, montre que le temps d'équilibre d'adsorption est atteint après 240 min seulement pour Ni-MOF, et au bout de 300 min pour Fe-MOF, avec des quantités adsorbées maximum de 6.15 et 4.66 mg/g respectivement.

D'après les résultats de l'effet du pH, on peut conclure que à un pH égale à 10 suffi à réduire la concentration initiale en colorant avec un taux considérable de l'ordre de 87,927 % à un temps d'équilibre égale 240 min.

L'isotherme d'adsorption obtenue lors de l'adsorption du colorant étudié sur Ni-MOF correspond à une isotherme de type I. La capacité d'adsorption maximale de Ni-MOF vis-à-vis du (VM) déterminée sur le palier de l'isotherme est de 29.66 mg/g.

Ces résultats montrent également une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Langmuir à température ambiante, ce qui induit que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour caractériser l'adsorption du (VM) sur le Ni-MOF.

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle de pseudo- deuxième ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du (VM) sur Ni-MOF.

# **Conclusion générale**

## **Conclusion générale**

Ce travail de recherche a pour objectif, la préparation des nouveaux adsorbants MOFs à base de fer et à base de nickel, en utilisant la méthode solvothermale, et leurs applications dans la purification de l'eau contaminée par les colorants plus précisément le vert de malachite.

Les expériences ont montré que le Ni-MOF présente une cinétique d'adsorption plus rapide, une capacité d'adsorption vis-à-vis du (VM) élevé par rapport au Fe-MOF. En effet, environ 73.652 % de (VM) ont été éliminés par Ni-MOF, alors que seulement 52.008 % de (VM) ont été éliminés par Fe-MOF. Le temps d'équilibre d'adsorption du (VM) est atteint après 240 min et au bout de 300 min pour Ni-MOF et le Fe-MOF respectivement.

Au cours du processus d'adsorption du vert malachite sur le Ni-MOF préparé, le pH du milieu s'est avéré être un facteur clé pour le processus d'adsorption du (VM). Le pourcentage d'élimination de ce colorant atteint son optimum à pH égale 10.

La capacité d'adsorption maximale (29.66 mg/g), de (Ni-MOF), a été obtenue pour une concentration initiale en (VM) égale à 69.76 mg/l.

Les essais d'adsorption du (VM) sont en bon accord avec le modèle de Langmuir. D'autre part, la cinétique d'adsorption suit convenablement le modèle du pseudo-deuxième ordre.

Nous pouvons conclure que le Ni-MOF possède une capacité d'adsorption supérieure et un taux d'élimination plus élevé par rapport au Fe-MOF sur le colorant.