

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

# Master

Filière : Génie de procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

## **Adsorption des polluants organiques avec un nouveau adsorbant**

Soutenu le 24/06/2023

**Réalisé par :** Beniarbah Radia

Boutellala Hiam

Bouebia Rahma

**Encadré Par:**

Dr. Boudaoud Naila

Année Universitaire 2022- 2023

### Résumé

L'objectif de cette étude est d'utiliser des matériaux adsorbants à base de polymère de coordination poreux synthétisé aussi décrit dans la littérature par MOFs (Metal Organic Frameworks). Qui sont Mill53 et Mill101, pour s'adsorber le méthyl orange (MO) de la solution, et après avoir comparé les résultats obtenus, l'adsorbant Cr-Mill 53 a prouvé son efficacité à adsorber les particules de méthyl orange l'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en mode statique tels que le pH et la masse. Les résultats ont montré que la rétention de méthyle orange atteint l'équilibre après 120 min seulement pour Cr-Mill 53, avec des pourcentages d'élimination de MO de 90,23 %. Le phénomène d'adsorption de méthyle orange sur le Cr-Mill 53 obéi au modèle de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de 12.71 mg/g, alors que la cinétique d'adsorption est de type pseudo-première ordre.

**Mots clés :** MOFs, adsorption, méthyle orange.

### Abstract

The aim objective of this study is to use porous coordination polymer-based adsorbents, also known as Metal Organic Frameworks (MOFs), specifically Mill53 and Mill101, to adsorb methyl orange (MO) from a solution. After comparing the obtained results, the Cr-Mill 53 adsorbent has proven to be efficient in adsorbing methyl orange particles. The effect of several experimental parameters, such as pH and mass, was studied using a static adsorption technique. The results showed that the retention of methyl orange reached equilibrium after only 120 minutes for Cr-Mill 53, with a removal percentage of 90.23%. The adsorption of methyl orange on Cr-Mill 53 followed the Langmuir model, with a maximum adsorption capacity of 12.71 mg/g, while the adsorption kinetics followed pseudo-first-order behavior.

**Keywords :** MOFs, adsorption, methyl orange.

هدف هذه الدراسة هو استخدام مواد امتزازية قائمة على البوليمر من الإطارات العضوية المعدنية (MOFs) ، والتي يتم تصنيعها بواسطة المواد Mill53 و Mill101 ، لامتصاص الأورانج الميثيلي (MO) من المحلول. وبعد مقارنة النتائج المتحصل عليها، أثبتت المادة الممتازة Cr-Mill 53 فعاليتها في امتصاص جزيئات الأورانج الميثيلي. تمت دراسة تأثير بعض العوامل التجريبية باستخدام تقنية الامتزاز في وضع ساكن مثل درجة الحموضة (ph) والكتلة. أظهرت النتائج أن الاحتفاظ بالأورانج الميثيلي يصل إلى التوازن بعد 120 دقيقة فقط للمادة Cr-Mill 53 ، مع نسبة إزالة لل MO تبلغ 90.23%. تخضع ظاهرة امتزاز الأورانج الميثيلي على سطح المادة Cr-Mill 53 لنموذج لانجموير مع سعة امتزازية قصوى تبلغ 12.71 ملغ/ج، في حين أن حركية الامتزاز تكون من الدرجة الأولى.

**الكلمات المفتاحية :** اطارات معدنية عضوية , امتزاز , اورانج ميثيلي.

# Remerciement

Tout d'abord, nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Nos remerciements spéciaux vont au Dr Boudaoud Naila notre encadrante pour sa gentillesse, pour ces conseils et de nous avoir guidé pas à pas tout au long la production de cette mémoire.

Nous remercions vivement les membres du jury qui nous ont fait le grand honneur pour la lecture de ce mémoire et aussi avoir accepté de juger notre travail.

Nous n'oublions pas dans notre remerciement tout le personnel du Laboratoire de l'université de Skikda (Enseignants, Chercheurs, Techniciens, Secrétaires) que nous avons côtoyé et qui nous ont facilité notre intégration au sein du groupe.

Enfin, nous exprimons notre plus profonde gratitude à tous ceux qui nous ont soutenus et encouragés jusqu'au bout du chemin

# DÉDICACES

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme qui m'a vraiment aimé, qui m'a appris l'importance du travail et le sens de la liberté, qui m'a tout donné et ma dirigé vers la gloire. mon chère père  
Aissa.

A la plus belle femme que j'ai connue, qui m'a donné la vie, l'amour et m'a saupoudré d'espoir, qui a souffert sans me laisser souffrir. mon adorable mère  
du monde Warda.

Ce travail est le fruit de vos longs sacrifices, de vos prières et de vos bénédictions invisible .puisse dieu, le très haute, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A tous les gens m'aiment, mes frères Wail Iyad Adem, ma famille élargie, mes chers amis.

**Merci pour tous**

**Hiyam**

# DÉDICACES

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ma source de bonheur :*

*Mon père, ma mère et pour leurs amours, leur bonté, leur sacrifice, leurs encouragements perpétuels, leur soutien.*

*Puisse dieu prolonger leur vie dans le bonheur*

*Mes chères sœur Amel Karima Meryem*

*Mes chères frères Hamza Rabah Hicham*

*A tous ma famille*

*Mes amies Lina, Roufaïda, Oumayma, Malak, Rabab, Rayene, Rahma et hiyam*

*A tous ce qui me donne le courage de près comme loin.*

***Radia***

# DÉDICACE

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

***A mes chers parents,***

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, Mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

*Puisse dieu, le très haut, vous accorde santé, bonheur et longue vie.*

***A ma chère sœur*** *Amira ma confidente et a son mari Rachid je vous remercie pour votre soutien*

***A mon cher frère,*** *Amine mon adorable frerot merci pour tout*

***A ma nièce et mon neveu,*** *Farah et Amir, je vous aime*

***A mes chères amies,*** *Maroua, Rayane, feryal, hadjer, Amira, Imene, Radia et Hiyam.*

***A toute ma famille.***

*Rahma*

## Liste des tableaux

N°	Titre	Page
<b>Chapitre I: pollution des eaux par les colorants</b>		
<b>I.1</b>	Principaux groupements chromophores et auxochromes	<b>12</b>
<b>I.2</b>	les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile	<b>15</b>
<b>Chapitre II : Généralités sur le phénomène D'adsorption</b>		
<b>II-1</b>	Etude comparative entre l'adsorption physique et chimique	<b>28</b>
<b>II.2</b>	Principales caractéristiques des adsorbants	<b>38</b>
<b>Chapitre III : Matériels et méthodes</b>		
<b>III.1</b>	Les propriétés des produits utilisés	<b>48</b>
<b>III.2</b>	Caractéristique du méthyle orange	<b>51</b>
<b>III.3</b>	Propriétés physico-chimique du colorant azoïque méthyle orange	<b>52</b>
<b>Chapitre IV : Résultats et discussions</b>		
<b>IV.1</b>	Variation de la concentration de la solution en MO en fonction du temps	<b>62</b>
<b>IV.2</b>	Variation du rendement d'élimination du (MO) en fonction de la masse	<b>64</b>
<b>IV.3</b>	Variation du rendement d'élimination du (MO) en fonction du pH.	<b>66</b>
<b>IV.4</b>	Variation de la capacité d'adsorption du Mill53 en fonction de La concentration à l'équilibre du (MO).	<b>67</b>
<b>IV.5</b>	Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du (MO) sur (Mill53)	<b>69</b>
<b>IV.6</b>	Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétiques étudiés.	<b>70</b>

## Liste des figures

N°	Titre	Page
<b>Chapitre I: pollution des eaux par les colorants</b>		
Figure I.1	Azobenzène	12
Figure I.2	Anthraquinone	13
Figure I.3	Indigo	13
Figure I.4	Xanthène	14
Figure I.5	pigment synthétique	14
Figure I.6	Ortho nitrophenol	15
<b>Chapitre II : Généralités sur le phénomène D'adsorption</b>		
Figure II.1	Processus d'adsorption	27
Figure II.2	Schéma de l'adsorption physique.	28
Figure II.3	Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide	29
Figure II.4	Les quatre types d'isothermes (d'après Giles et al)	33
Figure II.5	Formes d'adsorbants à base de polymères	41
Figure II.6	Forme de MOF	41
<b>Chapitre III : Matériels et méthodes</b>		
Figure III.1	synthèse MIL101 et MIL53 pendant l'agitation	49
Figure III.2	Structure Chimique de méthyle Orange (MO)	50
Figure III.3	Le méthyle orange en poudre	50
Figure III.4	un spectrophotomètre	54
Figure III.5	Les échantillons préparés du (MO)	55
Figure III.6	Courbe d'étalonnage du MO	55
Figure III.7	Dispositif expérimental utilisé	56
Figure III.8	un pH mètre	58
<b>Chapitre IV : Résultats et discussions</b>		
Figure IV.1	L'effet du temps de contact sur l'adsorption du MO sur le Mill 53	63
Figure IV.2	L'effet du temps de contact sur l'adsorption du MO sur le Mill 101	63
Figure IV.3	Variation du pourcentage d'élimination du (MO) en fonction de la masse du Mill-53	65
Figure IV.4	Effet du pH sur l'adsorption du (MO)	66
Figure IV.5	Isothermes d'adsorption du (MO) sur Mill53	67
Figure IV.6	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir	68
Figure IV.7	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich	69
Figure IV.8	Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du (MO) sur Mill53	70
Figure IV.9	Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre pour l'adsorption du (MO) sur Mill53	71

## Liste des abréviations

MOFs: Matériaux organométalliques poreux

MO: méthyle orange

POA: procédés d'oxydation avancée

UV: Ultra-Violet

DTQD: Déchets Toxique en Quantité Dispersée

CAP: Charbon Actif Poudre

CAG: Charbon Actif Grains

# Table des matières

## Table des matières

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

### Partie théorique

#### Chapitre I: pollution des eaux par les colorants

<b>Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>I-1.Définition de la pollution de l'eau.....</b>	<b>5</b>
<b>I-2.Les Sources de la pollution de l'eau.....</b>	<b>6</b>
I-2-1.Source domestique.....	6
I-2-2. Source industrielle.....	6
I-2-3.Source agricole.....	6
I-2-4.Source naturelle.....	7
<b>I-3.Principaux types des polluants .....</b>	<b>7</b>
I-3-1.Polluants organiques.....	7
I-3-2.Polluants inorganiques.....	7
<b>I-4.Effet de la pollution de l'eau.....</b>	<b>8</b>
I-4-1.Conséquences sanitaires.....	8
I-4-2.Conséquences écologiques.....	8
I-4-3.Conséquences économiques.....	9
<b>I-5. Pollution des eaux par les colorants .....</b>	<b>10</b>
<b>I-5-1. Historique des colorants.....</b>	<b>10</b>
<b>I-5-2. Définition et nature des colorants .....</b>	<b>11</b>
I-5-2-1. Définition.....	11
I-5-2-2. Nature des principaux colorants.....	11
<b>I-5-3. Classification des colorants.....</b>	<b>12</b>
I-5-3-1. Classification chimique.....	12
I-5-3-2.Classification tinctoriale .....	15
<b>I-5-4. Application des colorants.....</b>	<b>16</b>
<b>I-5-5. Toxicité des colorants .....</b>	<b>16</b>
I-5-5-1. Toxicité sur la santé humaine.....	17
I-5-5-2. Toxicité des milieux aquatiques .....	17

<b>I-5-6. Procédés d'élimination des colorants .....</b>	<b>17</b>
I-5-6-1. Procédés chimiques.....	18
I-5-6-1-1. Les procédés d'oxydation classique.....	18
I-5-6-1-2. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	19
I-5-6-2. Procédés physicochimiques.....	19
I-5-6-2-1. La coagulation-précipitation.....	19
I-5-6-2-2. Les techniques membranaires.....	20
I-5-6-2-3. L'échange d'ions.....	20
I-5-6-2-4. L'adsorption.....	20
<b>Conclusion.....</b>	<b>21</b>
<b>Références bibliographique.....</b>	<b>22</b>

## **Chapitre II : Généralités sur le phénomène d'adsorption**

<b>Introduction.....</b>	<b>26</b>
<b>II-1. Définition de l'adsorption.....</b>	<b>26</b>
<b>II-2.Principe d'adsorption.....</b>	<b>26</b>
<b>II-3. Type d'adsorption.....</b>	<b>27</b>
II-31. Adsorption physique (physisorption).....	27
II-32.Adsorption chimique (Chimisorption).....	28
<b>II-4. Description du mécanisme d'adsorption.....</b>	<b>29</b>
<b>II-5.Applications de l'adsorption.....</b>	<b>30</b>
<b>II-6.Cinétique d'adsorption.....</b>	<b>30</b>
<b>II-7.Facteurs influençant d'adsorption.....</b>	<b>30</b>
<b>II-8.Isothermes d'adsorption.....</b>	<b>32</b>
<b>II-9.Classification des isothermes d'adsorption.....</b>	<b>33</b>
<b>II-10.Modélisation des isothermes d'adsorption.....</b>	<b>35</b>
II.10.1. Modèle de Langmuir.....	35
II.10.2. Modèle de Freundlich.....	37
<b>II-11.Modèles cinétiques d'adsorption.....</b>	<b>38</b>
II.11.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	38
II.11.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre.....	38
<b>II-12.Les adsorbants.....</b>	<b>39</b>
II.12.1. Charbon actif.....	40
II.12.2. Les zéolithes.....	40
II.12.3. Gel de silice.....	41

II.12.4. Les Argiles.....	41
II.12.5. Adsorbants à base de polymères.....	42
<b>II-13. Matériaux organométalliques poreux (MOF).....</b>	<b>42</b>
II.13.1. Structure des MOF.....	43
II.13.2. Applications des MOF.....	43
<b>Conclusion.....</b>	<b>44</b>
<b>Références bibliographique.....</b>	<b>45</b>

## Partie Expérimentale

### Chapitre III : Matériels et méthodes

<b>Introduction.....</b>	<b>48</b>
<b>III.1. Produits utilisés.....</b>	<b>48</b>
<b>III.2. Préparation des Synthèses.....</b>	<b>49</b>
III.2.1. Synthèse MIL-53(Cr).....	49
III.2.2. Synthèse MIL-101 (Cr).....	49
<b>III.3. Méthodologie d'analyse du colorant étudié (L'adsorbat).....</b>	<b>50</b>
III.3.1. Généralités sur le méthyle orange.....	50
III.3.2. Couleurs de l'indicateur méthyle orange.....	50
III.3.3. Caractéristiques physico-chimiques du méthyle orange (MO).....	51
III.3.4. Préparation des solutions du méthyle orange (MO).....	52
III.3.5. Méthode d'analyse du méthyle orange (MO).....	53
III.3.5.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	53
III.3.5.2. Courbe d'étalonnage du méthyle orange.....	54
<b>III.4. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption.....</b>	<b>56</b>
<b>III.5. Essais d'adsorption.....</b>	<b>56</b>
III.5. 1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	56
III.5. 2. Paramètres affectant l'adsorption du (MO) sur le MOF.....	57
III.5.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant.....	57
III.5.2.2. Effet du pH initial de la solution du méthyle orange.....	57
III.5.2.3. Tracé des isothermes d'adsorption.....	58
<b>III.6 Modélisation des isothermes d'adsorption.....</b>	<b>59</b>
<b>III.7 Etude cinétique de l'adsorption du (MO) sur le MOF.....</b>	<b>59</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>59</b>
<b>Références bibliographique.....</b>	<b>60</b>

## Chapitre IV: Résultats et discussions

<b>Introduction</b> .....	<b>62</b>
<b>IV.1. Essais d'adsorption</b> .....	<b>62</b>
IV.1.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption .....	62
IV.1.2. Paramètres affectant l'adsorption du (MO) sur le Mill_53 .....	64
IV.1.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant .....	64
IV.1.2.2. Effet du pH initial de la solution du (MO) .....	65
IV.1.3. Tracé des isothermes d'adsorption.....	67
<b>IV.2. Modélisation des isothermes d'adsorption</b> .....	<b>68</b>
<b>IV.3. Etude cinétique de l'adsorption du (MO) sur le Mill53</b> .....	<b>70</b>
<b>Conclusion</b> .....	<b>71</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>74</b>

# **Introduction générale**

### Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants la consommant. Quand les êtres humains consomment de l'eau polluée, il y a en général des conséquences sérieuses pour leur santé. La pollution de l'eau peut aussi rendre l'eau inutilisable pour l'usage désiré. Les sources de pollution de l'eau varient, y compris : les sources résultant naturellement des déchets d'organismes vivants, y compris ceux causés par certaines activités humaines, qui sont les plus répandues, telles que : les eaux usées, les engrais agricoles, les pesticides, les déchets de fabrication d'aliments et les métaux lourds tels que le plomb, le mercure, les déchets chimiques, les déchets d'usine, etc., et l'eau potable polluée atteint près de 2 milliards de personnes dans le monde, et cela peut affecter négativement leur santé.

Depuis des siècles, l'homme a utilisé des colorants dans nombreux secteurs industriels tels que : le textile, la papèterie, le cosmétique et l'alimentaire. Les colorants synthétiques sont les plus utilisés, dus à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production en grande quantité. En outre, la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes dans l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt de traitement des eaux usées chargées de ces colorants et rejetées dans l'environnement sans aucun traitement préalable.

Afin de réduire les quantités de ces contaminants des effluents liquides, plusieurs procédés de traitement ont été développés. Le procédé d'adsorption est l'un des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des contaminants organiques et inorganiques. Toutefois, son coût élevé limite son utilisation pour le traitement des grands volumes d'eaux polluées. La recherche des adsorbants alternatifs.

Dans le cadre de notre mémoire, l'utilisation de matériau à base de polymère de coordination poreux, à la fois d'origine synthétique et naturelle, pour l'élimination des colorants à partir de solutions aqueuses est présenté. Les coudes d'adsorption polymère présentent des avantages croissants par rapport aux autres adsorbants en raison de leur mise en œuvre simple, de leur régénération relativement facile et de la possibilité de façonner les mettre sous la forme la plus appropriée (par exemple membranes).

L'objectif principal de ce modeste travail est d'étudier la possibilité d'élimination d'un colorant tel que : le méthyle orange (MO) par la méthode d'adsorption en utilisant un adsorbant à base de polymère de coordination poreux (MOFs).

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre de ce travail est consacré à une brève revue bibliographique sur la pollution des eaux, les colorants les méthodes de traitements.

Le deuxième chapitre est 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 adsorbants à base polymères.

Le troisième chapitre décrit le matériau utilisé, leurs origines et la méthodologie expérimentale suivie pour leur préparation.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

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

# *Partie Théorique*

The image shows the text 'Partie Théorique' in a bold, italicized, sans-serif font. The text is rendered in a golden-yellow color with a slight gradient. Below the main text, there is a dark brown shadow of the same text, offset slightly to the right and downwards, creating a 3D effect. The background is plain white.

# Chapitre I:

## Pollution des eaux par les colorants

**Introduction**

Le terme pollution peut être défini comme étant une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers des effets directs ou indirects des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. La pollution de l'eau décrit généralement l'introduction ou la présence des substances nocives ou inacceptables dans l'ampleur est suffisante pour modifier les indices de qualité de l'eau naturelle.

La pollution de l'eau douce à travers l'eutrophisation, l'acidification et la pollution des eaux souterraines est celle qui diminue sa pureté. Lorsqu'un accident de pollution de l'eau se produit, l'eau devient impropre à la consommation et certaines de ses propriétés (physiques, chimiques et biologiques) seront dégradées. Parmi ces polluants il existe certains composés biodégradables, tels que les nutriments, mais il existe également de nombreux polluants difficiles ou non dégradables, comme celles qui contiennent des huiles minérales, des résidus de pesticides, des métaux ou des hydrocarbures halogénés. Ceci engendre des effets plus graves à savoir une menace sur la santé humaine, une perte économique, une instabilité sociale, et un véritable des équilibres écologiques [1].

Ce chapitre rassemble un aperçu sur la pollution des eaux par les colorants, les différents types et classes ainsi que leurs effets nocifs et les approches techniques de traitement appliquées au niveau mondial.

**I-1 Définition de la pollution de l'eau**

La pollution de l'eau correspond à la présence dans l'eau de minuscules organismes et de produits chimiques d'origine industriels (métaux lourds, colorants, phénols,...) ou agricole (pesticide, engrais...). Cette pollution touche les eaux de surface (océans, rivières, lacs) et les eaux souterraines qui circulent dans le sol. Elle entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique [2].

**I-2 Sources de la pollution de l'eau**

C'est une classification selon l'origine de la pollution.

**I-2-1 Source domestique**

Il s'agit d'une pollution urbaine contenant principalement des déjections humaine (eaux de toilette, urine, eaux ménagères) généralement véhiculée par un réseau d'assainissement, qui collecte les rejets de chaque foyer ou centre d'activité, vers une station de traitement des eaux usées. Elle est caractérisée par de fortes teneurs en matières organiques, des sels minéraux dont l'azote et le phosphore [3].

**I-2-2 Source industrielle**

Les besoins industriels en eaux sont considérables ce qui induit un volume d'eau résiduaire fort important avec une composition variable pouvant contenir des matériaux très nocifs responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau. Cette pollution peut aussi être causée par de petites entreprises artisanale par le rejet des DTQD : Déchets Toxique en Quantité Dispersée (solvants, peintures, vernis, ...). Elle peut aussi être liée à une infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/L [4]. A ce fait les entreprises, potentiellement polluantes, doivent disposer d'une installation de traitement avant de rejeter leurs eaux usées dans le réseau d'assainissement ou le milieu naturel.

**I-2-3 Source agricole**

Les pollutions d'origine agricole englobent à la fois celles qui ont trait aux cultures (pesticide et engrais) et à l'élevage (lisier et purins). Le problème de la pollution agricole est un peu différent, dans la mesure où cette source de pollution n'arrive qu'indirectement à la station. C'est le cas en particulier des engrais et pesticides qui passent d'abord à travers les milieux naturels (nappes phréatiques, rivières...) [4].

**I-2-4 Source naturelle**

Certains phénomènes naturels peuvent causer une pollution de l'eau, par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds... Des irrptions volcaniques, peuvent aussi être à l'origine de la pollution [5]. Cette dernière résulte aussi de l'eutrophisation [6].

### **I-3 Principaux types des polluants**

Il existe deux type de polluants de l'eau tels que :

#### **I-3-1 Polluants organiques**

Les polluants organiques sont les plus abondants et potentiellement les plus dangereux. Certaines de ces matières sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ces polluants peuvent être classés par familles. On trouve, les phénols, les hydrocarbures, les colorants, les détergents et les pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces substances organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels et agroalimentaires. Ces matières organiques provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune [8].

#### **I-3-2 Polluants inorganiques**

Cette catégorie de polluants comprend surtout les métaux lourds, tels que : le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le zinc (Zn), le cobalt (Co), le manganèse (Mn). Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et le mercure (Hg). Ces espèces sont présentes dans les sols à état solide sous forme de traces. Les phénomènes d'érosion les mettent en solution ou en suspension. En plus, de nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent ces métaux, d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [7]. L'implantation de certaines unités industrielles à proximité des fleuves pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations sont aussi une source de pollution des eaux. En effet l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes [8-9].

**I-4.Effet de la pollution de l'eau****I-4-1 Conséquences sanitaires**

Les effets de la pollution de l'eau sur la santé humaine sont, bien évidemment, ceux qui doivent être considérés en priorité. Ils seront souvent différents selon le mode de contamination de l'homme, par ingestion ou par simple contact, sans oublier les modes de contamination "intermédiaires", tels que la consommation de poissons et fruits de mer eux-mêmes contaminés par une eau polluée. Pour ce qui est de l'eau destinée à un usage alimentaire, les pays du tiers-monde, respecte une norme qui est constituée de la grille des valeurs indicatives des directives de qualité pour l'eau de boisson publiées par l'OMS. Ainsi, s'il y a pollution, elle doit être éliminée durant le traitement de l'eau potable. Ces directives ne sont pas toujours respectées, puisque les maladies d'origine hydrique tuent encore aujourd'hui des millions de personnes par an dans le tiers-monde. Il peut s'agir de pathologies liées à l'absorption d'eau polluée, vecteur d'épidémies microbiologiques ou de produits toxiques, ou de pathologies liées à un simple contact avec le milieu aquatique (ce qui est le cas de nombreuses parasitoses) [10].

**I-4-2. Conséquences écologiques**

Les conséquences écologiques de la pollution des ressources en eau se traduisent par la dégradation des écosystèmes aquatiques. A noter, que l'eau a comme propriétés de dissoudre la plupart des substances minérales ou organiques et de mettre en suspension les matières insolubles. En conséquence, tout polluant de l'eau peut se retrouver très loin en aval du lieu de contamination. Par ailleurs, les gaz sont peu solubles dans l'eau, ce qui induit un milieu aquatique appauvri naturellement en oxygène dissous, élément indispensable à la respiration de la faune aquatique. E plus, la dégradation par le milieu, des pollutions organiques est fortement consommatrice d'oxygène : plus la pollution organique est forte, plus le milieu concerné s'appauvrit en oxygène. Ce phénomène peut aller jusqu'à l'anoxie de l'eau (absence d'oxygène), avec des conséquences très graves pour la faune. D'autre part, les variations naturelles de température des milieux aquatiques sont d'une amplitude beaucoup plus faible que celle des milieux terrestres. Les organismes aquatiques sont donc nettement plus sensibles aux changements de température même faibles. De ce fait, ils sont particulièrement exposés lorsqu'ils sont soumis à une "pollution thermique" (rejet d'eaux chaudes dans le milieu). A cela s'ajoute la conséquence esthétique qui se reflète par l'image

d'un milieu, par exemple les sachets ou bouteilles plastiques rejetés dans un marigot, ou encore la couleur noirâtre de certaines eaux usées. Ces conséquences sont par définition les plus perceptibles, et c'est donc celles dont les riverains et le grand public auront, en premier, conscience [10].

### **I-4-3. Conséquences économiques**

Les conséquences de la pollution des ressources en eau sur l'économie d'une ville, d'une région ou d'un pays peuvent prendre plusieurs formes. En effet, les effets néfastes de la pollution des ressources en eau sont multiples, sur les plans économique et social. On peut citer, en particulier :

- ✚ Pour la production d'eau potable, la pollution peut réduire la quantité des ressources utilisables, augmenter le coût des traitements de potabilisation ou celui du transport de l'eau, lorsqu'il faut avoir recours à des ressources plus lointaines.
- ✚ Pour L'industriel, gros consommateur d'eau et ses exigences, en termes de qualité de l'eau, sont parfois très élevées. C'est pourquoi, la dégradation des ressources peut devenir un frein au développement industriel (c'est d'ailleurs l'une des raisons qui a amené les pays industrialisés, avant les autres, à se soucier de l'état de leurs ressources).
- ✚ L'exploitation des milieux aquatiques (pisciculture, loisirs...) sera entravée en cas de pollution.
- ✚ L'agriculture a largement recours aux eaux brutes, non traitées, pour l'irrigation des sols. Une eau de mauvaise qualité ne sera donc pas sans conséquence sur la production agricole [10].

### **I-5. Pollution des eaux par les colorants**

Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, avec de grandes quantités des matières en suspensions organiques. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées.

En outre, les produits de dégradation de certains colorants sont toxiques. L'adsorption est la technique la plus utilisée pour éliminer ces polluants des eaux usées.

### **I-5-1. Historique des colorants**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont fait l'objet de plusieurs travaux liés à notre vie journalière à savoir la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'Industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par du 20<sup>ème</sup> siècle les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 (données récentes sur la production actuelle). La consommation de colorants et de pigments dans le secteur textile en Tunisie s'élève à 2 646 t/an; la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 1622 t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 11418 m<sup>3</sup> /jour et celui du lavage du jean, 10029 m<sup>3</sup> /jour. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Collor Index sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre [11].

### **I-5-2. Définition et nature des colorants**

#### **I-5-2-1. Définition**

On désigne par le terme de colorant toute substance colorée utilisée pour changer la couleur d'un support (textile, papier, aliment.). Un colorant peut être une teinture s'il est soluble dans le milieu qu'il colore ou un pigment s'il est insoluble dans ce milieu. Un colorant est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la

couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'une fibre. Cette dernière propriété est à l'origine résulte de l'interaction entre la molécule du colorant et le substrat à teindre. Ainsi, cette interaction se forme entre la partie réactive de la molécule colorante et la molécule à teindre par formation d'une liaison sélective. Cependant, les colorants se distinguent des pigments : les premiers sont solubles dans le bain de teinture (aqueux) tandis que les derniers sont insolubles, ils sont mis en suspension dans un liant organique. Les deux groupes se regroupent dans la famille des matières colorantes [12]. On distingue deux grandes familles de colorants: naturels et ceux issus de la synthèse chimique

### I-5-2-2. Nature des principaux colorants

- ❖ **Les colorants naturels:** Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Le jaune est le colorant naturel le plus répandu, mais l'indigo et le pourpre sont aussi présents en grande quantité dans le règne végétal.
- ❖ **D'origine végétale:** L'alizarine et la purpurine sont des substances colorantes rouges extraites des racines de Rubiatinctorum plus connue sous le nom de garance qui est une plante herbacée des régions chaudes et tempérées. D'autres colorants rouges sont tirés de plantes comme la betterave, certains arbres ou lichens.
- ❖ **D'origine animale:** La pourpre de Tyr, qui ornait les vêtements des hauts dignitaires du monde oriental et romain, provient d'un mollusque de la Méditerranée, le murex. Une cochenille du Mexique, *Coccus cacti* (car on la trouve sur les cactus), fournit un rouge écarlate, le carmin, utilisé pour la teinture de la laine et de la soie et maintenant utilisé dans l'industrie agroalimentaire (E120) et dans la fabrication des cosmétiques, enfin, Kermès ilicis (appelée kermès ou «cochenille des teinturiers») a servi à teindre des textiles en écarlate [13].

### I-5-3. Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [14].

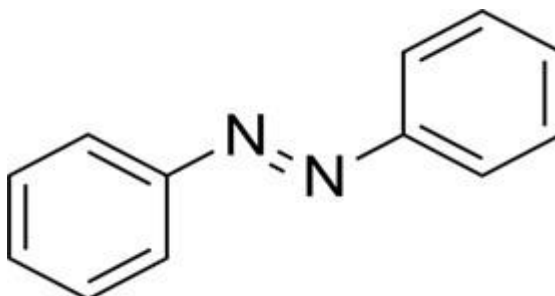
## I-5-3-1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau I.1).

**Tableau II -1:** Principaux groupements chromophores et auxochromes [15]

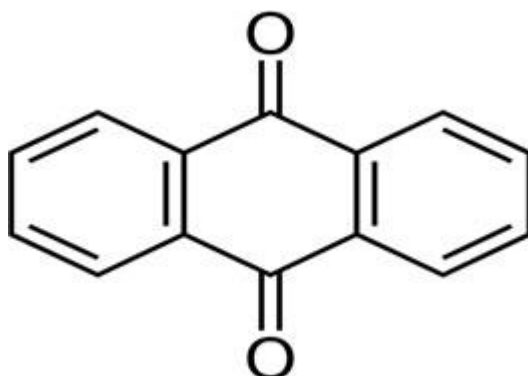
Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)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

**a. 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. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [16].



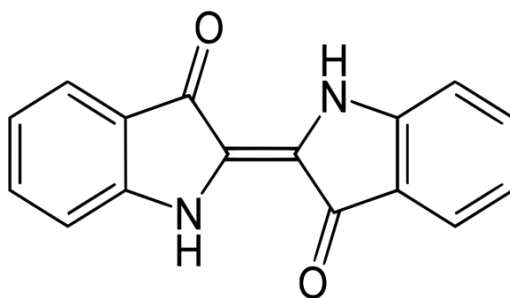
**Figure I.1 :** Azobenzène

- b. Les colorants anthraquinoniques :** D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le Chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [17].



**Figure I.2 :** Anthraquinone

- c. Les colorants indigoïdes :** Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent de changement de coloration pouvant aller de l'orange au turquoise etc ... [17].



**Figure I.3 :** Indigo

- d. Les colorantes xanthines :** Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant

que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [15].

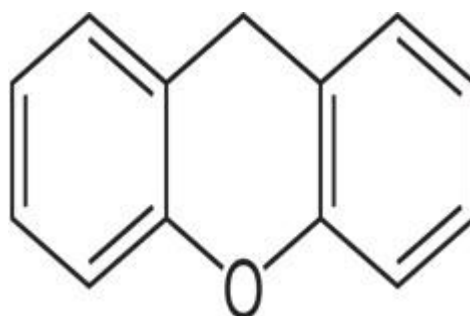


Figure I.4 : xanthène

- e. **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...)[ 17].

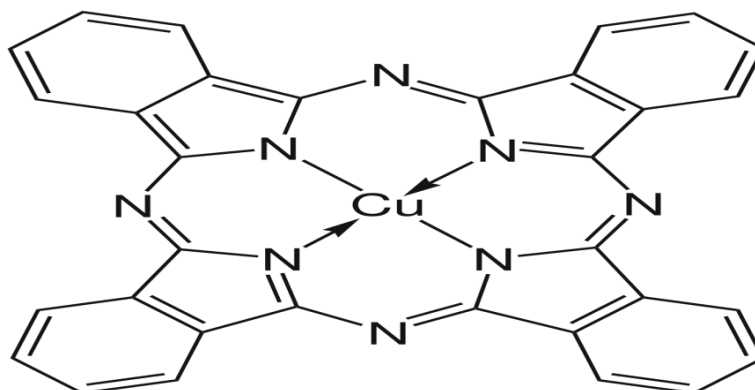


Figure I.5 : pigment synthétique

- f. **Les colorants nitrés et nitrosés** : Ces colorants forment une classe 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>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [17].

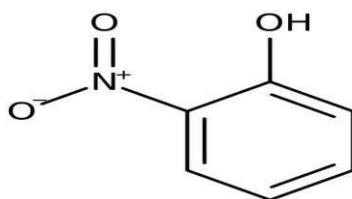


Figure I.6 : Ortho nitrophenol

### I-5-3-2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Dans le tableau I-2 on représente les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

**Tableau I-2** : Les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [18].

classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	non hydrosoluble
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de Colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
Du Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

**I-5-4. Application des colorants**

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [19] :

- ✓ L'industrie textile
- ✓ L'industrie de matières plastiques (pigments).
- ✓ L'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- ✓ L'industrie pharmaceutique (colorants)
- ✓ L'industrie des cosmétiques.
- ✓ L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- ✓ Dans l'imprimerie (encre, papier).

**I-5-5. Toxicité des colorants**

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

**I-5-5-1. Toxicité sur la santé humaine**

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

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

**I-5-5-2. Toxicité des milieux aquatiques**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de

l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

### **I-5-6. Procédés d'élimination des colorants**

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico chimique.

#### **I-5-6-1. Procédés chimiques**

##### **I-5-6-1-1. Les procédés d'oxydation classique**

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone ( $O_3$ ), ou encore le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone et/ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration [20].

- **L'hypochlorite de sodium** L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit [21], notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants.

- **L'ozone** est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables [22].
- **Le peroxyde d'hydrogène** Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer [21]. Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

#### **I-5-6-1-2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)**

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en  $CO_2$  et  $H_2O$  au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [22].

- **Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton**

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [21].

- **Procédés d'oxydation avancée électrochimique**

Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques [23].

- **Procédés d'oxydation avancée photochimique**

La photo dégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou

L'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles [22].

### **I-5-6-2. Procédés physicochimiques**

#### **I-5-6-2-1. La coagulation-précipitation**

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels  $Fe^{3+}$  ou  $Al^{3+}$ [24]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en micro flocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine.

#### **I-5-6-2-2. Les techniques membranaires**

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de Co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration [25,26] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

#### **I-5-6-2-3. L'échange d'ions**

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [23].

**I-5-6-2-4. L'adsorption**

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [27].

**Conclusion**

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés en premier lieu à la pollution des eaux, et plus précisément à la pollution par les colorants, en raison de leurs implications dans plusieurs problèmes environnementaux et sanitaires. La contamination des eaux avec des colorants est un fléau qui prend de plus en plus d'ampleur ces dernières années. Malgré l'existence de plusieurs méthodes d'élimination certaines restent coûteuses et parfois peu fiables. Le but étant de rechercher les conditions opératoires optimales pour obtenir des résultats de décoloration d'une substance organique colorée rapides et satisfaisants. Parmi les procédés cités, nous nous sommes intéressés au procédé d'adsorption, qui est considérée comme une méthode efficace et économique utilisée pour l'élimination effective des polluants des eaux chargées en colorants. Et sera amplement développé dans le chapitre suivant.



## Références bibliographiques

- [1] **L.Schweitzer, J. Noblet**, Water Contamination and Pollution, chapter 3.6, Green Chemistry, Elsevier, 2018. 261-290
- [2] **Ghali, S.**; Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux, Mémoire de magister, Université 20 août 1955, Skikda, Algérie. 2008.
- [3] **GENIN, B, CHAUVIN, Ch et MENARD, Fr**, Cours d'eau et indices biologiques : Pollution, Méthodes, IBGN-. 2<sup>ème</sup> édition. Dijon Educ agri, 2003.
- [4] **Olivier Atteia**, «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier, 2005
- [5] **BOUACHRINE, Souheila**, Elimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée-. Mémoire de magister. Université Mohamed Chérif Massadia Souk-Ahras : Traitement des eaux et environnement, 2013.
- [6] **BEYADE, Sidi Salem**, Caractérisation de la composition chimique des eaux usées traitées de la STEP de Sebkhah-. Mémoire de master. Université Cadi Ayyad-Marrakech : Eau et environnement, 2013.
- [7] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, « indicateurs environnementaux pour l'agriculture » Volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse. Novembre. 2001.
- [8] **Emilian, K.**; Traitement de pollutions industrielles, Eau - Air - Déchets - Sols – Boues, 2<sup>ème</sup> Edition, DUNOD, 2004.
- [9] **Robert, P.; Jean-Pierre, S.**; Chimie industrielle, 2<sup>ème</sup> édition, Edition DUNOD .1999
- [10] **BAZZIZ Hakima, CHAOUI Hanane**, Elimination des métaux lourds par adsorption sur une matrice végétale : Feuilles du Goyavier «Psidium guajava », Mémoire de master, Université de Bejaia, 2022.
- [11] **HASSEN TRABELSI**, Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, thèse de Doctorat, Université de Monastir, délivré par la Faculté des Sciences de Monastir Spécialité : Chimie, 2014.
- [12] **BOUCHERIT NABILA**: Traitement des colorants textiles par procédés de couplage Fenton-enzyme, Thèse de Doctorat en Sciences, Spécialité : Chimie, universite mouloud mammeri TIZI OUZOU, 2016.

- [13] **Chetioui Souheyla**, Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse, Mémoire de Magister en Chimie, Option : Cristalochimie, Université Mentouri Constantine. Faculté des Sciences exactes, Département de Chimie. 2010.
- [14] **H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats , U.C. Banerjee**, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35, 2005, 219–238.
- [13] **V.K. Gupta, Suhas**, Application of low-cost adsorbents for dye removal, A review. *Journal of Environmental Management* 90, 2009, 2313–2342.
- [14] **C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt**, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau, *J. Photochem. Photobiol. A:chem.* 140, 2001, 87–92.
- [15] **BOUAZZA Fayza**, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Thèse de Magistère, Chimie, université abou bekr belkaid – TLEMCEM, 2012.
- [16] **Oubagha Noura**, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants, Mémoire de magistère, U.M.M TIZI OUZOU, 2011
- [17] **Crepy, M.N.**; Dermatoses professionnelles aux colorants, Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin. 2004.
- [18] **S.R. Shirsath, A.P. Patil, R. Patil, J. B. Naik, P.R. Gogate. S.H. Sonawane**. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry* 20, 2013, 914–923.
- [19] **M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev**. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 409, 2013, 112–122.
- [20] **R. Kumar, M.A. Barakat**. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruitpeel. *Chemical Engineering Journal* 226, 2013, 377–383.
- [23] **M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojaipour, M. Soylak, M.K. Purkait**, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination* 281, 2011, 226–233.
- [24] **Venkat S. Mane, P.V. Vijay Babu**. Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination* 273, 2011, 321–329.

- [25] **S. Sahnoun.** Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles, Thèse de Magister, Université du Sétif, 2011.
- [26] **M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerozohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour.** A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 218, 2011, 226-233.
- [27] **A.R. Dincer, Y. Guner, N. Karakaya.** Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, *Colloid and interface science* 293, 2006, 303-311.

## **Chapitre II :**

# **Généralités sur le phénomène D'adsorption**

**Introduction**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les 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 influent l'adsorption

**II-1. Définition de l'adsorption**

Le phénomène d'adsorption se produit lorsqu'un soluté gazeux ou liquide s'accumule sur la surface d'un solide ou, très rarement, sur un liquide (adsorption) formant un film ou liaisons moléculaires ou encore un film ou liaisons atomiques. Différemment à l'absorption où le soluté diffuse à l'intérieur du liquide ou solide (adsorbant). Dans le cas où les deux phénomènes se présentent simultanément ; c'est le phénomène de sorption, tandis que la désorption est le phénomène inverse. On rencontre le phénomène d'adsorption dans la plupart des systèmes naturels, physiques, biologiques et chimiques. Il est largement utilisé dans les domaines industriels et traitements des eaux. Adsorption, échange d'ions et la chromatographie sont des processus de sorption dans les quel certains solutés (adsorbats) transfèrent de la phase fluide vers la phase solide par sélectivité. Par simulation au phénomène de tension superficielle, l'adsorption est le résultat de l'énergie de surface. Au sein de matière, toutes les conditions sont réunies [1].

**II-2.Principed'adsorption**

Dans la théorie de l'adsorption, le cœur d'un processus d'adsorption est habituellement un milieu solide poreux [2]. La matière solide qui fournit la surface d'adsorption est considérée comme adsorbant ; les espèces qui seront adsorbées sont nommées adsorbats. Les termes de ce phénomène sont présentés dans la figure II.1.

Ce phénomène se traduit par une variation simultanée de la concentration de l'adsorbat en solution et de celle à la surface du solide.

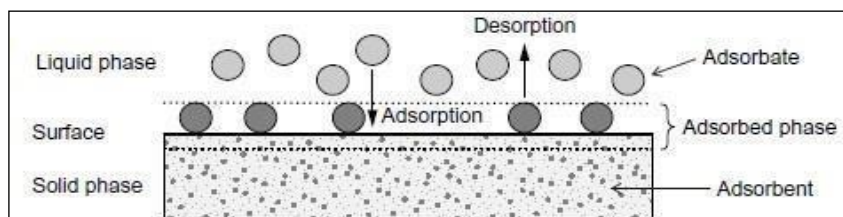


Figure II.1: Processus d'adsorption [3].

### II-3. Type d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

#### II-3•1. Adsorption physique (physisorption)

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type de Van Der Waals. Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de ( $5$  à  $40 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ). Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée [4]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé.

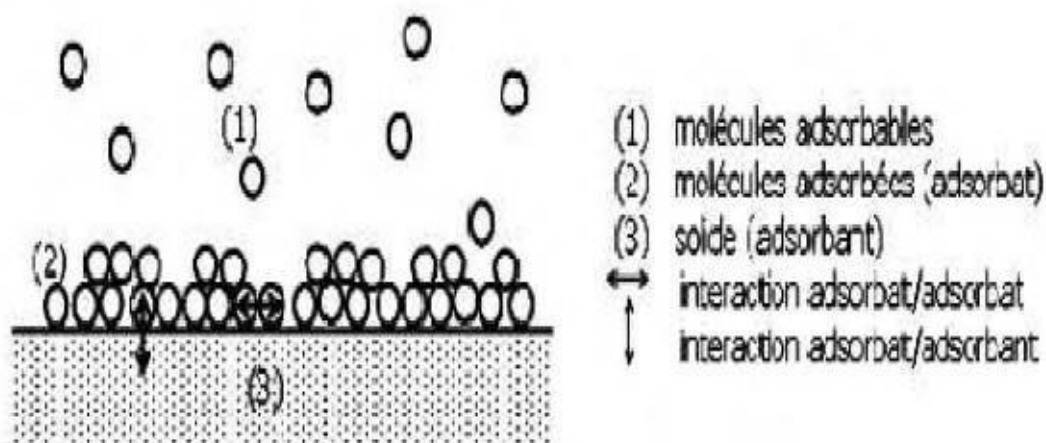


Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique.

### II-3•2 Adsorption chimique (Chimisorption)

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées ( $40 \text{ à } 400 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long. Le tableau II.1, ci-après résume les différences entre ces deux types d'adsorption.

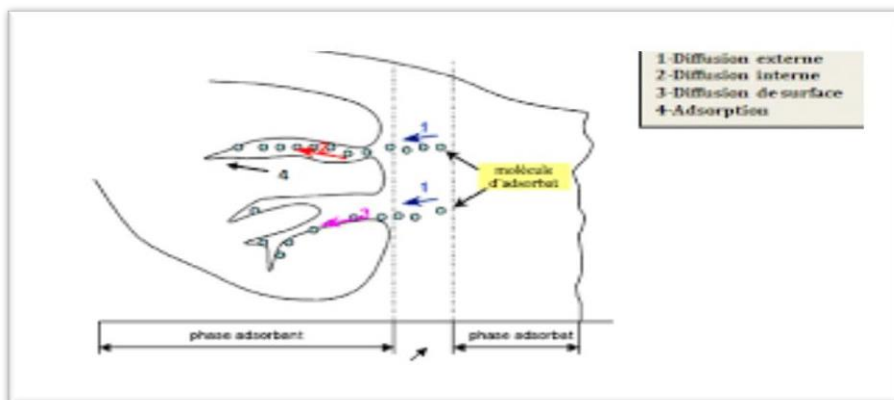
TableauII-1: Etude comparative entre l'adsorption physique et chimique [5]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaison	Forces de Van der Waals	Forces chimiques
Température Du processus	Relativement Basse	Plus élevé
Chaleur d'absorption	Exothermique (10 à 15 Kcal/mol)	Exothermique (15 à 25 Kcal/mol)
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Très lent
Formation de couches	Multicouches	Monocouche
Réversible	Réversible	Irréversible

## II-4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.3 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [6] :

1. **Diffusion de l'adsorbat** : de la Phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. **Diffusion externe**: granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide)
3. **Diffusion interne** : granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. **Réaction d'adsorption** : au contact des sites actifs ; une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure II.3:**Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide [6]

- ❖ Diffusion externe.
- ❖ Diffusions internes (dans les pores).
- ❖ Migration en surface.

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes qui

permettent de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques.

### **II-5 Applications de l'adsorption**

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant

### **II-6 Cinétique d'adsorption**

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la Phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques. Nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides

### **II-7. Facteurs influençant d'adsorption**

Le phénomène d'adsorption liquide-solide s'effectue selon un partage du soluté entre l'adsorbant et la solution, et dépend donc des caractéristiques des trois composantes du système (adsorbat, adsorbant, solution), dans lequel le solvant (l'eau en général) et le soluté entrent en compétition les conditions (pH, la température, nature de l'adsorbant, influence de l'adsorbat) sont les facteurs majeurs qui influencent et gouvernent les propriétés d'adsorption.

#### **II-7-1. Influence du pH sur l'adsorption**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [7]. Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption. Les propriétés électrocinétiques d'un matériau dépendent également du pH. Ainsi, pour des pH acides, le matériau se charge positivement et dans ce cas, l'adsorption d'une

substance anionique devient facile. Au contraire, en milieu basique le solide se charge négativement ce qui favorise la fixation des espèces cationiques.

### **II-7-2 Influence de la température sur l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant la température à laquelle se déroule l'adsorption. Des nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques [8].

### **II-7-3 Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption**

On peut classer les adsorbants en:

- Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (Exemple du charbon, du graphite, talc etc....)
- Adsorbant polaire, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixé parmi ces adsorbants polaires, on cite les silicagel et les argiles diverses [9].

### **II-7-4 Influence de l'adsorbat sur l'adsorption**

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi: Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possèdent le même nombre de carbone.

L'introduction dans les composés du groupe hydroxyde, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption [9].

### **II-7-5 Influence de concentration sur l'adsorption**

L'adsorption des substances ou des ions accroît avec l'augmentation de leur concentration avec la solution, toute fois cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration il se produit plus lentement [10].

### II-7-6 Influence de l'agitation sur l'adsorption

Les expériences montrent que le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation ont une influence parfois non négligeable sur la quantité adsorbée [11].

### II-8. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbé ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme.

Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté (Eq. II-1) dans un solvant donné à une température constante [12].

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

Où

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

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

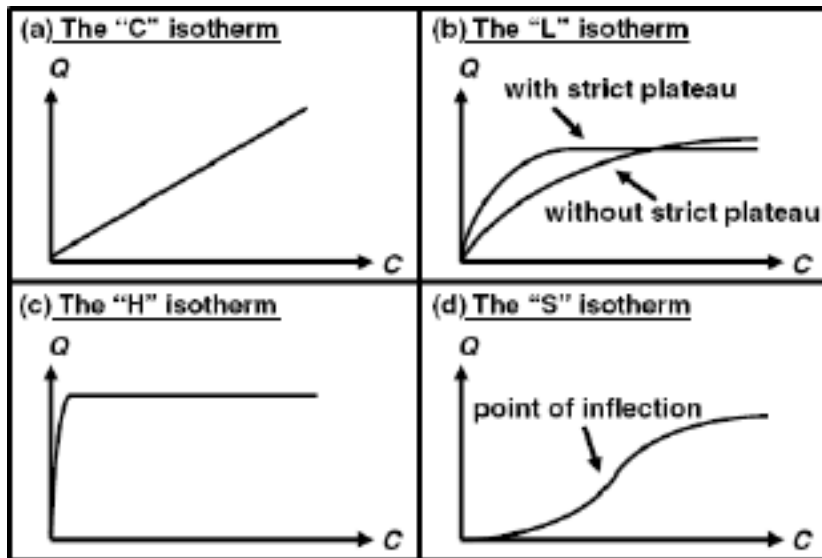
$C_0$ : Concentration initiale de soluté (mg/L).

$q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse du solide (mg/g),

$C_e$ : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

### II-9. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La Figure II.4 illustre la forme de chaque type d'isotherme [12].



**Figure II.4 :** Les quatre types d'isothermes (d'après Giles et al)

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [13, 14] :

- ✚ Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ce qui implique l'existence d'une compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites.
- ✚ Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- ✚ L'orientation des molécules à la surface de l'adsorbant. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface
- ✚ Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

### II-9-1. Isotherme de classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faibles concentrations en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [15].

**II-9-2. Isotherme de classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faibles concentrations, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [15].

**II-9-3. Isotherme de classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [15].

**II-9-4. Isotherme de Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et l'adsorbant jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [15].

**II-10 Modélisation des isothermes d'adsorption**

L'étude expérimentale des variations de concentration permet de déterminer des isothermes d'adsorption. On utilise le fait que, à l'équilibre proprement dit, il y a une distribution définie du soluté entre les phases liquide et solide, qui peut être modélisée. En effet, la modélisation mathématique fournit une relation entre la concentration du soluté en

solution et la quantité adsorbée par unité de masse, caractériser vis-à-vis des molécules sondes utilisées la texture poreuse des échantillons étudiés en terme de volume poreux, de surface externe et de surface totale [16].

On peut classer les équations d'adsorption en mode statique selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique comme suit : l'équation de Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emmett et Teller) [17]. Par la suite d'autres équations ont été développées. Dans notre étude, nous avons développé deux des modèles précédents, le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

### II.10.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est appliqué lorsque 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 quand il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [18].

L'équation modélisant l'adsorption est la suivante :

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

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).

Ainsi, une courbe représentative de  $(C_e/q_e)$  en fonction de  $(C_e)$  aboutit à une ligne droite de pente  $(1/q_m)$  et un ordonné de  $(1/K_L q_m)$ . Le type de l'isotherme de Langmuir peut être utilisé pour prévoir si l'adsorption est favorable ou défavorable en termes de paramètre d'équilibre  $R_L$  [19], qui est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (\text{II.4})$$

Ici,  $C_i$  (mg/l) est la concentration initiale d'ions métalliques.  $R_L$  indique le type d'isotherme, pour être : Irréversible ( $R_L=0$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ), linéaire ( $R_L = 1$ ) ou défavorable ( $R_L > 1$ ).

### II.10.2. 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 [20]. Le modèle d'adsorption de Freundlich est représenté par la formule suivante :

$$q_e = k_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.5})$$

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

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.6})$$

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  $1/n$ , dont l'ordonnée à l'origine est  $\log KF$ . Le paramètre  $n$  de Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple adsorbant/adsorbat : pour  $n > 1$ , l'adsorption est quantitativement plus importante et pour  $n < 1$  elle est plus faible [21].

## II-11. Modèles cinétiques d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont comme suit :

### II.11.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre [22], exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.7})$$

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.9) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II.8})$$

### II.11.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre [23]. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.9})$$

Où:

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

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

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

L'intégration de l'équation (II.11) donne :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t \quad (\text{II.10})$$

### II-12. Les adsorbants

Les adsorbants utilisés dans l'industrie ont généralement des surfaces spécifiques (surface par unité de masse) supérieures à 600 m<sup>2</sup>/g, atteignant même quelques milliers de m<sup>2</sup>/g. Ces adsorbants sont microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Se sont soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans l'industrie sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolithes se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme [24].

**Tableau II.2:** Principales caractéristiques des adsorbants [25].

Adsorbant	Surface Spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg.m <sup>-3</sup> )
<b>Charbons actifs</b>	400 à 2 500	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
<b>Zéolithes</b>	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	500 à 750
<b>Gels de silice</b>	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800

<b>Alumines activées</b>	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
<b>Adsorbants à base de polymère</b>	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700
<b>MOFs</b>	160 à 8 000	0,3 à 4	0,5 à 0,9	130 à 500

### II.12.1. Charbon actif

Disponible en poudre CAP ou en grains CAG, le charbon actif est obtenu par traitement spécial (pyrolyse) de charbons naturels (anthracite, tourbe) ou artificiels (bois de noix de cococarbonisé). Les charbons actifs sont composés de micro cristallites élémentaires de graphite. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores (< 2 nm) aux méso pores (2 à 50 nm) et aux macro pores (> 50 nm). Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures [24]. Les principales caractéristiques physiques des charbons actifs sont données dans le tableau II.2.

### II.12.2. Les zéolithes

Ces matériaux existent à l'état naturel mais la plupart des applications industrielles utilisent des zéolithes synthétiques. Ces dernières sont en nombre de 176 structures comparativement aux zéolithes naturelles dont le nombre reste faible. Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des motifs réguliers grâce à des atomes d'oxygène mis en commun. Cela forme des super-réseaux cristallins contenant des pores de tailles moléculaires, formés entre des fenêtres, dans lesquels les molécules étrangères peuvent pénétrer [24]. Les zéolithes synthétiques constituent une classe importante de matériaux solides largement utilisés comme catalyseurs ou adsorbants dans diverses réactions chimiques.

### II.12.3. Gel de silice

Les gels de silice ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) peuvent être obtenus par précipitation de silice en

faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools.

Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel, etc...[24].

#### **II.12.4. Les Argiles**

Le terme " Argile" dérive selon les grecs des "Argos" qui signifient matière blanche. L'argile est un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose. Le terme "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2\mu\text{m}$ ). Ces minéraux argileux sont responsables des propriétés de l'argile telle que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption. L'argile brute est un mélange de minéraux argileux (kaolinite, montmorillonite...) et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse (quartz, cristobalite, dolomite, calcite, ...) [26]. Les argiles sont utilisées comme adsorbants en phase aqueuse pour l'élimination des matières organiques et des métaux lourds dans les eaux résiduaires des industries [27].

#### **II.12.5. Adsorbants à base de polymères**

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux méso poreux [24]. Leurs principales caractéristiques physiques sont données dans le tableau II.2.

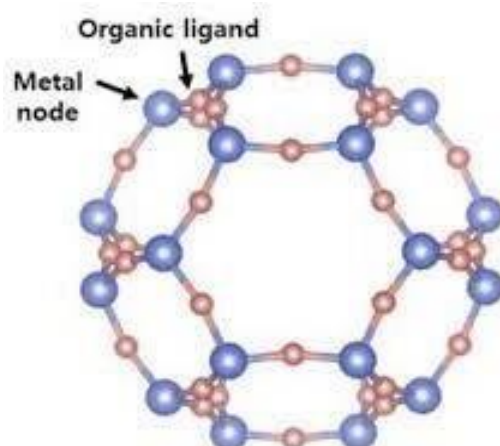


**Figure II.5 :** Formes d'adsorbants à base de polymères

### II-13 Matériaux organométalliques poreux (MOF)

Les Matériaux Organométalliques Poreux (MOFs) sont des matériaux cristallins qui possèdent une structure poreuse régulière. Ils sont composés d'ions métalliques reliés par des ligands organiques. Les MOFs ont une grande surface spécifique et une porosité élevée, ce qui les rend utiles pour de nombreuses applications.

Les MOF ont été découverts dans les années 1990 et depuis lors, ils ont été étudiés pour leur capacité à stocker des gaz, à catalyser des réactions chimiques et à séparer des mélanges de gaz. Les MOFs présentent également un grand potentiel pour être utilisés dans des domaines tels que la capture de CO<sub>2</sub>, la purification de l'eau et le stockage d'énergie



**Figure II.6 :** Forme de MOF.

**II.13.1. Structure des MOF**

La structure des MOF est basée sur des unités de base appelées nœuds, qui sont constitués d'ions métalliques reliés par des ligands organiques. Ces nœuds peuvent être reliés entre eux par des ligands organiques pour former une structure tridimensionnelle. La taille et la forme des pores dépendent des ligands organiques utilisés et de la façon dont les nœuds sont reliés.

Les MOF sont caractérisés par leur grande surface spécifique, qui peut atteindre plusieurs milliers de mètres carrés par gramme. Cette grande surface spécifique est due à la présence de pores de taille nanométrique dans la structure des MOF. La taille et la forme des pores peuvent être contrôlées avec précision en utilisant différents types de ligands organiques.

**II.13.2. Applications des MOF**

Les MOF ont de nombreuses applications en raison de leurs propriétés uniques. Ils peuvent être utilisés pour

- stocker des gaz, tels que l'hydrogène, le méthane et le dioxyde de carbone.
- Les MOF peuvent également être utilisés comme catalyseurs pour accélérer les réactions chimiques.
- Les MOF peuvent être utilisés pour séparer des mélanges de gaz, tels que l'air, en fonction de la taille et de la polarité des molécules.

Les MOF présentent également un grand potentiel pour être utilisés dans des domaines tels que :

- La capture de CO<sub>2</sub>,
- la purification de l'eau et le stockage d'énergie.
- Les MOFs peuvent être utilisés pour capturer le CO<sub>2</sub> produit par les centrales électriques et les usines industrielles, ce qui permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre.
- Les MOFs peuvent également être utilisés pour purifier l'eau en éliminant les contaminants organiques et inorganiques

- Enfin, les MOFs peuvent être utilisés pour stocker de l'énergie sous forme de gaz ou de liquide, ce qui pourrait être utile pour le stockage d'énergie renouvelable.

## **Conclusion**

L'adsorption des polluants organiques est une méthode de purification de l'eau efficace, économique et écologique. Elle présente toutefois certaines limites qui doivent être prises en compte lors de son utilisation.

L'adsorption est également en constante évolution, avec de nouveaux matériaux adsorbants et de nouvelles combinaisons de méthodes de traitement de l'eau qui sont régulièrement développés.

En fin de compte, l'adsorption des polluants organiques est une méthode importante pour protéger notre environnement et notre santé en éliminant les polluants organiques de l'eau que nous consommons et utilisons chaque jour.

A partir des données bibliographiques présentées dans ce chapitre, nous avons essayé de synthétiser un nouvel adsorbant à base de polymère de coordination pour éliminer les polluants organiques.

## Références bibliographiques

- [1] **M.Zahrasalah**, Conception d'un photo réacteur à double enveloppe : application à l'élimination d'un polluant par adsorption et photocatalyse. Mémoire de Magistère. Université Houari Boumediene d'Alger .Algérie ,(2012)
- [2] **D.D. Duong**, Adsorption analysis, Equilibrium and kinetics, Series on Chemical Engineering, Imperial College Press, London, (1998).
- [3] **E. Worch**, Adsorption Technology in Water Treatment, Edition Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Gottingen, Germany, (2012).
- [4] **Desjardins.R**, Le traitement des eaux, 2<sup>ème</sup> édition revue. Édition de l'école Polytechnique de Montréal, (1990).
- [5] **Chitour.C.E**, "physico-chimie des surfaces", Volume II, édition OPU, (1992)
- [6] **S. SOULEYMANE MARROU**, Préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux», Mémoire de Master, Université A .Mira-Bejaia, Algérie, (2018).
- [7] **D. Sandrine**, Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone, Thèse de Doctorat, l'université d'Orléans, (2010).
- [8] **E. Errais**, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg -Tunis, (2011).
- [9] **S.Benbou**, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes-Algérie, (2009).
- [10] **J. Jimmy**, L. HUMPHRY, E. George, Procédé de séparation, Technique sélection, Dimensionnement, DUNOD, (2001).
- [11] **R. CALVET**, le sol, propriété et fonctions, constitution et structure, phénomènes aux interfaces, tome I, Editions France Agricole, (2003), p318.
- [12] **M.Belmouden**, contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants Organiques sur charbons actifs et sols, Thèse de doctorat, Université agadir, (2000).
- [13] **C. H. Giles, D. Smith**, A general treatment and classification of the solute adsorption. Journal of Colloid and Interface Science, 47, (1974) 755-765.
- [14] **N. Barka**, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO2 supporté. Thèse de doctorat, Université Agadir, (2008).
- [15] **A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak**, adsorption of phenolic compounds by activated carbon: a critical review. Chemosphere 58 (2005) 1049-1058.

- [16] **R. Papin**. Transfert de matière, Adsorption physique des vapeurs par les solides, technique de l'ingénieur, (J1730), (2000).
- [17] **J. Fripiat, A. JELLI, J. Chaussidon**. Chimie physique des phénomènes de surface, application aux oxydes et silicates, Paris, Masson et Cie, (1971).
- [18] **I. Langmuir**. Modelisation of adsorption, Physical Review, 6 (1915) 79-80.
- [19] **H. Yong-Meia, C. Man, H. Zhong-Bo**. Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles, Journal of Hazardous Materials, 184(2010) 9- 392.
- [20] **H. Freundlich**. Adsorption in Solutions, Journal of Physical Chemistry, 57 (1906) 384- 410.
- [21] **K. S. W. Sing**. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure Appl. Chem. 54 (1982) 2201- 2218.
- [22] **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.
- [23] **Ho. YS, McKay G**. Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. Adsorption Science and Technology, 16 (1998) 943–55.
- [24] **L.M.Sun, F.Meunier, N.Brodu, M. H. Manero**, Adsorption, Aspet théorique, Technique de l'ingénieur, J2730 v2, (2016).
- [25] **L. SUN, F. MEUNIER, et coll.**, Adsorption, réf. J2730, Techniques de l'Ingénieur (2016).
- [26] **N. Bougdah**, Etude d'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister en chimie. Université de Skikda. Algérie, (2007).
- [27] **S.Mellouk , A. Belhakem, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa**, Cu(II) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate, Journal of Colloid and Interface Science, 360 (2011) 716–724.

# Partie Expérimentale

# Chapitre III :

## Matériels et méthodes

## Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs, les matériels, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à l'élimination du colorant.

Notre travail consiste en étude de l'adsorption du colorant méthyle orange (MO) sur les MOFs synthétisées.

### III.1. Produits utilisés

Les produits utilisés sont résumés dans le tableau suivant, tous les produits ont été utilisés sans purification.

**Tableau III.1** : Quelques propriétés des produits utilisés.

	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Température d'ébullition (°C)	Densité g/cm <sup>3</sup>
Nitrate de chrome nanohydraté	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O	400.21	>100 se décompose	1.85
Acide téréphtalique	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	166.1308	Se décompose	1.522
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	78,37	0,789
Méthyl orange	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	327.34	Se décompose	1.28
Hydroxide de sodium	NaOH	39.997	1388	2.13
Acid chlorhydrique	HCl	36.461	-85.05	0.00149

## III.2. Préparation des adsorbants

### III.2.1. Synthèse MIL-53(Cr)

Le MIL-53 (Cr) a été synthétisé de façon hydrothermale [1] par la réaction du nitrate de chrome nanohydraté  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}$  (0.4g,  $10^{-3}$  mol) avec l'acide téréphtalique  $\text{H}_2\text{BDC}$  (0.083g,  $0.5 \cdot 10^{-3}$  mol) dans l'eau distillée (1.44g,  $80 \cdot 10^{-3}$  mol), sous agitation pendant 2 heures (figure III.1). La réaction a été effectuée dans un bécher, ce dernier est resté dans un étuve pendant une nuit à  $100^\circ\text{C}$  après récupération le mélange a été filtré avec un papier filtre et rincé avec l'éthanol, on obtient à la fin des cristaux bleus.

### III.2.2. Synthèse MIL-101 (Cr)

Le MOF-101 a été synthétisé par une méthode hydrothermale selon la littérature [2] 0.166 g de  $\text{H}_2\text{BDC}$  (1 mmol) et 0.4 g de nitrate de chrome nanohydraté (1mmol) ont été dissout dans 14.4 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  sous agitation pendant 2 heures (figure III.1). La réaction a été effectuée dans un bécher. Ce dernier est resté dans un étuve pendant une nuit à  $100^\circ\text{C}$  après on a fait une filtration avec un papier filtre et on rince avec l'éthanol, on obtient un poudre bleue.



**Figure III.1** : synthèse MIL101 et MIL53 pendant l'agitation.

### III.3 Méthodologie d'analyse du colorant étudié (L'adsorbat)

#### III.3.1 Généralités sur le méthyle orange

Le méthyle orange (MO), autrement appelé L'hélianthine, ou encore orangé de méthyle, est un colorant de forme cristaux orange. C'est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). La modification du système conjugué par la protonation de la double liaison provoque un changement du maximum d'absorption.

On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Sa formule chimique est  $C_{14}H_{14}N_3O_3S^-$ ,  $Na^+$  lorsqu'il est sous forme de sel. Le couple acide-base correspondant est  $NH^2-Phen-N=N-Phen-SO^3^- / NH^{+2}-Phen-N-NH-Phen-SO^3^-$ . Le pKa de ce couple est 3,39. Son nom date du XIXe siècle et emprunte à la plante hélianthe (du latin *helianthus* - du grec *hêlios*, « soleil », et *anthos*, « fleur ») [3].

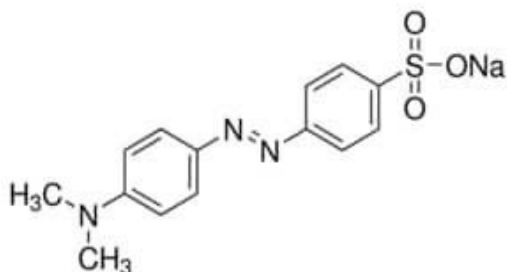


Figure III.2: Structure Chimique de méthyle



Figure III.3: Le méthyle orange en poudre

Orange (MO)

#### III.3.2. Couleurs de l'indicateur méthyle orange

L'orange de méthyle est un indicateur de pH fréquemment utilisé dans les titrages en raison de son changement de couleur clair et distinct. Parce qu'il change de couleur au pH d'un acide de milieu de gamme, il est habituellement utilisé dans les titrages pour les acides. Contrairement à un indicateur universel, le méthyl-orange n'a pas un spectre complet de changement de couleur, mais a un point final plus net. Dans une solution devenant moins

acide, le méthyl-orange passe du rouge à l'orange et finalement au jaune, l'inverse se produisant pour une solution qui augmente en acidité [4].

**Tableau III.2** : caractéristique du méthyle orange

Indicateur	Couleur (acide)	Transition (approximativement)	Couleur (base)
Méthyle orange	Rouge	3,1 à 4,4	Jaune
Méthyle orange en solution dans le xylène cyanole	Pourpre	3,2 à 4,2	Vert

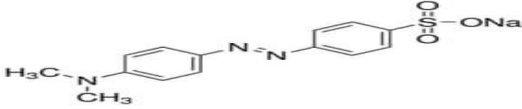
Le méthyle orange (MO), est l'un des acides/ aminés bien connus et a été largement utilisé dans l'industrie du papier, d'impression, textile pharmaceutique et les laboratoires. Le méthyle orange un colorant anionique appartient au groupe de colorants azoïque. Le groupe des colorants azoïques a l'azote dans la molécule. La présence d'un groupe azoïque (N = N) sur MO et sa faible biodégradabilité en font un sujet de préoccupation Pour la science environnementale [5]

### III.3.3. Caractéristiques physico-chimiques du méthyle orange (MO)

Les aminoazobenzène sont protonés en fonction du pH aussi bien sur le groupe amino que sur l'azote-b du groupe azo. Pour les hydroxyazoïques, c'est le groupe -OH qui est impliqué dans un équilibre acide-base. Lorsque les colorants fixent des protons, les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  sont déplacées et la coloration de la solution change. Cette faculté de changer de couleur en fonction du pH fait que les colorants azoïques sont souvent utilisés comme indicateurs colorés dans des réactions de dosage acido-basique [6].

Les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont regroupées dans le tableau III.3 :

Tableau III.3. : Propriétés physico-chimique du colorant azoïque méthyle orange [7].

<b>Nom</b>	sodium;4-[[4 (diméthylamino)phényl]diazényl]benzenesulfonate
<b>Structure</b>	
<b>Nom chimique</b>	L'orange de méthyle; 547-58-0; Orange III; Gold Orange; Eniamethyl Orange; Helianthine
<b>Formule moléculaire</b>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S
<b>Masse molaire</b>	327,334 g/mol
<b>PKa</b>	3,39
<b>λmax</b>	A pH acide λmax = 505 nm A pH basique λmax = 465 nm

### III.3.4. Préparation des solutions du méthyle orange (MO)

Pour préparer une solution mère étalon du méthyle orange à 1000 mg/l, On dissout 1g du méthyle orange dans 1000 ml d'eau distillée dans une fiole jaugé à l'aide d'un agitateur magnétique nous avons obtenu une solution homogène. Le pH des solutions est de 6,32.

Les solutions filles étalons de ce colorant sont obtenues par dilution de la solution mère avec différents volumes d'eau distillée. A partir de solution mère déjà préparées nous avons pris les volumes suivants en ml (10, 20, 30, 40, 50, 100). Chaque volume de la solution est dilué jusqu'à (100 ml). Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Avec

C1 : concentration de la solution mère

C2 : concentration de la solution fille

V1 : volume de la solution mère à prélever

V2 : volume de la solution fille

### III.3.5. Méthode d'analyse du méthyle orange (MO)

#### III.3.5.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert.

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

Avec:

A: absorbance;

I: intensité du faisceau émergent(A) ;

$I_0$ : Intensité du faisceau incident (A) ;

K: coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ( $\text{l.cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ) ;

C : concentration massique du composé dosé (g/l) ; l: épaisseur de la cuve (cm).



**Figure III.4** : un spectrophotomètre

### III.3.5.2. Courbe d'étalonnage du méthyle orange

Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes: 2,4, 6,8, 10, 12 mg/l successivement.

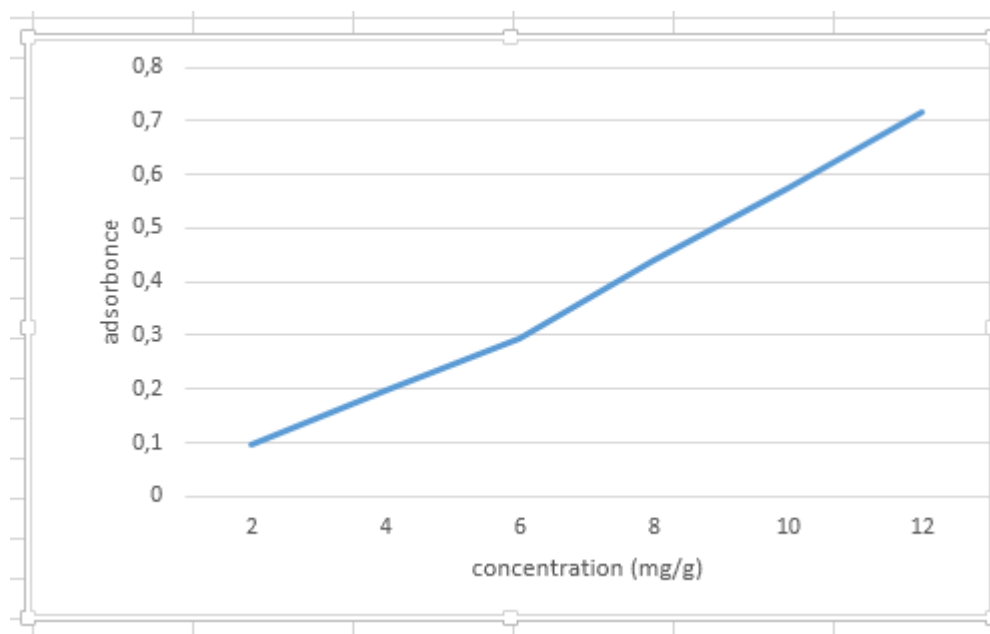
L'analyse par l'absorption UV-visible avec une  $\lambda_{\max} = 466 \text{ nm}$ , a donné les résultats suivant:

Concentration mg/l	Les absorbances
2	0.095
4	0.199
6	0.294
8	0.440
10	0.574
12	0.717



**Figure III.5 :** les échantillons préparés du (MO)

La variation de l'absorbance en fonction des concentrations est représentée dans la Figure III.6



**Figure III.6 :** Courbe d'étalonnage du MO

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

Les essais d'adsorptions du méthyle orange sur les différents adsorbants préparés ont été réalisés en régime statique en utilisant le dispositif expérimental représenté par la figure III.7. Ce dispositif est constitué d'un bécher d'une capacité de 500 ml et un agitateur magnétique.

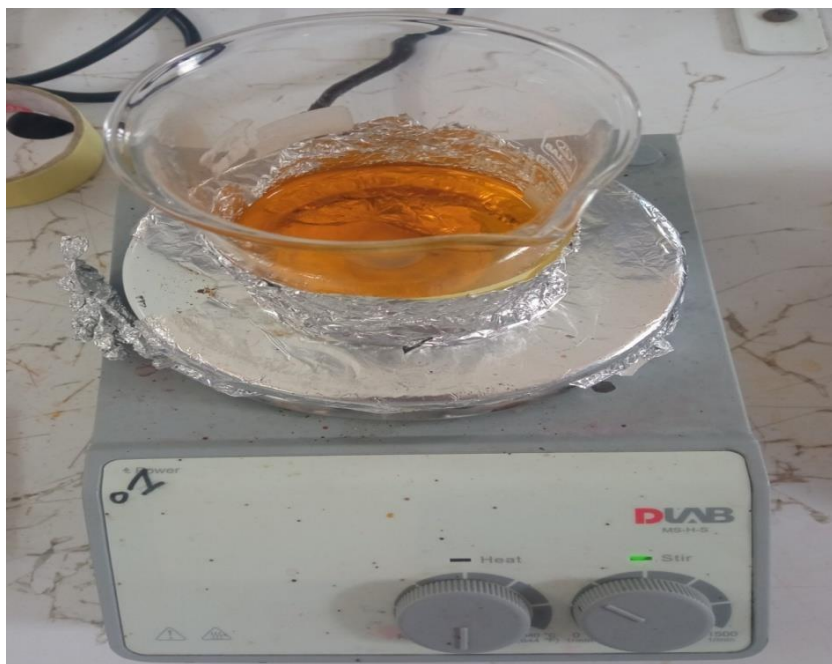


Figure III.7: Dispositif expérimental utilisé.

### III.5. Essais d'adsorption

#### III.5. 1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Le temps de contact est l'un des paramètres importants pour l'emploi réussi des adsorbants. Dans le dispositif expérimental représenté par la figure III.7, on met en contact 0.2g de poudre obtenue de la synthèse MILL53 et Mill101 avec 100 ml de solution à 10mg/l de méthyle orange (MO) à pH 6. Le mélange est agité à une vitesse de 500 tr/min. La réaction se déroule à la température ambiante (25 °C). Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps, puis centrifugés pendant 10 minutes dans une centrifugeuse et enfin analysés par spectrophotomètre.

### III.5. 1. Paramètres affectant l'adsorption du (MO) sur le MOF

Pour améliorer le pouvoir adsorbant du MOF vis-à-vis du colorant de méthyle orange, nous avons opté pour l'optimisation des conditions opératoires suivantes : masse d'adsorbant et le pH

#### III.5.1.1. Effet de la masse de l'adsorbant

Afin d'optimiser la masse du MOF nécessaire pour l'élimination du (MO), on met 100 ml de la solution de (MO) à 10 mg/l dans une série de béchers, on ajoute des quantités croissantes de l'adsorbant, variant de 0.02 à 0.3 g. L'agitation se déroule à 500 tr/min à la température ambiante de 25 °C. Au moment de l'équilibre, des prélèvements sont effectués et analysés.

#### III.5.1.2. Effet du pH initial de la solution du méthyle orange

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'adsorption car il influence directement sur la charge de la surface des adsorbants et la nature des espèces ioniques des adsorbats. De fait l'adsorption ou la capacité d'adsorption évolue certainement avec le pH. Nous avons donc trouvé judicieux d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption du (MO) par (MOF).

Pour cela nous avons mélangé 100 ml d'une solution du (MO), de concentration initiale 10 mg/l avec 0.2 g d'adsorbant et ce pour un domaine de pH variant de 4 à 12, 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.



Figure III.8 : un pH mètre

#### III.5.1.3. Tracé des isothermes d'adsorption

Dans le même dispositif expérimental précédemment décrit, une quantité de 0.2 g du 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 (MO) est comprise entre 10 et mg/l. Le mélange est agité à une vitesse de 500 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), on effectue des prélèvements pour mesurer la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ) en (MO). Cette analyse permet de doser la concentration à l'équilibre ce qui permet d'évaluer la quantité de l'adsorbat 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 (MO) à l'équilibre:

$$x/m=f(C_e).$$

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

Afin d'examiner la possibilité de modélisation des résultats expérimentaux obtenus, nous avons adopté deux modèles très appliqués dans l'adsorption en mode statique, ce sont les modèles de Langmuir et Freundlich. L'emploi des équations linéaires de ces deux modèles sur les résultats expérimentaux obtenus, nous a permis de tracer les isothermes correspondantes à l'adsorption du (MO) sur l'adsorbant.

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

Afin d'examiner la cinétique de transfert de masse du (MO) à la surface du MOFs, deux modèles cinétiques ont été utilisés. La conformité entre les données expérimentaux et le modèle prédit se basent sur les valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ), plus la valeur  $R^2$  est proche de l'unité plus le modèle est mieux représentatif pour décrire correctement la cinétique d'adsorption du(MO) sur (MOFs).

Dans le dispositif expérimental décrit dans la figure III.4, on met 0.2g de l'adsorbant en contact avec 100 ml d'une solution (MO) à 10 mg/l. La température est fixée 25 °C. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps différents. Ils sont ensuite analysés par spectrométrie d'absorption moléculaire.

### Conclusion

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

## Références bibliographiques

- [1] **F. Millange, C. Serre, et F. Férey**, « Synthesis, structure determination and properties of MIL-53 as and MIL-53ht: the first CrIII hybrid inorganic-organic microporous solids: CrIII (OH). {CO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>} · {HO<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>H} x», Chem. Comm., 2002, 822-823.
- [2] **M. Suresh, B. David Raju et K. S. Rama Rao**, « Metal organic framework MIL-101(Cr) for dehydration reactions », J. Chem. Sci., 2014, 527–532.
- [3] Www. Fr.wikipedia.org > wiki >Hélianthine
- [4] **Tir Mabrouka et Kadri Samah**, Elimination de colorant (Méthyl orange) par des hydroxydes doubles lamellaires (HDLS), Mémoire de Master académique, université echahid hamma lakhdar-EL-OUED, faculté de technologie, 2018
- [5] **MERAD BOUDIA Sanaa**, Préparation-de-Composites-Bentonites-P4VP-Application à l'adsorption de colorants, Mémoire de Master, université Abou –Bekr Belkaid–TLEMCEM, Faculté des Sciences département de Chimie ,2018
- [6] **BOUANIMBA Nour**, Modélisation et Optimisation de la Cinétique de Dégradation Photocatalytique de Polluants Organiques en solutionAqueuse, Mémoire de MAGISTER en Chimie, Université mentouri CONSTANTINE, Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, 2009
- [7] **Alaounia Nadjette**, Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) enprésence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel, Mémoire de MAGISTER, Université badji mokhtar, ANNABA, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, 2009

# Chapitre IV :

## Résultats et discussions

## Introduction

Afin d'évaluer l'efficacité du MOFs nous allons tout d'abord étudier l'adsorption du colorant le méthyle orange sur ce matériau. Nous avons également étudié l'influence de différents paramètres opératoires tels que le pH, la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du(MO).

Nous présenterons la modélisation des résultats d'adsorption pour définir le modèle qui convient le mieux à cette réaction par différents modèles à savoir le modèle de Langmuir, Freundlich, et le modèle de pseudo premier ordre et pseudo second ordre.

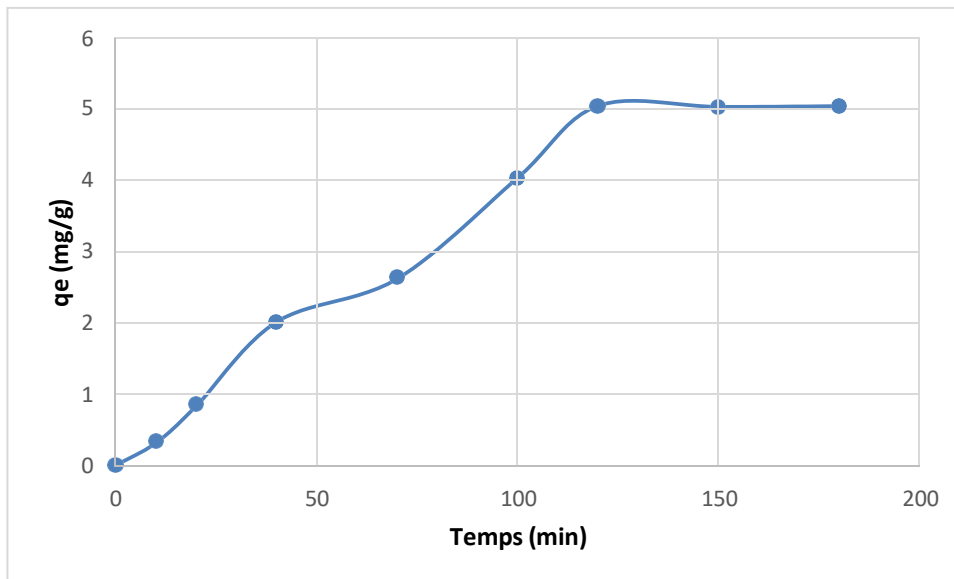
### IV.1. Essais d'adsorption

#### IV.1.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

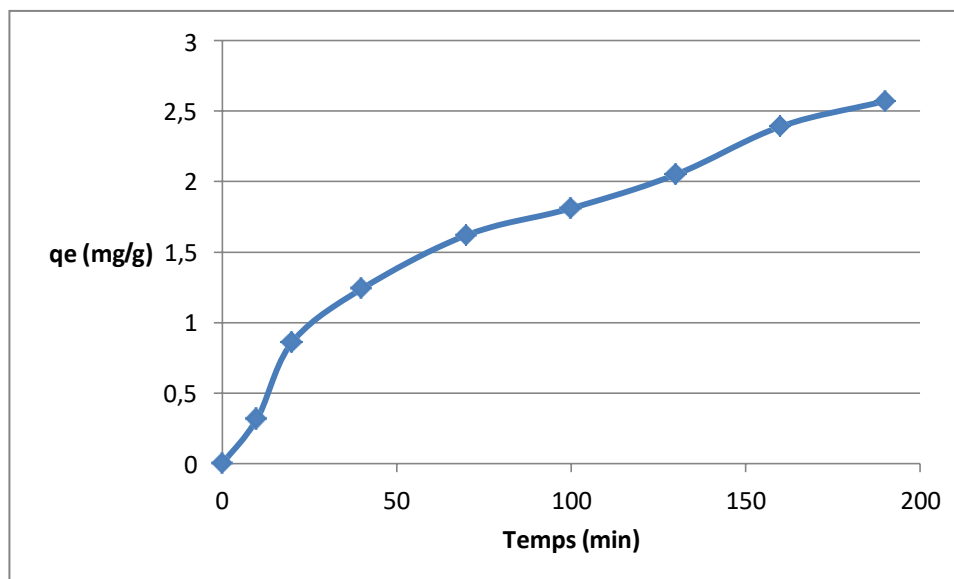
Les résultats obtenus représentés dans Le tableau IV.1, figure IV.1 et figure IV.2 ci-dessous montrent la variation de la concentration de la solution en MO en fonction du temps pour une concentration initial de 10 mg/l

**Tableau IV.1 :** Variation de la concentration de la solution en MO en fonction du temps

T	Mill 53				Mill 101		
	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	R	t	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	R
0	11,16	0	0	0	10,97	0	0
10	10,54	0,31	5,55	10	10,33	0,32	5,83
20	9,51	0,825	14,78	20	9,25	0,86	15,67
40	7,15	2,005	35,93	40	8,48	1,24	22,69
70	5,94	2,61	46,77	70	7,73	1,62	29,53
100	3,11	4,025	72,13	100	7,34	1,81	33,09
120	1,09	5,035	90,23	130	6,78	2,05	37,37
150	1,12	5,02	89,96	160	6,18	2,39	43,66
180	1,1	5,03	90,14	190	5,83	2,57	46,85



**Figure IV.1 :** L'effet du temps de contact sur l'adsorption du MO sur le Mil 53



**Figure IV.2 :** L'effet du temps de contact sur l'adsorption du MO sur le Mil 101

La figure IV.1 montre que la courbe obtenue est une courbe croissante qui se termine par un palier, celui-ci indique que l'équilibre est atteint par contre la figure IV.2 montre une courbe croissante qui ne se termine pas par un palier ceci explique que après 180 min on n'atteint pas le temps d'équilibre c'est pour cela on a choisi le MIL53 pour continuer notre étude.

Concernant le MIL53 On observe que la capacité d'adsorption augmente avec le temps et atteint pratiquement l'équilibre après 120 minutes avec un pourcentage d'élimination d'environ 90.23 %. La quantité du MO adsorbée sur MIL 53 est 5.035 mg/g. En fait, pendant l'adsorption des colorants, le phénomène d'adsorption se produit en plusieurs étapes, tout d'abord les molécules du colorant peuvent atteindre la couche limite, ensuite, elles doivent diffuser dans les sites intérieurs du MOF, et en enfin, l'adsorbat est adsorbé sur les sites actifs à l'intérieur de la particule de l'adsorbant.

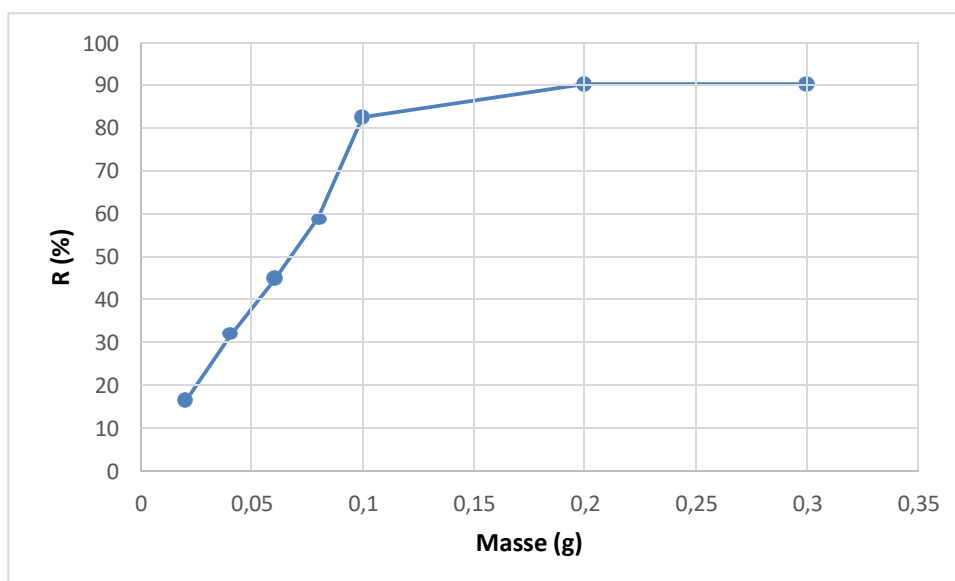
#### IV.1.2. Paramètres affectant l'adsorption du (MO) sur le Mil\_53

##### IV.1.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse du MIL53 sur l'adsorption du (MO) est représenté sur la figure IV.3 et illustré dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2 :** Variation du rendement d'élimination du (MO) en fonction de la masse.

Masse (g)	C <sub>0</sub> (mg/l)	C <sub>e</sub> (mg/l)	R (%)
0,02	13,26	11,14	15,98
0,04	14,57	10	31,36
0,06	15,33	8,52	44,42
0,08	15,19	6,22	59,05
0,1	11,69	2,04	82,54
0,2	11,16	1,09	90,23
0,3	12,22	1,2	90,18



**Figure IV. 3 :** Variation du pourcentage d'élimination du (MO) en fonction de la masse du Mil-53

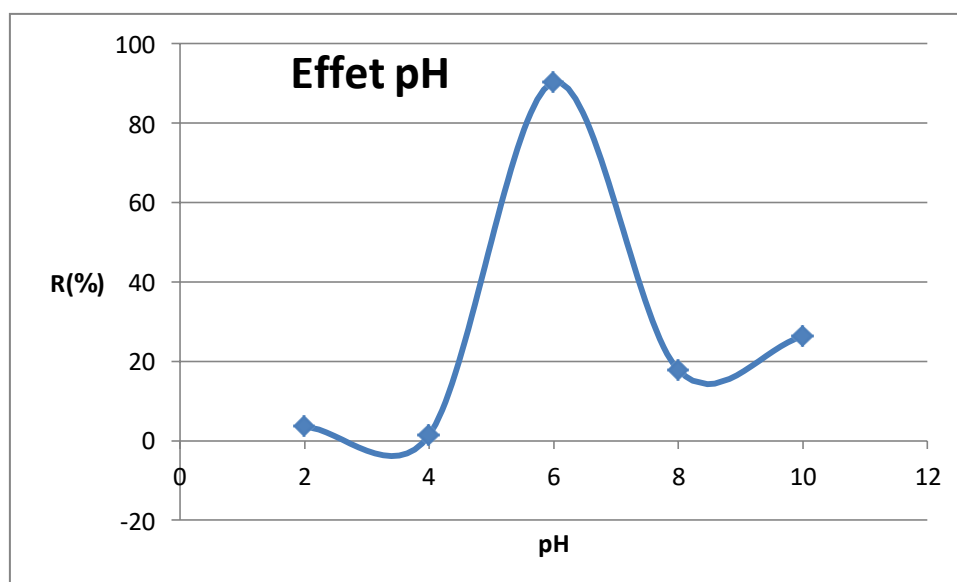
Les résultats montrent que l'adsorption augmente proportionnellement avec la masse du MOF entre 0,02 et 0,2 g. En effet, le rendement d'élimination du (MO) augmente considérablement jusqu'à une valeur optimale avoisinant les 90,23 %. Au-delà de 0,2 g un palier est obtenu avec une adsorption qui continue d'une manière constante, pouvant atteindre les 90,18 % pour une masse de 0,3 g de Mill53. L'adsorption rapide et croissante dans le premier intervalle de masse est due à la disponibilité de sites actifs sur la surface de l'adsorbant qui facilite la fixation de (MO). Quand le palier est atteint, l'adsorption du colorant sur les sites actifs de (Mil 53) reste presque constante, car l'équilibre d'adsorption est atteint.

#### IV.1.2.2. Effet du pH initial de la solution du (MO)

Le tableau IV.3 et la figure IV.4 ci-dessous présentent les résultats de la variation du rendement d'élimination du (MO) en fonction du pH.

**Tableau IV.3 :** Variation du rendement d'élimination du (MO) en fonction du pH.

pH	C <sub>0</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/g)	R (%)
2	14,38	13,86	3,61
4	13,88	13,69	1,36
6	11,16	1,09	90,23
8	11,69	9,61	17,79
10	11,16	8,23	26,25

**Figure IV.4 :** Effet du pH sur l'adsorption du (MO)

La figure IV.4 montre une augmentation de la quantité adsorbée de MO entre pH = 2-6 de 3.61 % à 90.23%. Pour le domaine du pH= 6-10 on remarque une diminution de la quantité adsorbée pour atteindre un minimum de 26.25 %. 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<sup>+</sup> ce qui diminue l'interaction des ions du MO (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant et empêche la formation de liaisons entre le MO et le site actif, en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions H<sup>+</sup> et le colorant cationique pour les sites d'adsorption. Par contre au pH élevé, la concentration en H<sup>+</sup> diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les

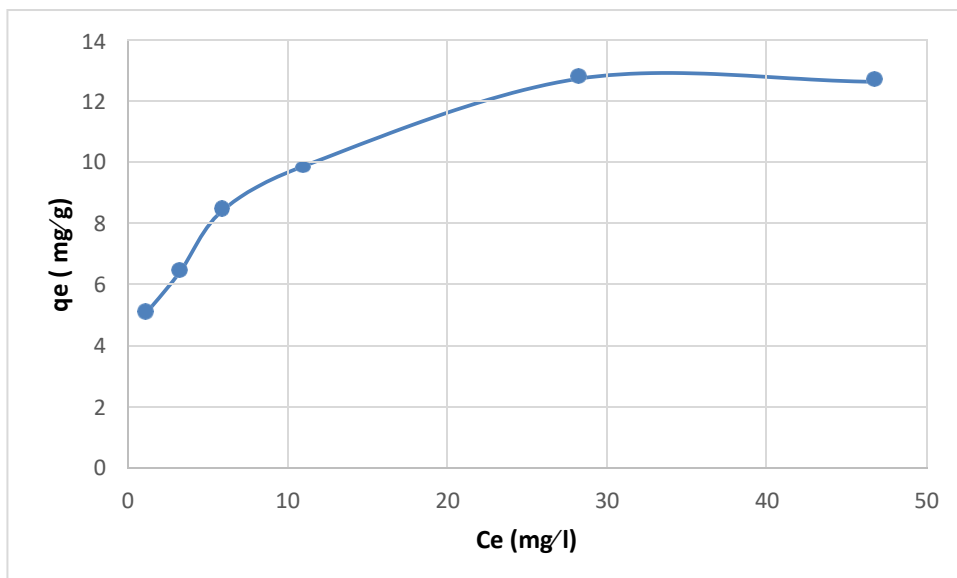
ions du colorant et les sites de la surface. Par la suite, les expériences seront réalisées à pH initial de la solution pH = 6.

### IV.1.3. Tracé des isothermes d'adsorption

Le tableau IV.4 regroupe les résultats d'adsorption obtenus et l'isotherme obtenue est représentée par la figure IV.5.

**Tableau IV.4 :** Variation de la capacité d'adsorption du Mill53 en fonction de la concentration à l'équilibre du (MO).

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)
11,16	1,09	5,035
16	3,22	6,39
22,68	5,88	8,4
30,7	10,985	9,8575
53,65	28,22	12,715
72	46,77	12,615



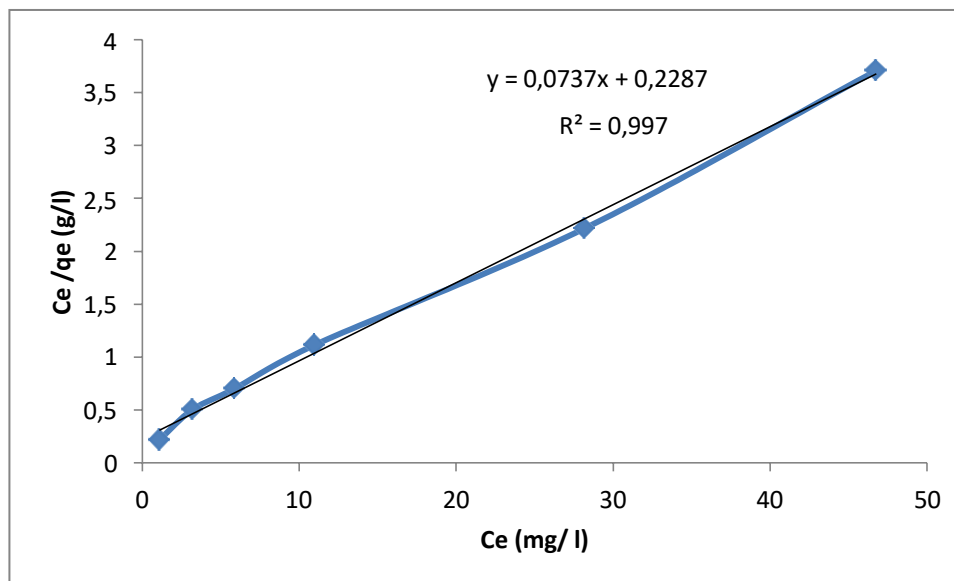
**Figure IV.5 :** Isothermes d'adsorption du (MO) sur Mill53.

Les résultats du tableau ci-dessus montrent que le Mill53 synthétisé possède un pouvoir adsorbant assez important vis-à-vis du (MO). L'isotherme est de type I. La capacité

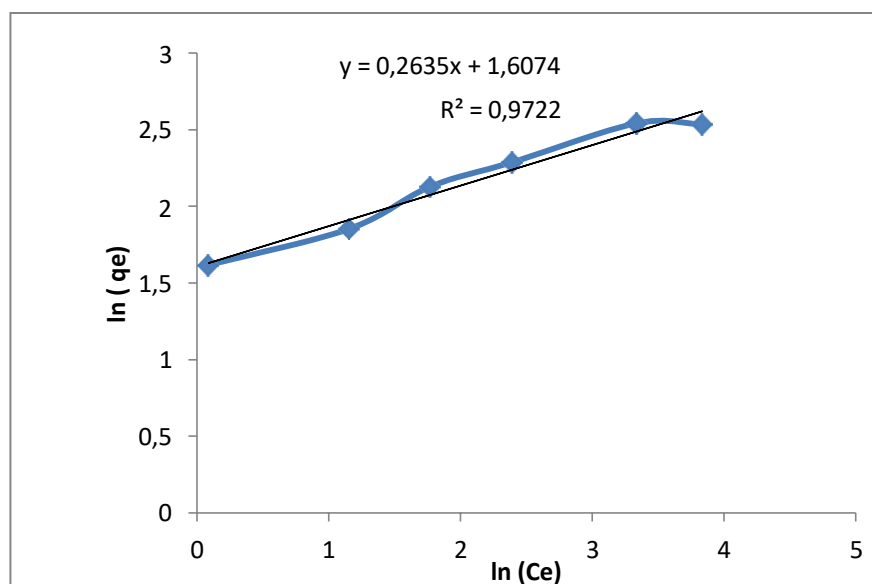
d'adsorption maximale du matériau (Mill53) vis-à-vis du (MO), déterminée sur le palier de l'isotherme est de 12.71 mg/g

## IV.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les figures IV.6 et IV.7 présentent les isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et Freundlich.



**Figure IV.6 :** Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.



**Figure IV.7 :** 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.5.

**Tableau IV.5 :** Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du (MO) sur (Mil53)

Modèle d'isotherme de Langmuir			Modèle d'isotherme de Freundlich		
$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (l/mg)	R	$K_F$ (mg/g)	n	R
13,69	0,320	0,998	4,987	3,802	0,985

D'après ce tableau on peut remarquer 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 (MO) sur le Mil53. Ceci est probablement dû à la distribution uniforme des sites actifs à la surface du Mil53. La valeur de n dans le modèle de Freundlich est supérieure à 1 ( $n > 1$ ), ce qui indique la grande intensité d'adsorption du (MO) sur le Mil53.

IV.3. Etude cinétique de l'adsorption du (MO) sur le Mil53

Les résultats de l'application des deux modèles cinétiques sont présentés dans les figures IV.8, IV.9, et les constantes cinétiques déduites de ces derniers sont regroupés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétiques étudiés.

Adsorbant	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	$k_1$ (1/min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	$R^2$
Mill53	0,015	5,49	0,945	0,0067	2,97	0,153

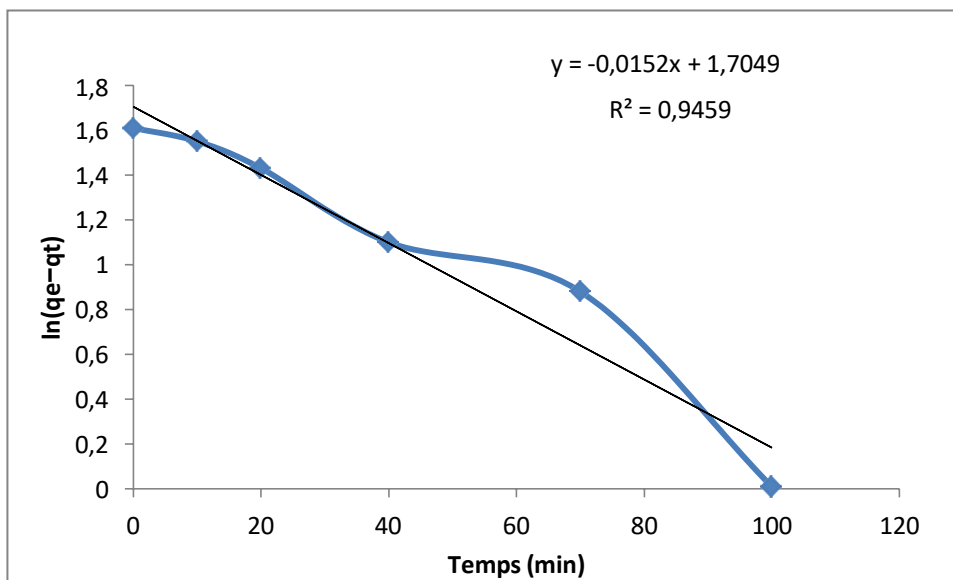
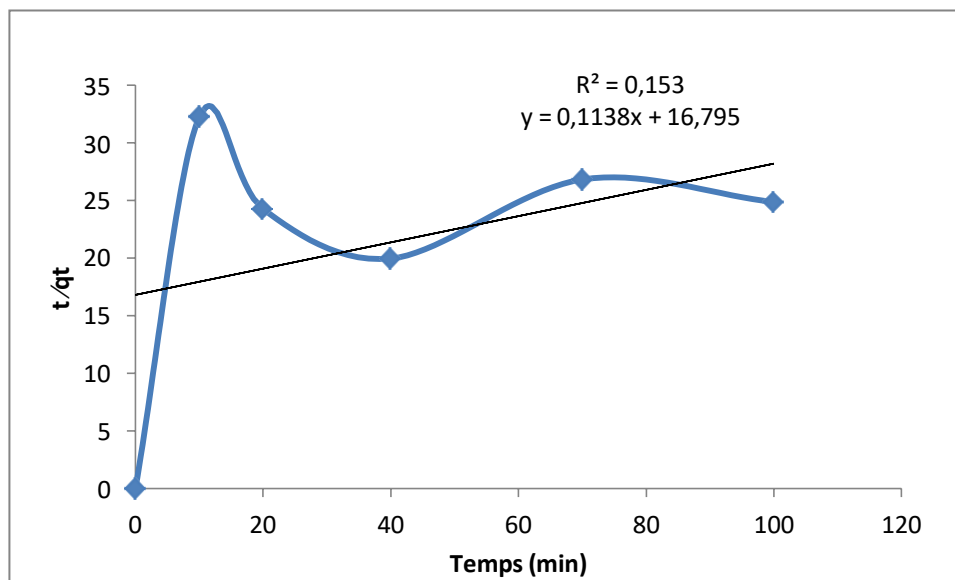


Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du (MO) sur Mill53.



**Figure IV.9 :** Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre pour l'adsorption du (MO) sur Mil53.

Le tableau IV.6 montre que la valeur du coefficient de corrélation pour le pseudo premier ordre est supérieure à celle du pseudo- deuxième ordre. Ceci indique que le modèle d'adsorption de pseudo- premier ordre est plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du (MO) sur Mill53.

## Conclusion

D'après les résultats d'optimisation des paramètres affectant l'adsorption du (MO) sur le MOF (Mill53) on peut conclure que, à la température ambiante (25 °C), un pH égale à 6, et une masse de 0.2 g de (Mill53), suffisaient à réduire la concentration initiale en colorant avec un taux considérable de l'ordre de 90,23% à un temps d'équilibre égale 120 min. L'isotherme d'adsorption obtenue lors de l'adsorption du colorant étudié sur le MOF correspond à une isotherme de type I. La capacité d'adsorption maximale de Mil53 vis-à-vis du (MO) déterminée sur le palier de l'isotherme est de 12.71mg/g. D'après ces résultats, nous pouvons également constater qu'il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le

modèle de Langmuir, à la température ambiante, ce qui indique que le modèle de Langmuir est le mieux approprié pour caractériser l'adsorption du (MO) sur Mill53. L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle de pseudo- premier ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du (MO) sur Mill53.

# Conclusion générale

### Conclusion générale

La pollution des eaux par les colorants industriels est un sérieux problème dans le monde. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement et la santé humaine. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux, notamment physicochimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption. La rentabilité d'un procédé de séparation basé sur l'adsorption est très dépendante de l'adsorbant qui est utilisé.

Les matériaux poreux possèdent un très grand intérêt économique. Ils sont couramment utilisés pour la purification, catalyse, et la séparation. C'est pour cela des nombreuses recherches sont évoluées dans le but d'optimiser les performances des adsorbants actuels ou pour les remplacer par des matériaux plus performants tel que les MOFs qui sont des matériaux à base de polymères de coordination poreux.

Dans ce présent travail, nous avons étudié l'adsorption du colorant méthyle orange (MO) sur le MOF Mill 53 et Mill 101. Notre étude est axée sur deux parties :

- ✚ Synthèse des adsorbants
- ✚ Suivi des différents paramètres influençant la fixation du colorant sur l'adsorbant

Dans la première partie, nous avons effectué la synthèse de Cr-Mill 53 et Cr-Mil 101 par la méthode hydrothermale.

Dans la deuxième partie, nous avons testé les performances de ces matériaux, et pour cela plusieurs essais d'adsorption du colorant ont été réalisés en prenant en compte de l'influence de plusieurs paramètres. Cette étude a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- La décoloration de méthyle orange atteint 90,23% pour une masse de 0,2g d'adsorbant Cr-Mill 53, une concentration initiale de 10 ppm du colorant, et une vitesse d'agitation égale à 500 tr/min (rpm).
- Une décoloration observée pour un pH= 6

## Conclusion Générale

---

- La cinétique d'adsorption atteint son équilibre à 120 min et le modèle cinétique du pseudo-premier ordre s'applique bien dans le cas du système adsorbant/adsorbant étudié.
- La modélisation des isothermes obtenues montre que le modèle de Langmuir décrit la meilleure adsorption du MO sur le Cr-Mill53.

En conclusion, ce travail nous a permis de maîtriser des différentes méthodes de synthèse des MOFs en générale, et l'évaluation des capacités importantes de Cr-Mill 53 comme adsorbant dans l'élimination du colorant méthyle orange (MO).