

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DU 20 AOUT 1955 - Skikda



Faculté des Sciences et Technologies
Département de pétrochimie



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Industrie pétrochimique.

Spécialité : Catalyse en génie pétrochimique

Thème:

**Synthèse d'un catalyseur à base de noyaux de dattes
variétés Gharss: utilisation dans la dégradation du vert
de malachite**

Realisée Par :

❖ NEMDILI Souad Lyna.

Encadré Par :

Dr. KRID Ferial.

Année Universitaire: 2022/2023

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma chère maman

Tu es la lumière qui éclaire ma vie, le roc sur lequel je m'appuie et le cœur qui bat au rythme du mien.

Merci du fond du cœur pour tout ce que tu as fait et continue de faire pour moi.

Cher papa

Tu es mon héros, mon modèle et mon pilier, que cette dédicace soit un témoignage de mon amour éternel et ma reconnaissance sur tout ce que tu as sacrifié pour moi

Merci papa.

Mes trésors Chahd, Dirine et Mirri

Mon petit ange Aissa

Toute ma grande famille

Mima, Jedou, mes tantes (Nadjiba, Nardjessa et Toutou) et mes frères et sœurs (Djihed, Louay, Amdjed, Manef, Nibelle et Hani)

A mes amies

Oumaima, Amira, Silina, Mena, Rahma, Asma, Maria, Rayen et Kouloud

ملخص:

يركز هذا العمل على تطوير مادة ميزوبورية انطلاقاً من مادة عضوية واستخدامها في امتصاص صبغة الملاخيت الخضراء

أولاً، تم تصنيع اثنين من الفحم النشط، باستخدام نوى التمر من صنف "غرس".

تم إنتاج الفحم النشط بطريقتين مختلفتين

بطريقة التنشيط، ويتم تنشيطها قبل الانحلال الحراري

عن طريق الكربنة والتنشيط مع أكسيد المنغانيز

تم استخدام الفحم النشط المصنع بشكل فعال لامتناز ملاخيت الأخضر من محاليل بتركيزات مختلفة من الملون في درجة حرارة الغرفة 20 درجة مئوية. ثم درسنا تأثير مختلف العوامل على كفاءة الفحم

الكلمات المفتاحية: الفحم النشط، بيروكسيد الهيدروجين، الامتناز، الصبغة، الملاخيت الأخضر، الكربنة، نوى التمر

Résumé:

Ce présent travail porte sur l'élaboration d'un matériau mésoporeux à partir d'une matière organique et son utilisation dans l'adsorption pour éliminer le colorant vert de malachite.

En premier lieu, deux charbons actifs (CA1 et CA2) ont été synthétisés, en utilisant les noyaux des dattes de la variété Ghers,

L'élaboration des charbons actifs a été réalisée par deux différentes méthodes :

- Par méthode d'activation chimique suivie par une calcination
- Par carbonisation puis activation avec MnO_2 .

Les CA synthétisés ont été utilisés efficacement pour l'adsorption du colorant

Vert de malachite des solutions des différentes concentrations à température ambiante 20°C. Puis on a étudié l'effet des différents paramètres (concentration du colorant, masse du charbon et addition de H_2O_2) sur l'efficacité des charbons.

Mots clés : charbon actif, adsorption, colorant, vert de malachite, H_2O_2 , carbonisation, noyaux des dattes.

Abstract:

This work focuses on the development of a mesoporous material from organic matter and its use in the adsorption of malachite green dye.

First, two active coals (CA1 and CA2) were synthesized, using the dates nuclei of the Ghers variety. The production of the active coals was carried out by two different methods:

- By activation method, and activated before pyrolysis.
- By carbonization and activation with MnO_2 .

Synthesized ACs were used effectively for adsorption Malachite green of different concentrations the solutions at room temperature 20°C . Then we studied the effect of different parameters (dye concentration, coal mass and addition of H_2O_2) on the efficiency of the coals.

Keywords: Charcoal, adsorption, malachite green, H_2O_2 , carbonization, date nuclei.

LISTE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Chapitre I : Généralités sur les colorants	
I.1. Historique des colorants.....	4
I.2. Définition.....	4
I.3. Utilisations des colorants.....	5
I.4. Classifications des colorants.....	5
I.4.1. Classification chimique.....	5
I.4.1.1. Colorants azoïques.....	5
I.4.1.2. Colorants anthraquinoniques.....	6
I.4.1.3. Colorants phtalocyanines.....	6
I.4.2. Classification tinctoriale.....	7
I.4.2.1. Colorants basiques ou cationiques.....	7
I.4.2.2. Colorants acides ou anioniques.....	7
I.4.2.3. Colorants à complexe métallique.....	8
I.4.2.4. Colorants réactifs.....	8
I.5. Vert de malachite.....	8
I.6. Effets des colorants sur l'environnement.....	9
I.6.1. Les dangers évidents.....	9
I.6.2. Dangers à long terme.....	10
I.7. Procédés de Traitement des effluents chargés en colorants.....	11
I.8. Conclusion.....	11
Chapitre II : Phénomène d'adsorption	
II.1. Introduction.....	12
II.2. Définition générale de l'adsorption.....	12
II.3. Paramètres influant sur l'adsorption.....	12
II.4. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?.....	13
II.5. Type d'adsorption.....	13
II.5.1. Physisorption.....	13
II.5.2. Chimisorption.....	14
II.5.3. Application.....	15
II.6. Description du mécanisme d'adsorption.....	16
II.7. Équilibre d'adsorption sur un solide.....	17

II.7.1. Cinétique d'adsorption.....	17
II.8. Isothermes d'adsorption.....	17
II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	18
II.8.2. Modèle d'isotherme d'adsorption.....	20
II.8.2.1. Modèle de Langmuir.....	20
II.8.2.2. Théorie de BET.....	22
II.8.2.3. Modèle de Freundlich.....	23
II.9. Types d'adsorbants	24
II.9.1. Charbons actifs.....	24
II.9.2. Adsorbants minéraux.....	24
II.9.2.1. L'argile	24
II.9.2.2. La zéolithe.....	25
II.9.2.3. L'alumine activée.....	25
II.9.2.4. Le gel de silice.....	25
II.9.3. Adsorbants à base de polymère.....	25
II.10. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	26
II.10.1. La température.....	26
II.10.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat.....	26
II.10.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	26
II.11. Application de l'adsorption en phase liquide.....	27
II.12. production des datte En l'algérie.....	27
II.13 La datte	28
II.14. Spécificités des noix de la variété Ghars	28
II.15. Conclusion.....	29

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1. Introduction	30
III.2. Méthodologie de travail.....	30
III.2.1. Préparation du charbon actif à partir des noyaux dattiers.....	30
III.3. Rendement de synthèse des charbons actifs.....	32
III.3.1. rendements de synthèse des charbons actifs.....	32
III.3.2. Le « Burn-off ».....	33
III.4. Dégradation du vert de malachite par les deux charbons actifs (CA1 et CA2).....	33
III.4.1. Matériels et produits utilisés.....	34
III.4.1.1. Petit matériel.....	34
III.4.2.2. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis).....	34
III.4.2.3. Produits et les réactifs.....	34

III.5. Résultats et discussions.....	34
III.5.1. Courbe d'étalonnage de vert de malachite.....	34
III.5.2. Effet de temps de contact.....	35
III.5.3. Effet de masse des adsorbants.....	36
III.5.3.1. Efficacité des différentes masses.....	38
III.5.4. Effet de concentration initiale du colorant.....	38
III.5.4.1. Efficacité des différentes concentrations.....	41
III.6. Effet d'addition de H ₂ O ₂	42
IV.7. Cinétique de la réaction.....	43
III.7.1. Cinétique des différentes concentrations de VM.....	44
III.8. Isotherme d'adsorption.....	47
III.8.1. Isotherme de Langmuir.....	48
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	52

Liste des figures

Figure I.1 Structure chimique du colorant azoïque.....	6
Figure I.2 structure chimique de la molécule anthraquinone.....	6
Figure I.3 Structure chimique des phtalocyanines.....	6
Figure I.4 Structure chimique du colorant (C.I .Basic Green 4).....	7
Figure I.5 Structure chimique du colorant (C.I .AcidRed 27).....	7
Figure I.6 Le vert de malachite.....	9
Figure I.7 Structure chimique du VM.....	9
Figure II.1 Etapes décrivant le phénomène d'adsorption.....	13
Figure II.2 Schéma de l'adsorption physique.....	14
Figure II.3 Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant.....	16
Figure II.4 Structure du volume poreux d'un bon adsorbant.....	17
Figure II.5 Les isothermes d'adsorption en phase liquide.....	20
Figure II.6 Modèle d'adsorption en monocouche.....	22
Figure II.7 Modèle d'adsorption en multicouches.....	22
Figure II.8: Les compositions de datte.....	28
Figure III.1 Tamiseur AS200 basic.....	30
Figure III.2 Broyage et tamisage.....	30
Figure III.3 Four Nabertherm.....	31
Figure III.4 Charbon actif obtenu.....	31
Figure III.5 Courbe d'étalonnage de VM.....	35
Figure III.6 Effet de temps de contact sur l'adsorption de VM sur les deux adsorbants.....	36
Figure III.7 Effet de de masse d'adsorbant CA1 sur l'adsorption de VM sur les deux adsorbants.....	37
Figure III.8 Effet de de masse d'adsorbant CA2 sur l'adsorption de VM sur les deux adsorbants.....	37
Figure III.9 Rendement des deux masses d'adsorbant.....	38
Figure III.10 C/C ₀ du VM en fonction du temps dans une solution de C=20 ppm.....	39
Figure III.11 C/C ₀ du VM en fonction du temps dans une solution de C=15 ppm.....	39

Figure III.12 C/C_0 du VM en fonction du temps dans une solution de $C=10$ ppm.....	40
Figure III.13 C/C_0 du VM en fonction du temps dans une solution de $C=7$ ppm.....	40
Figure III.14 C/C_0 du VM en fonction du temps dans une solution de $C=5$ ppm.....	41
Figure III.15 Efficacité des différentes concentrations.....	41
Figure III.16 C/C_0 du VM en fonction du temps avec 0.3 g des réactifs et 1.5 ml de peroxyde d'hydrogène.....	42
Figure III.17 C/C_0 du VM en fonction du temps avec 0.3 g des réactifs et 2.5 ml de peroxyde d'hydrogène.....	42
III.18 C/C_0 du VM en fonction du temps avec 0.3 g des réactifs et 4 ml de peroxyde d'hydrogène.....	43
Figure III.19 Représentation de $\ln(C_0/C_t)$ du VM ($C= 20$ ppm) en fonction du temps pour CA1 et CA2.....	44
Figure III.20 représentation de $\ln(C_0/C_t)$ du VM ($C= 15$ ppm) en fonction du temps pour CA1 et CA2.....	45
Figure III.21 représentation de $\ln(C_0/C_t)$ du VM ($C= 10$ ppm) en fonction du temps pour CA1 et CA2.....	45
Figure III.22 représentation de $\ln(C_0/C_t)$ du VM ($C= 7$ ppm) en fonction du temps pour CA1 et CA2.....	46
Figure III.23 représentation de $\ln(C_0/C_t)$ du VM ($C= 5$ ppm) en fonction du temps pour CA1 et CA2.....	46
Figure III.24 Isotherme d'adsorption de VM par CA1.....	47
Figure III.25 Isotherme d'adsorption de VM par CA2.....	48
Figure III.26 Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du VM par CA1.....	48
Figure III.27 Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du VM par CA2.....	49
Figure III.28 Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du VM par CA1.....	49
Figure III.29 Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du VM par CA2.....	50

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupes Chromophores et Auxochromes.....	5
Tableau I.2: Caractéristiques physico-chimique du vert de malachite.....	9
Tableau II.1 : production des dates en Algérie de la campagne agricole en quintaux.....	27
Tableau II 2 : Composition chimique des noix de la variété Ghars.....	29
Tableau III.1 : Rendements de synthèse des charbons actifs.....	33
Tableau III.2 : Perte de masse « Burn-off » des charbons actifs.....	33
Tableau III.3 : Absorbance du VM pour différentes concentrations initiales.....	35
Tableau III.4 les constantes de cinétique pour des réaction de 1 ^e ordre pour différentes concentrations.....	47
Tableau III.5 paramètres de Langmuir et Freundlich.....	50

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est un élément essentiel dans notre vie, à ce fait sa pollution constitue le danger le plus redoutable pour les êtres vivants.

Cela veut dire la qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou celles qu'elle soit rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organisation nationaux et internationaux.

Le rejet des eaux usées chargées en substances polluantes dans les milieux naturels sans aucun traitement préalable est devenu un souci majeur compte tenu des effets néfastes qu'il peut engendrer sur l'environnement et la santé publique.

Le problème s'aggrave d'avantage lorsqu'il s'agit de polluants non biodégradables et/ou toxiques, considérés comme étant des éléments nocifs les plus dangereux tant pour l'être humain que pour l'environnement.

La présence des polluants organique dans les eaux usées minimise les performances des systèmes d'épuration biologique et réduit en conséquence la possibilité de la réutilisation de ces eaux même dans les domaines les moins exigeants en termes de qualité.

C'est pour cette raison que ces métaux lourds et les composés organiques sont éliminés d'effluents avant toute tentative d'épuration biologique.

La tache actuelle des experts en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des processus connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation ont augmentés la quantité et la diversité des déchets rejetés dans la nature, chose qui donne naissance à de nouveaux problèmes.

Les virus, les métaux lourds, les polluants organiques (phénol, colorants, et.), et les micropolluants engendrent autant de cas que le spécialiste doit résoudre techniquement et de façon économique.

Actuellement, l'adsorption sur charbon actif est largement appliquée pour l'élimination des polluants organique dans les solutions aqueuses. Cette technique économique et facile à mettre en œuvre offre la possibilité de réutiliser les déchets agricoles et préserver par conséquent l'environnement.

Différentes études ont été consacrées à la production des charbons actifs à partir de résidus ligno-cellulosiques : les coques de noix de pécan [1], d'amande [2], de noix de coco [3,4], les noyaux de dattes [5], les noyaux d'autres fruits [6,7,8] des bois [9,10], les gousses de Flamboyant delonixregia [11].

Dans le but de valoriser ces déchets les fabricants ont trouvé des applications dans la production de charbons actifs. Les matières premières servant de précurseurs sont d'origines variées (dérivés lignocellulosiques) : bois, les coques de noix de coco, les coques d'amandes de noisettes et de noix, les noyaux d'abricot, pulpe de pomme, les noyaux de pêches ainsi que les noyaux d'olives, les noyaux des dattes.

Actuellement les recherches scientifiques ont été orientées vers le procédé de traitement des eaux par adsorption, en utilisant des adsorbants hybrides à base de charbon actif imprégné par un semi-conducteur.

L'objectifs de présent travail est de synthétisé un charbon actif à base de noyaux des dattes imprégné par un semi-conducteur il s'agit de l'oxyde de zinc par deux méthodes différentes.

Ce modeste travail est de divisé en trois parties :

La première partie de cette étude bibliographique s'intéresse de manière approfondie aux colorants et à leur phénomène d'adsorption, en examinant les propriétés physico-chimiques des colorants

La deuxième partie de cette étude se concentre sur l'élaboration d'un catalyseur à base des noyaux de dattes de variétés Ghers, en explorant l'utilisation de deux méthodes

La troisième partie de cette étude se focalise sur l'étude d'adsorption du vert de malachite, un colorant largement utilisé dans l'industrie textile, sur les deux catalyseurs élaborés à base des noyaux de dattes de variétés Ghers.

L'objectif principal de cette partie est d'évaluer l'efficacité des catalyseurs dans l'adsorption du vert de malachite et de comprendre les mécanismes sous-jacents à ce processus.

Chapitre I

Généralités sur les colorants

I.1 Historique des colorants

Jusqu'à la fin du XIX siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'élément naturel. Les premiers colorants connus sont :

- ❖ Pigments minéraux (oxydes de fer pour les jaunes, oxydes de manganèse pour les bruns).
- ❖ Colorants d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens (exemples de plantes naturelles permettant de fabriquer des colorants : la garance donne une coloration jaune, le henné dont les feuilles contiennent un colorant rouge, le lichen végétal, le quercitron produit des teintes jaunes, les cochenilles pour les colorants rouges).
- ❖ Colorants d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou de mollusques comme la pourpre

Mais le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé la dizaine, alors que les colorants synthétiques comptent plus de sept mille exemplaires [1].

Le premier colorant de synthèse a été obtenu par William Henry Perkin en 1856 en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique)[2]. Les colorants synthétiques sont des produits chimiques provenant de la synthèse industrielle du goudron et du pétrole que les chimistes mirent au point en étudiant la composition des meilleurs colorants végétaux. Le grand intérêt des colorants synthétiques est qu'il est possible, à partir des colorants primaires, d'obtenir une gamme très étendue de coloris [1].

I.2. Définition

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude d'être fixée sur un support tel qu'un textile. [3]

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes Chromophores

(-N=N, -NO ou N-OH, =C=O, -C=C, -NO₂ ou NO-OH), Auxochromes

(-NH₂, -NHCH₃, -N(CH₃)₂, -HO, OR) et de structures aromatiques conjuguées.[1]

Tableau I.1 Principaux groupes Chromophores et Auxochromes. [4]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (=C=O)	Dim éthylamino (-(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (> (C=S))	Groupements donneurs d'électrons

I.3. Utilisations des colorants [3]

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

- Textiles : 60%
- Papiers : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%.

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie.

I.4. Classifications des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries, sont basés sur la structure chimique des colorants et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papiers, cuirs, matières plastiques, etc). [1]

I.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont principalement les colorants azoïques, puis les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines.

I.4.1.1. 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.

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. [5]

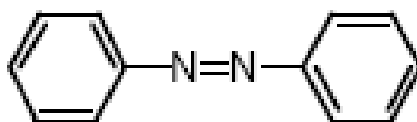


Figure I.1 : Structure chimique du colorant azoïque.

I.4.1.2. Colorants anthraquinoniques [3]

Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouge. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique

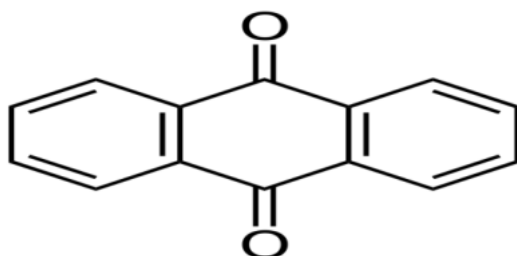


Figure I.2 : structure chimique de la molécule anthraquinone.

I.4.1.3. Colorants phtalocyanines [5]

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

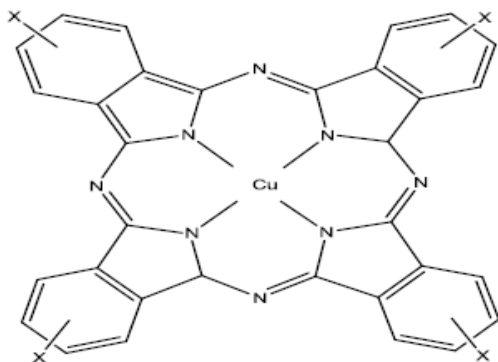


Figure I.3 : Structure chimique des phtalocyanines.

I.4.2. 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. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

I.4.2.1. Colorants basiques ou cationiques [3]

Les colorants basiques sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino $-NH_2$ ou imino $=NH$. Ils sont utilisés pour teindre le cuir et le papier, ces colorants ont trouvé des débouchés importants dans le domaine de la teinture des fibres acryliques.

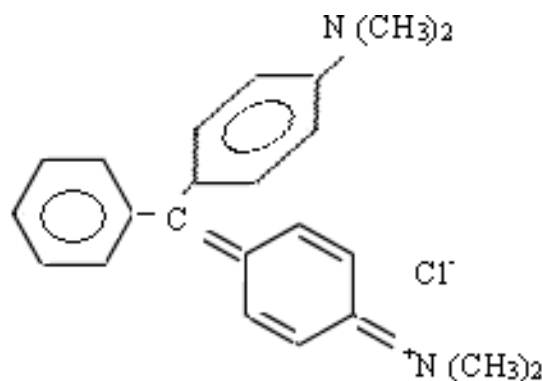


Figure I.4 : Structure chimique du colorant (C.I. Basic Green 4).

I.4.2.2. Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonates $NaSO_3^-$ ou carboxylates $NaOOC^-$. Ils teignent la laine et la soie donnant des colorations vives et solides. L'opération est réalisée à $100^\circ C$ à partir de solutions acides.

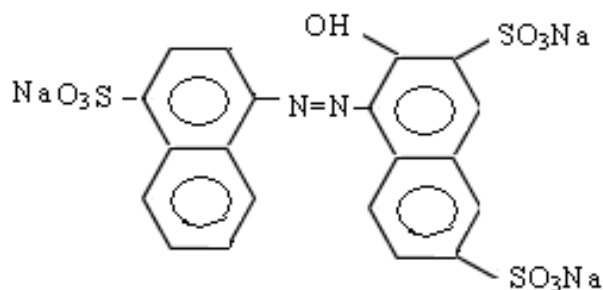


Figure I.5 : Structure chimique du colorant (C.I. AcidRed 27).

I.4.2.3 Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés mordants. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide avec lequel est traitée avant teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre.

I.4.2.4. Colorants réactifs

Les colorants réactifs, les plus récemment découverts, permettent d'établir des liaisons covalentes entre eux et les fibres d'où la solidité des teintures réalisées. Les molécules de ces composés comportent des atomes labiles dont le départ permet la réalisation des liaisons covalentes avec les groupes appartenant aux fibres tels que les OH de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides.

I.5 Vert de malachite

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de Vert de Malachite provient du nom du carbonate minéral, la Malachite. Il est employé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. Il possède également des propriétés bactériologiques. Cependant, en 1992, au Canada, on a montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite et le composé a été répertorié en classe II. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Cependant, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture. Enfin, les dernières caractéristiques intéressantes du vert de malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré en chimie. Le vert de malachite possède deux zones de virages, une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique [6]



Figure I.6 : Le vert de malachite

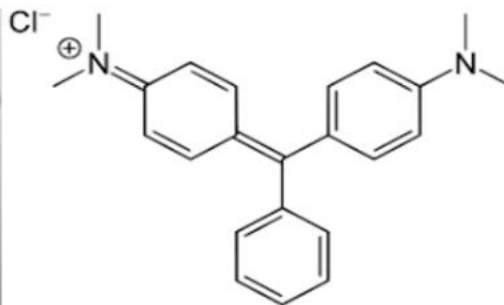


Figure I.7 : Structure chimique du VM

Tableau I.2 Caractéristiques physico-chimique du vert de malachite

Formule brute		Propriétés physiques	
Nom	C50H52N4O8.C2H2O4	Masse molaire	929 g/mol
Numéro CAS	[2437-29-8]	pKa	6,9
Apparence	cristaux verts foncés	Solubilité	110 g/L H2O (24 °C forme oxalate)

I.6.Effets des colorants sur l'environnement [7]

I.6.1 Les dangers évidents

• Eutrophisation

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

• Sous oxygénation

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation d'oxygène par les bactéries. La dégradation de 7 à 8 mg de matières

organiques par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **Couleur, turbidité et odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. en dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.6.2.Dangers à long terme

- **Persistance**

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

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que le groupement alkyle.

- **Bioaccumulation**

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

- **Cancer**

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

- **Sous-produits de chloration**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L.

Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des pommons, des reins et de la peau chez l'homme.

I.7.Procédés de Traitement des effluents chargés en colorants [8]

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types :

Biologique :

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Physique :

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur catalyseur, charbon actif...),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

Chimique :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Résine échangeuse d'ions
- Méthode complexométrique.

I.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une étude bibliographique sur les colorants, les différentes méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants. Ces données bibliographiques confirme la nécessité de la dépollution de ces eaux usées. Une technique de traitement adaptée aux colorants qui assure une dégradation des molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux et plus particulièrement, les produits cancérigènes.

Reference bibliographique

- [1] BOUASLA. C. 2012. Thèse doctorat : Minéralisation des composés organiques par divers procédés d'oxydation avancée. Université Badji-Mokhtar- Annaba.
- [2] DJEMEL.A. 2013. Mémoire de Master II : Dégradation du colorant « Bleu de Méthylène» par les procédés d'oxydation avancée (Fenton, photo-Fenton et électro-Fenton). Université de Badji-Mokhtar- Annaba.
- [3] PERRIN, R,SCHARFF, J.-P, 2002, Chimie industrielle, 2 ème édition, PARIS, p 661,668 et 669..
- [4] HAMMAMI.S. 2008. Thèse doctorat : Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Université Paris-Est et Tunis El Manar.
- [5] LEMLEKCHI.W. 2012. Thèse de doctorat : Élimination de pollution des eaux industrielles par différentes procédés d'oxydation et de Co-précipitation. Université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou
- [6] A. Peters, H.Freeman.Color chemistry. The designant synthesis of organic dyes and pigments. Elsevier, Amesterdam, 1991.
- [7] .ZAWLOTZKI GUIVACRCH E. 2004. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques Thèse de doctorat, *Université de Marne-la-Vallée*, Septembre.
- [8] BARKA.N.2008. Thèse doctorat : L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Université Ibn Zohr-Agadir

Chapitre II

Phénomène d'adsorption

II.1. 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 influant l'adsorption.

II.2. Définition générale de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant). Depuis le début des années soixante, les procédés de séparation par adsorption sont devenus des opérations industrielles courantes.

Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Van Der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent.

II.3. Paramètres influant sur l'adsorption

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant.

De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger : surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité...

Un mélange de composés à traiter va impliquer une compétition d'adsorption (sélectivité) entre les différents constituants et réduire les capacités unitaires d'adsorption (adsorption d'un composé pur).

L'humidité de l'air joue un rôle dans le cas du traitement de gaz. En effet, il y a compétition entre l'eau et le composé à adsorber préférentiellement. Ainsi, une humidité importante lors du piégeage de traces de solvant sera néfaste tandis qu'une humidité relative forte en présence d'une concentration élevée ($C > 10 \text{ g.Nm}^{-3}$) de polluant n'aura aucun effet. [2]

II.4. Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (figure II.1):

Étape 1 : Transfert de la particule → Très rapide.

Étape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide → Rapide.

Étape 3 : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration → Lente.

Étape 4 : Adsorption dans un micropore → Très rapide.

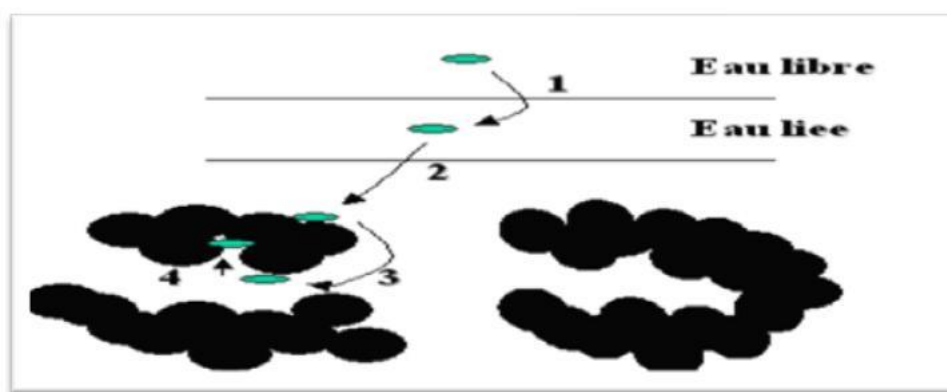


Figure II.1 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption [3]

II.5. Type d'adsorption [4]

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

II.5.1. Physisorption [5]

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (figure II.2).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide ;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé ;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

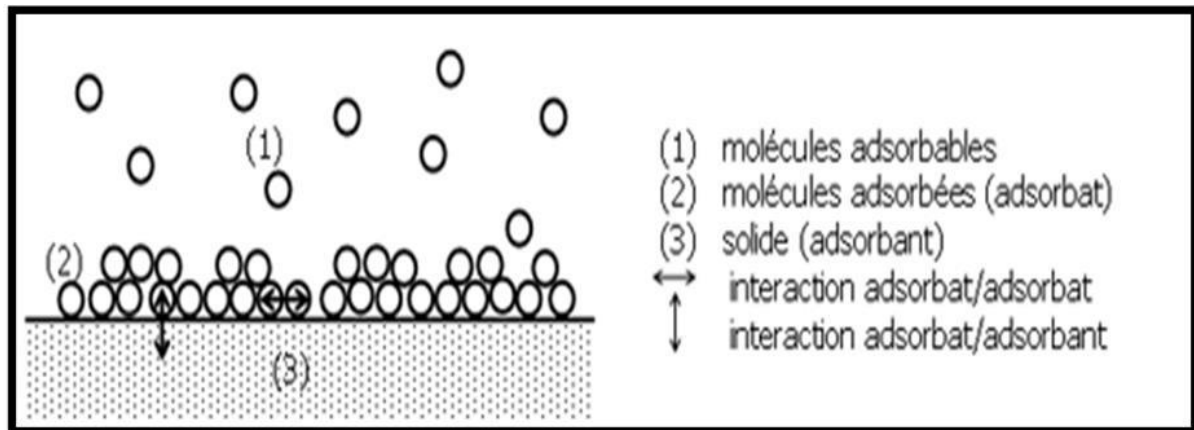


Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique [5]

II.5.2.Chimisorption [5]

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique;
- La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

II.5.3. Application [5]

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité;
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- Le raffinage des produits pétroliers;
- La catalyse de contact;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;
- La décoloration des liquides;
- La chromatographie gazeuse.

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté (figure II.3).

La concentration du soluté adsorbé est donc liée à la concentration résiduelle du soluté. L'adsorption peut être effectuée avec charbon actif en poudre qui est mélangé, floculé et décanté avec l'eau résiduaire ou avec du charbon en grains de maille de 40 à 80 mm disposé dans des colonnes ou avec des lits fluidisés à contre courant. Il est souhaitable de réaliser la filtration de l'eau pour éliminer les matières en suspension finement divisées avant d'effectuer le passage sur lit de carbone. Il a été établi que les matières organiques qui se frayent un passage à travers les lits de charbon actif sont en rapport avec les matières en suspensions dans l'eau résiduaire non clarifiée (Langmuir, 1915). Sur le plan expérimental, l'étude de l'adsorption à partir d'une solution liquide est beaucoup plus simple que celle concernant les gaz. Il suffit de mettre ensemble une quantité connue d'un adsorbant (solide) et un volume d'une solution de concentration C , à une température fixe, jusqu'à ce que la concentration dans la solution surnageante soit sensiblement constante. Cette concentration peut être déterminée à l'aide de nombreuses méthodes d'analyse chimique ou physique : titrage volumétrique, spectrophotométrique, indice de réfraction, etc. Les données expérimentales sont en

générale exprimées à l'aide d'une isotherme d'adsorption. L'isotherme représente la quantité de soluté adsorbé, à la température donnée calculée à partir de la variation de la concentration en fonction de la concentration à l'équilibre. Sur le plan phénoménal, l'adsorption à partir de solution est un problème complexe. En effet, il existe toujours une compétition en surface entre le solide et le solvant ou bien entre les constituants de la solution pour les sites d'adsorption du solide. Si l'on considère, à titre d'exemple, un système binaire en contact avec un solide, une adsorption nulle se traduit par une composition du mélange invariable. Ceci n'exclut pas qu'il y ait une adsorption en surface des deux constituants du mélange : les deux constituants s'adsorbent en proportion égales. Aussi, en réalité on ne détermine qu'une adsorption apparente. En revanche, lorsque la proportion d'un constituant à la surface est plus grande que celle en solution, alors ce constituant est adsorbé positivement, et par conséquent l'autre constituant est adsorbé négativement. Le cas le plus intéressant est celui où le soluté s'adsorbe positivement, donc de manière préférentielle [6].

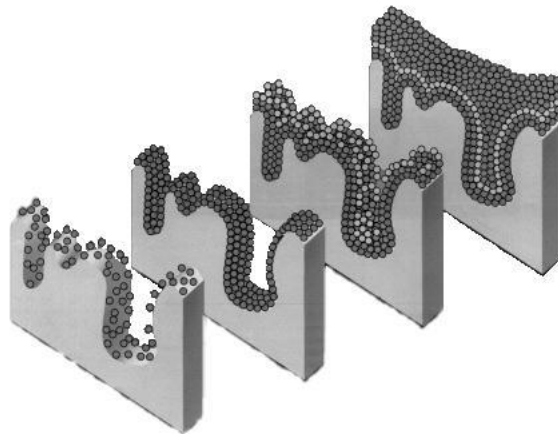


Figure II.3 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant [6]

II.6. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- 1)- diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
- 2)- transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 3)- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [7].

II.7. Équilibre d'adsorption sur un solide [8, 9]

II.7.1. Cinétique d'adsorption

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

A/- Une adsorption spécifique sur les parois des pores.

B/- Des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.

C/- La diffusion du polluant dans le volume poreux (figure II. 4).

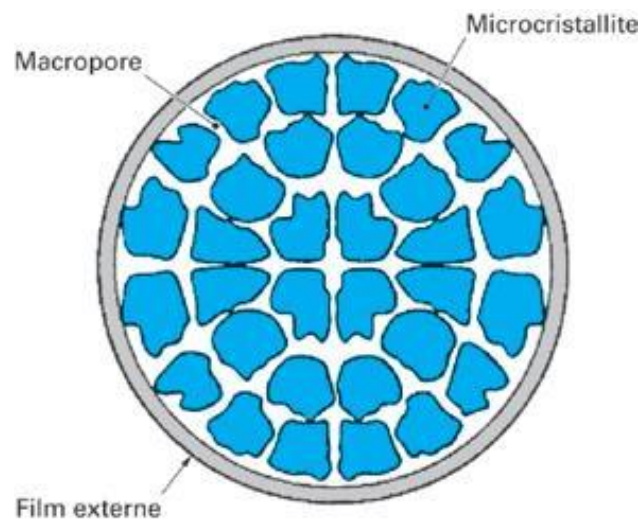


Figure II. 4: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant [10].

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

- 1/- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- 2/- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbante (diffusion externe);
- 3/- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intraparticulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores);
- 4/- Fixation, complexation ou précipitation des solutés.

II.8. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e .

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une

température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [11].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

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

Où : C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - C_e) \cdot V$

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [11]

II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoidale), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (II.5) présente cette classification [12].

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

a - Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la 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 à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est

faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [12]

b- Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, 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.

c- 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 [12].

d- Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat 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 [12].

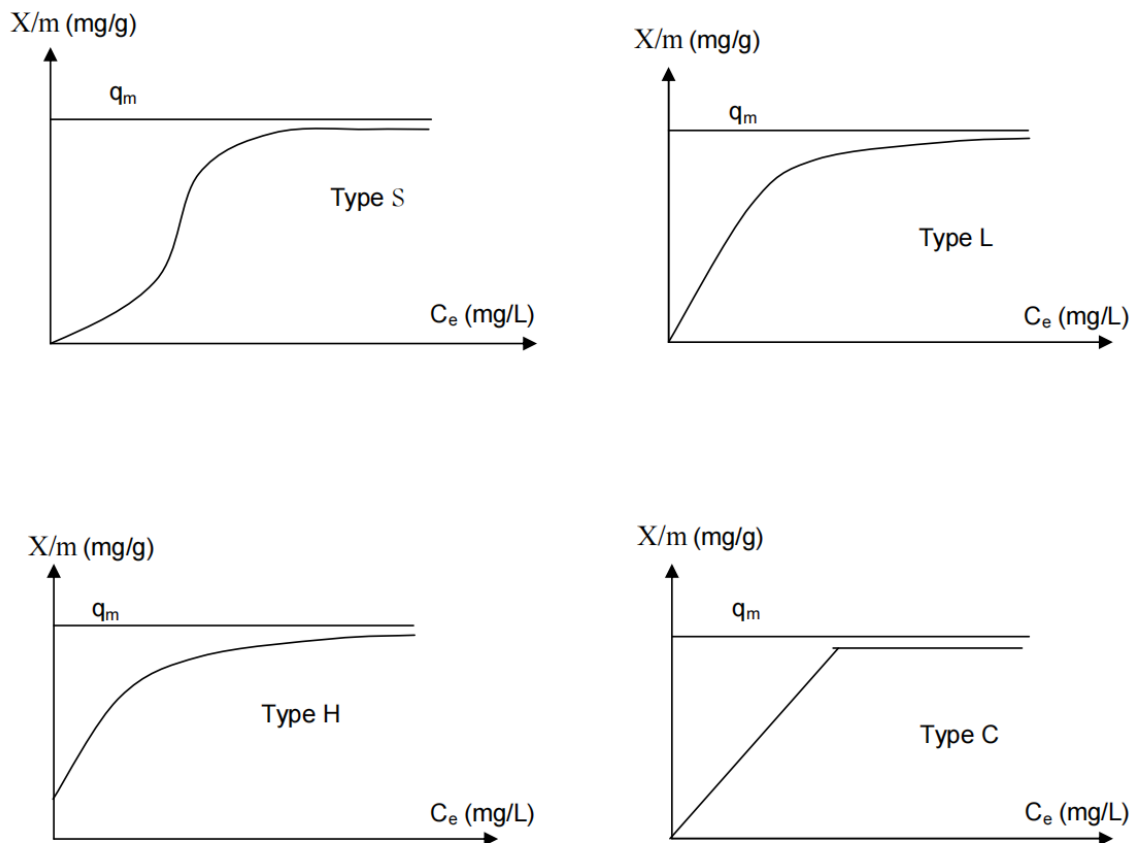


Figure II.5 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [11].

II.8.2. Modèle d'isotherme d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

II.8.2.1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir [13] est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (II-2)$$

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L)

b : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption ($b \propto e^{-\Delta G/RT}$) (1/mg) [14]. R représente la constante des gaz parfaits et T la température d'adsorption.

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

- Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan [15] (forme I) :

$$\boxed{\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \cdot \frac{1}{C_e}} \quad (\text{II-3})$$

- Selon la représentation de Weber [16] (forme II) :

$$\boxed{\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e} \quad (\text{II-4})$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e = f(1/C_e)$ (forme I) ou $C_e/q_e = f(C_e)$ (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_m et b .

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption;
- Une et une seule entité adsorbée par site;
- Une énergie d'adsorption constante;
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (figure. II.6).

La "favorabilité" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel R_L de Hall [17] et qui se présente sous la forme suivante :

$$\boxed{R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0}} \quad (\text{II-5})$$

b : constante de Langmuir (1/mg)

C_0 : concentration initiale (mg/L)

Lorsque R_L est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, défavorable pour $R_L > 1$ et irréversible si $R_L = 0$.

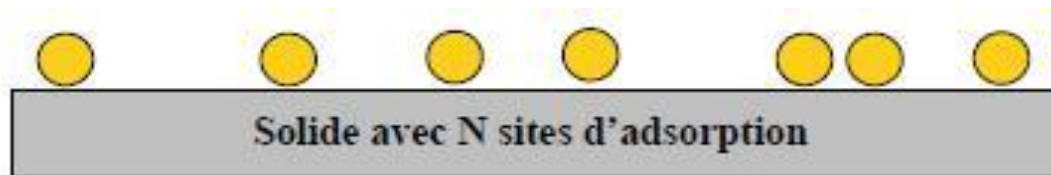


Figure II.6 : Modèle d'adsorption en monocouche [18]

II.8.2.2. Théorie de BET

Pour généraliser la théorie de Langmuir; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (figure II.7) [18].

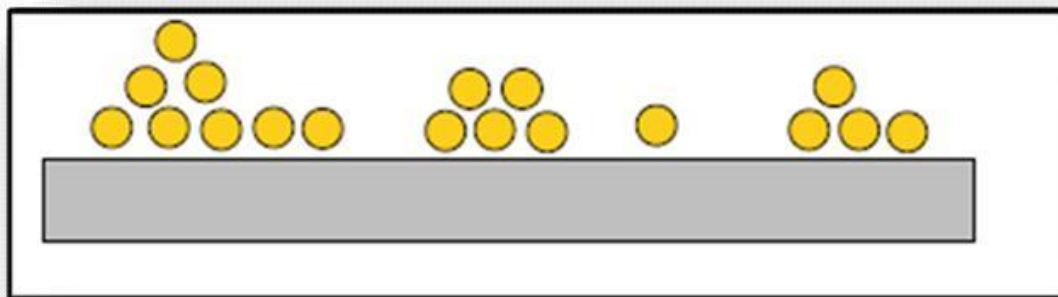


Figure II.7 : Modèle d'adsorption en multicouches [18]

II.8.2.3. Modèle de Freundlich

Freundlich [19] avait remarqué que souvent la tension superficielle σ en fonction de la concentration C_e pour un corps dissous est donnée par l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha \cdot C_e^{1/n} \quad \text{avec } n > 1 \quad (\text{II-6})$$

$$\text{Soit } \sigma = f(C_e) \quad (\text{II-7})$$

En dérivant cette équation, on obtient $d\sigma/dC_e$, qu'on peut porter dans l'équation de Gibbs, et il vient :

$$\Gamma = K' \cdot (C_e/R.T) \cdot \alpha \cdot C_e^{[(1/n)-1]} \quad (\text{II-8})$$

$$\text{D'où } q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} = \frac{X}{m} \quad (\text{II-9})$$

K_F et n : les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé. Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car q_e croît sans limite si C_e croît. Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (\text{II-10})$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$.

D'après Halsey [20] :

$$\boxed{K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}}} \quad (\text{II-11})$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale C_0 constante et des masses de charbon actif variables; ainsi $\ln q_m$ est la valeur extrapolée de $\ln q_e$ pour $C=C_0$.

II.9. Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

II.9.1. Charbons actifs [21]

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m^2/g .

Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus.

II.9.2. Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

II.9.2.1. L'argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes.

II.9.2.2. La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$ mais, ils présentent une bonne sélectivité [22].

II.9.2.3. L'alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène.

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [23].

II.9.2.4. Le gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [24].

II.9.3. Adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité interchaînes à la structure.

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup

plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m²/g [25].

II.10. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants; la température, la nature de l'adsorbant et de l'adsorbé.

II.10.1. La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

II.10.2. Facteurs caractérisant l'adsorbé

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber;
- De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbé ;
- De sa solubilité: moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- De sa concentration.

II.10.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- La surface spécifique

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

- La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du Processus d'adsorption.

- La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides

apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [26, 27].

II.11. Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines:

Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées

(purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent:

- La décoloration des jus sucrés;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique)
- La dessiccation des produits organiques industriels [28].

II.12. production des dattes En l'algérie

La production réalisée dans la campagne agricole est de 4.18 millions de quintaux.

Tableau II.1 : production des dattes en Algérie de la campagne agricole en quintaux

willaya	Deglet - Nour	Ghars et analogues (dattes molles)	Degla – Beida et analogues (dattes sèches)	total
Adrar	0	0	572.000	572.000
Laghouat	350	1990	2070	4410
Batna	210	1430	4870	6510
Biskra	769.620	134.760	292.280	1196.660
Bechar	0	0	94890	94890
Tamanrasset	0	0	47930	47930
Tébessa	4620	4000	1740	10360
Djelfa	250	100	50	400
M'sila	0	0	2500	2500
Ouargla	434.110	207.760	66.740	708610
El – Bayadh	0	8750	0	8750
Illizi	90	620	8000	8710
Tindouf	0	500	0	500
El- Oued	895.450	234.920	105.820	1236190
Khenchela	1610	4880	1480	7970
Nâama	0	1690	190	1880
Ghardaïa	106.000	38.600	131.400	276.000
Total	2.212.310	640.000	1.331.960	4.184.270

II.13 La datte

Dont le poids moyen est de 9 g environ est de forme droite, ses dimensions moyennes sont de 4/1,8 cm. Elle est composée d'une pulpe et d'un noyau La proportion en poids noix/fruit varie de 1/2 à 2/3. À maturité complète, la couleur de la datte est d'un brun foncé et sa consistance est molle à demi molle. Elle se caractérise par une pulpe translucide de texture fibreuse au goût sucré, un épicarpe vitreux, lisse et brillant et un pédoncule voûté de couleur claire.

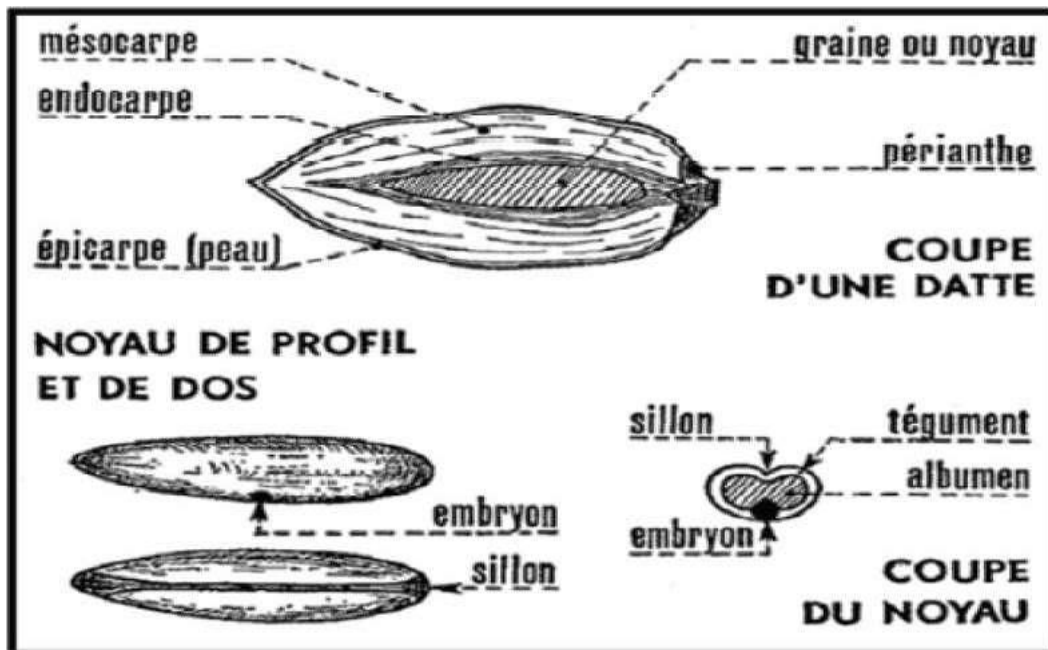


Figure II.8: Les compositions de datte.

II.14. Spécificités des noix de la variété Ghars

Le noyau de la variété *Ghars* est allongé et fin, de couleur marron, de surface lisse et de forme droite. Ses dimensions moyennes sont de 2,5 / 1 cm. Le sillon est de forme variable et le micropyle est central [33 ; 34]. Il est constitué principalement de la cellulose comme le montre le tableau II 2 ci-après. Ces noix sont employées comme combustibles dans les fours traditionnels et servent de nourriture pour les animaux. Ils peuvent constituer un succédané du café en raison de leur saveur et odeur agréable. Les huiles extraites des noix de dattes sont utilisées pour la consommation humaine et la fabrication du savon [41].

Tableau II 2: Composition chimique des noix de la variété Ghars

Élément	Pourcentage par rapport à la matière froide (%)	Pourcentage par rapport a la matière sèche (%)
Humidité	11.2948	-
Lipides	5.15	5.66
Protéines	13.56	14.9
Sucre totaux	8.88	9.74
Sucre réducteur	4.7	-
Cellulose	33	36.26
Cendres	2.14	-
Na ⁺	0.26	-
K ⁺	0.77	-
Ca ²⁺	0.32	-
P	0.45	-
Mg ²⁺	0.07	-

II.15. Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines.

Reference bibliographique

- [1] P Wuithier, Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris, 1972.
- [2] [http://fr.wikipedia.org/w/index.php title=Charbon_actif&oldid=75679853](http://fr.wikipedia.org/w/index.php%20title=Charbon_actif&oldid=75679853).
- [3] <http://www.lenntech.fr/adsorption.htm>
- [4] C.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger. (1992).
- [5] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2 ème Edition DUNOD. Avril (2005) 364-366.
- [6] Khairo, Elimination d'As sur charbon actif, Mémoire Master de l'Université Annaba. (2010) 14-20.
- [7] I. Zkinaly, J. Dekany, Chem. Soc, Farady Trans. (1989) 1-85.
- [8] C. Faur-Brasquet, Z. Reddad, K. Kardirvelu, P. Le Cloirec, Modeling the adsorption of metal ions (Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺) onto ACCS using surface complexation models, Applied Surface Science. 196(2002) 356-365.
- [9] J. P. Chen, M. Lin, Surface charge and metal ion adsorption on H-type activated carbon: Experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach, Carbon. 39 (2001) 1491-1504.
- [10] Technique de l'ingénieur. J1092. www.technique-ingenieur.fr
- [11] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2ème Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal. (1990).
- [12] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).
- [13] F. Edeline, L'épuration physico-chimique de l'eau. 4ème Edition, CEBDOC Tec & Doc, Paris. (1998).
- [14] I. Langmuir, Modeling of adsorption, Phys. Rev. 6 (1915) 78-80.
- [15] D. Mohan, K.P. Singh, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, Water Research. 36 (2002) 2304-2318.
- [16] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Wiley- interscience, John Wiley et Sons,

2nd Edition. (1981).

[17] J. Jr. Weber, Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Wiley interscience, N Y. Chap. 5 (1972) 199-259.

[18] Braz, J. Chem. Eng. vol.26 no.2 São Paulo Apr.2009.

[19] Barka, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Mémoire de fin d'étude, Université Mentouri à Constantine. (2004).

[20] H. Freundlich, An adsorption in solution. Z. Physik. Chem. 57 (1906) 385-471.

[21] G.D. Halsey, The role of surface heterogeneity, Advances Catalysis. 4 (1952) 259-269.

[22] Fiani, Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France. (2000).

[23] Barrer, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press. 1978.

[24] Industrial alumina chemicals, ACS Monograph. 184 (1986).

[25] C. Moreno-castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, (2004) 42, 83, 94. Available online at www.sciencedirect.com

[26] L. Robert, F. Dardel, Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés. (1988).

[27] Degremonts, Memoto-Technique de l'eau, Lavoisier et Documentation. (1989).

[28] C. E. Chittour, Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, (2008) 415-17.

Chapitre III

Partie expérimentale

III.1. Introduction

Afin d'étudier l'efficacité d'adsorption du vert de malachite par le charbon actif de base naturel, nous avons choisi comme précurseur pour la préparation du charbon actif les noyaux des dattes (variété Ghars). Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés grâce à leur excellente capacité d'adsorption liée à leur grande surface spécifique.

III.2. Méthodologie de travail

III.2.1. Préparation du charbon actif à partir des noyaux dattiers

Pour préparer les charbons on a utilisé deux différentes méthodes :

➤ **Méthode 1 (CA1)**

L'élaboration du charbon actif est faite par la méthode d'activation chimique avant la carbonisation selon les étapes suivante :

- **Lavage des noyaux**

Les noyaux des dattes ont été entièrement lavés à l'eau tiède pour éliminer tous les restes du fruit puis séchés dans une étuve à 105°C pendant 24 heures.

- **Broyage et Tamisage**

Les noyaux de dattes sèches sont broyés ensuite tamisés à l'aide d'un tamiseur, de type AS200 basic pour ne retenir que la fraction inférieure à 0.5mm, puis séchés à l'étuve à 105°C pendant 24h.



Figure III.1 : Tamiseur AS200 basic



Figure III.2 : Broyage et tamisage

- **Lavage des noyaux broyés**

Le lavage des noyaux broyés consiste à les débarrasser de toutes les impuretés, puis séchés dans une étuve à 105°C pendant 24 heures.

- **L'activation chimique**

On ajoute une solution de 20% (v/v) de l'acide phosphorique H_3PO_4 à la matière première jusqu'à la formation d'une pâte.

- **Carbonisation (pyrolyse)**

Le charbon a été préparé dans un creuset en céramique, enfermé pour empêcher la pénétration de l'air puis carboniser dans un four de type Nabertherm Muffle Furnace ou la température a été élevée graduellement jusqu'à un point finale de carbonisation à (700°C) pendant (2 heure); avec une vitesse de chauffage 10°C/min).



Figure III.3 : Four Nabertherm



Figure III.4 : Charbon actif obtenu

➤ **Méthode 2 (CA2)**

L'élaboration du charbon actif est faite cette fois sans aucune activation chimique avant la carbonisation selon les étapes suivante :

- **Lavage des noyaux**

Les noyaux de dattes ont été entièrement lavés à l'eau chaude pour éliminer toutes les matières puis séchés dans une étuve à 105°C pendant 24 heures.

- **Carbonisation**

Les noyaux ont été mis dans un creuset en céramique, puis carboniser dans un four de type Nabertherm Muffle Furnace ou la température a été élevée graduellement jusqu'à un point finale de carbonisation à (700°C) pendant (2 heure); avec une vitesse de chauffage 10°C/min.

- **Broyage et Tamisage**

Les noyaux de dattes carbonisés sont broyés ensuite tamisés à l'aide de tamiseur de type AS200 basic pour ne retenir que la fraction inférieure à 0.5mm.

- **L'activation chimique**

1g d'oxyde de manganèse est mis en suspension avec 40 ml d'une solution de 10% d'acétone sous agitation jusqu'à la dissolution complète du semi-conducteur.

4g du charbon actif est imprégné dans la solution précédente, le mélange est agité pendant 8h.

- **Lavage et filtration**

On procède à une filtration pour récupérer le mélange. Des lavages successifs à l'eau distillée sont réalisés jusqu'à pH neutre ($\text{pH}=\text{pH}(\text{MnO}_2)=6.5\pm 0.5$). Après, on procède à un séchage à 105°C pendant 24h.

III.3. Rendement de synthèse des catalyseurs

III.3.1. rendements de synthèse des catalyseurs

Le rendement de synthèse des catalyseurs est défini comme le rapport du poids du catalyseur obtenu (W_1) à celui du noix sec (W_0):

$$\text{Rendement (\%)} = (W_1/W_0) \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

Tableau III.1 Rendements de synthèse des catalyseurs

échantillon	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Rendement (%)
CA1	100	45	45
CA2	100	33	33

Par la comparaison entre les échantillons on remarque que la première méthode donne un rendement plus élevé que celui de la deuxième méthode.

III.3.2. Le « Burn-off »

Le « Burn-off » représente la perte de masse des noyaux imprégné due au traitement thermique à l'étape d'activation :

$$\text{Burn-off} = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

Tableau III.2 Perte de masse « Burn-off » des catalyseurs

Echantillon	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Burn-off (%)
CA1	100	45	55
CA2	100	33	67

III.4. Dégradation du vert de malachite par les deux catalyseurs (CA1 et CA2)

Dans cette partie ce présente les techniques analytiques, le protocole expérimental, les matériaux, le polluant et les montages utilisés pour les expériences d'adsorption. Ensuite, le dosage spectrophotométrique des différents charbons et le colorant. En utilisant les rayons UV-Visible.

III.4.1. Matériels et produits utilisés

III.4.1.1. Petit matériel

Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, agitateur magnétique, balance, centrifugeuse.

III.4.2.2. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est une technique analytique couramment utilisée en chimie, biochimie et science des matériaux. Elle consiste à étudier l'interaction de la lumière ultraviolette (UV) et visible avec un échantillon, ce qui entraîne l'absorption ou la réflexion de la lumière à des longueurs d'onde spécifiques. La spectroscopie UV-Vis est particulièrement utile pour déterminer la structure électronique des molécules et fournir des informations sur leur composition chimique.

Le principe de base de la spectroscopie UV-Vis repose sur le fait que les molécules absorbent des longueurs d'onde spécifiques de la lumière dans les régions UV et visible du spectre électromagnétique. Lorsque la lumière UV ou visible traverse un échantillon, les molécules absorbent une partie de la lumière à des longueurs d'onde caractéristiques, ce qui entraîne une diminution de l'intensité de la lumière transmise à travers l'échantillon. Cette absorption de lumière est associée à des transitions électroniques au sein des molécules, ce qui provoque le déplacement des électrons entre différents niveaux d'énergie.

III.4.2.3. Produits et les réactifs

- Le colorant utilisé est le vert de Malachite.
- Les charbons activés.
- L'eau distillée
- Peroxyde d'hydrogène.

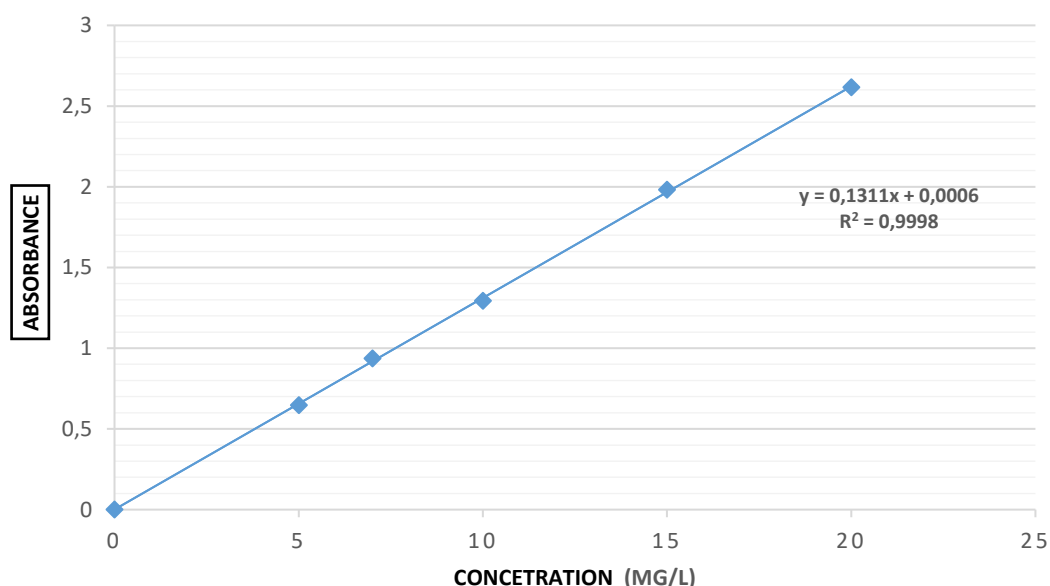
III.5. Résultats et discussions

III.5.1. Courbe d'étalonnage de vert de malachite

On a préparé des solutions filles de 5, 7, 10, 15 et 20 ppm d'une solution mère de 100 ppm. En solution aqueuse, le vert de malachite possède un pouvoir d'absorption dans de domaine visible ($\lambda_{\max} = 617 \text{ nm}$). L'absorbance des solutions filles a été mesuré et les résultats sont illustrés dans le tableau IV.A.2.

Tableau III.3 Absorbance du VM pour différentes concentrations initiales.

C (mg/l)	0	5	7	10	15	20
A	0	0.648	0.937	1.293	1.981	2.616

**Figure III. 5 :** Courbe d'étalonnage de VM

La courbe qu'on a obtenue est une droite qui passe par l'origine. Le coefficient de corrélation est proche de 1 signifie que la concentration de la solution-étalon préparée est exacte, les absorbances correspondantes le sont donc aussi.

III.5.2. Effet de temps de contact

Dans des béchers de 250 ml, on introduit un volume de 250 ml de la solution préparée (20 ppm) du vert de malachite, et une dose de 0.2 g des deux catalyseurs. Les essais ont été réalisés à température ambiante et sur agitateurs magnétiques (650 tours/min). Les résultats obtenus ont été tracés dans la figure suivante :

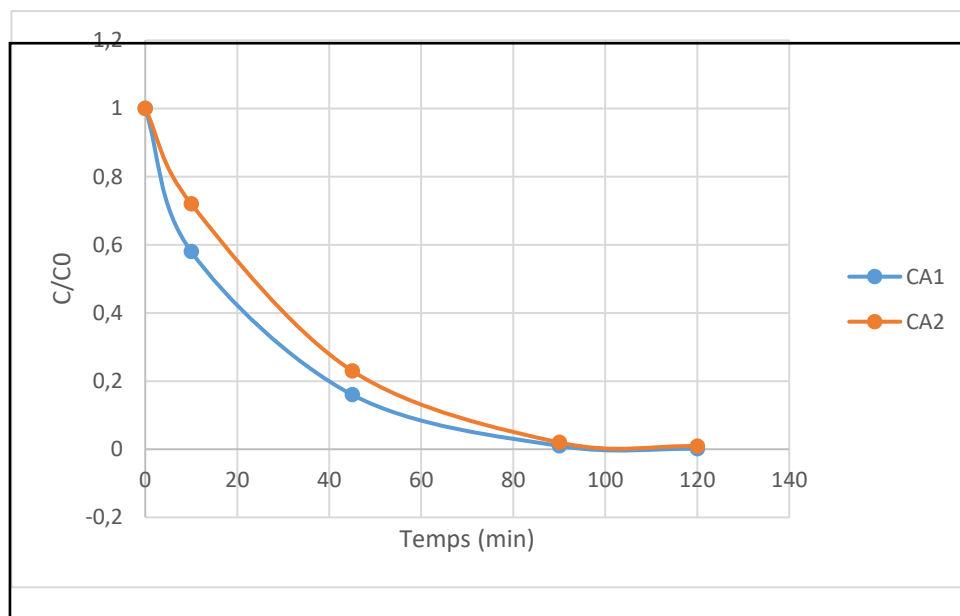


Figure III.6 : Effet de temps de contact sur l'adsorption de VM sur les deux adsorbants

La figure III.6 montre l'effet de la concentration initiale en colorant sur le taux de rétention à différents temps de contact. Le taux de rétention croît avec l'augmentation du temps de réaction en suivant deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les 45 premières minutes, tandis que la seconde est lente et pourrait exprimer l'équilibre entre les fractions de colorant retenues et celles désorbées. La majeure partie du colorant transféré sur l'adsorbant est obtenue dans la première heure. Après 90 minutes on obtient un taux d'adsorption maximale du colorant

III.5.3. Effet de masse des adsorbants

Dans des béchers de 250 ml, on introduit un volume de 250 ml de la solution préparée (20 ppm) du vert de malachite, et différentes doses de CA1 et CA2 (0.2, 0.3 et 0.4 g). Les essais ont été réalisés à température ambiante et sur agitateurs magnétiques (650 tours/min). Les résultats obtenus sont été tracés dans les figures suivantes :

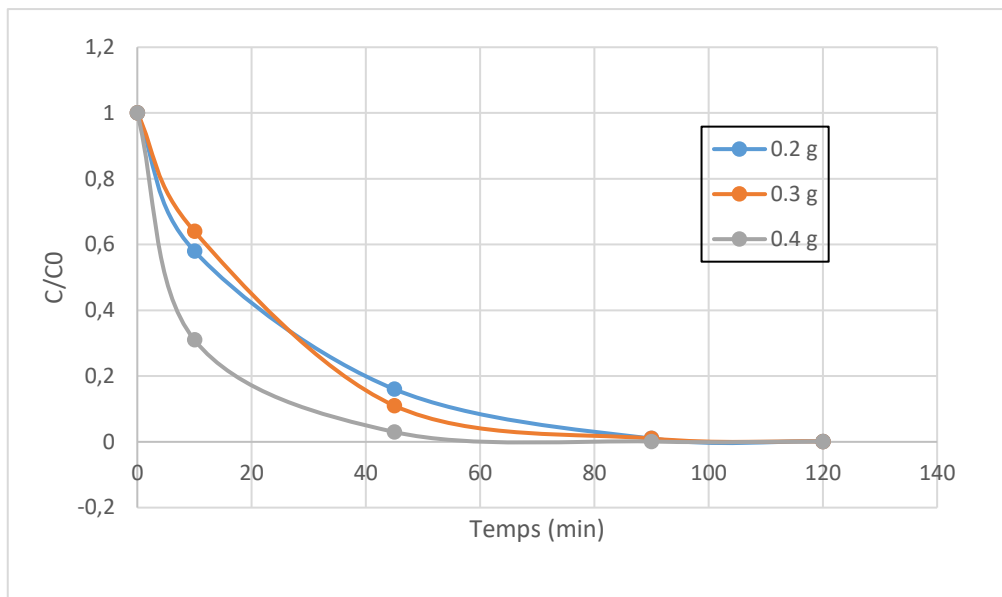


Figure III.7 : Effet de de masse d'adsorbant CA1 sur l'adsorption de VM sur les deux adsorbants

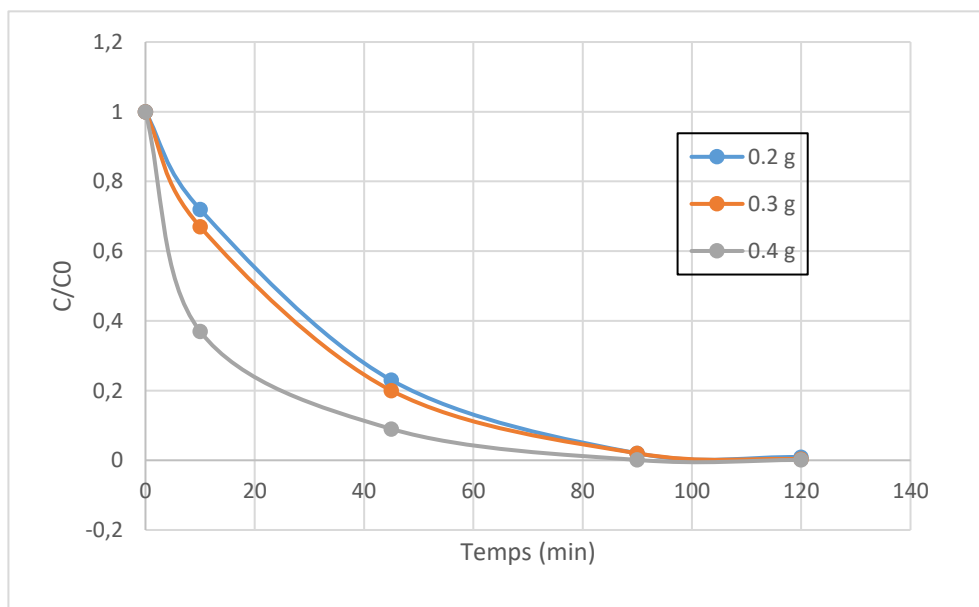


Figure III.8 : Effet de de masse d'adsorbant CA2 sur l'adsorption de VM sur les deux adsorbants

III.5.3.1. Efficacité des différentes masses

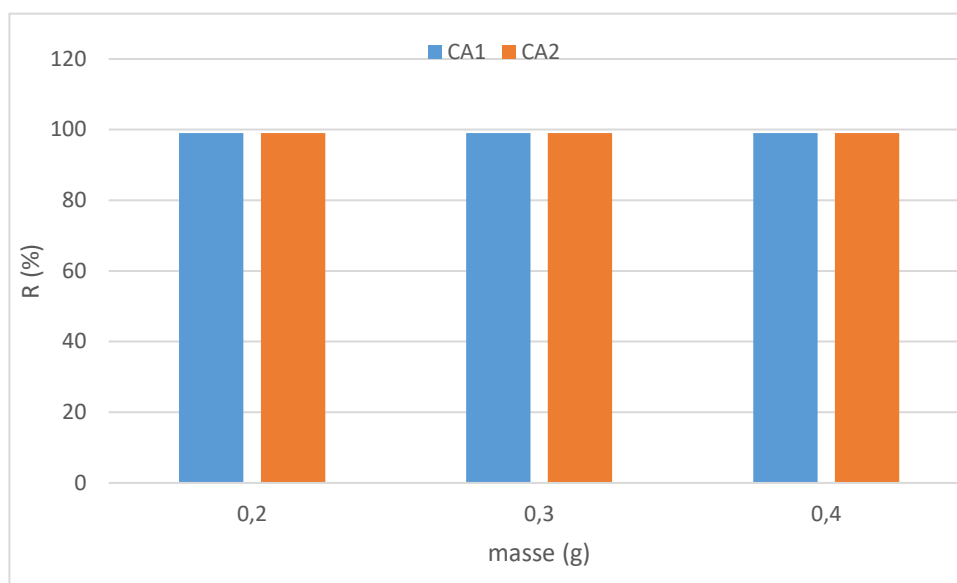


Figure III.9 : Rendement des deux masses d'adsorbant

On fait cette expérience pour savoir l'effet de la masse des catalyseur. Les figures tracées qui représentent les résultats obtenus, montrent que la masse est un paramètre très important dans la dégradation du colorant. On a remarqué que la masse optimale est de 0.3 g avec un rendement de 99%

III.5.4. Effet de concentration initiale du colorant

Dans des béchers exposés au soleil, on introduit un volume de 250 ml des solutions préparées (5, 7, 10, 15 et 20 ppm) du vert de malachite, avec une dose de 0.3g du CA1 et CA2. Les essais ont été réalisés à température ambiante et sur agitateurs magnétiques (650 tours/min). Les résultats obtenus ont été tracés dans les figures suivantes :

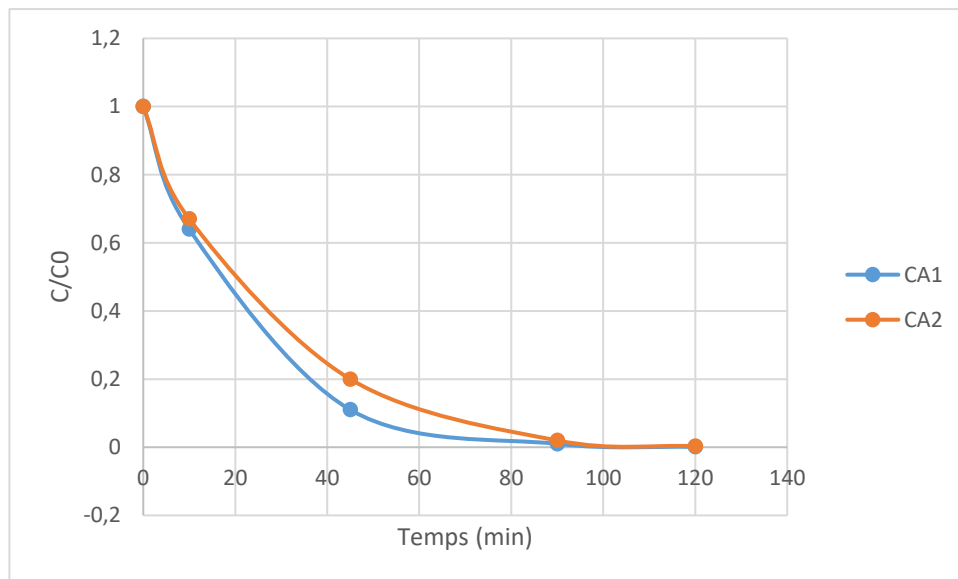


Figure III.10 : C/C_0 du VM en fonction du temps dans une solution de $C=20$ ppm

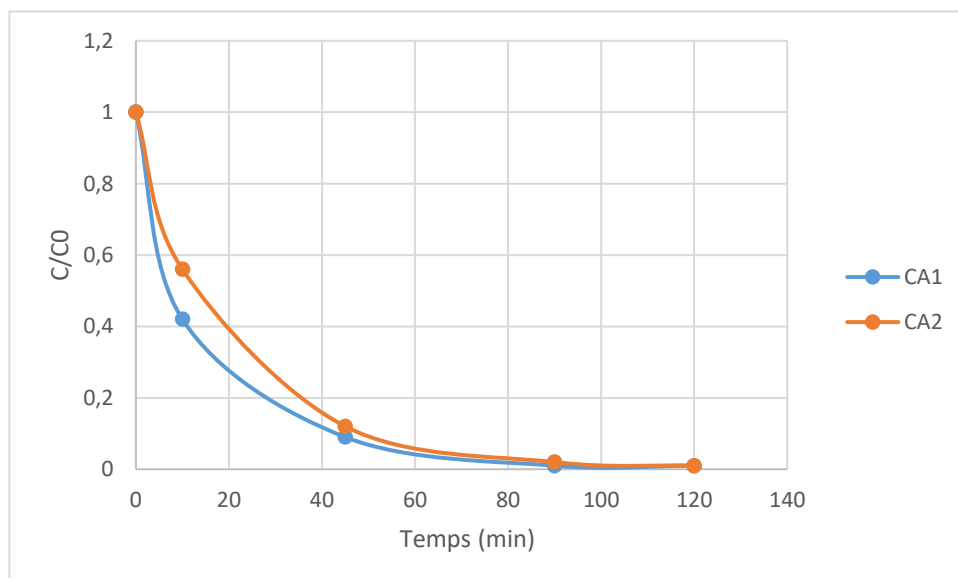


Figure III.11 : C/C_0 du VM en fonction du temps dans une solution de $C=15$ ppm

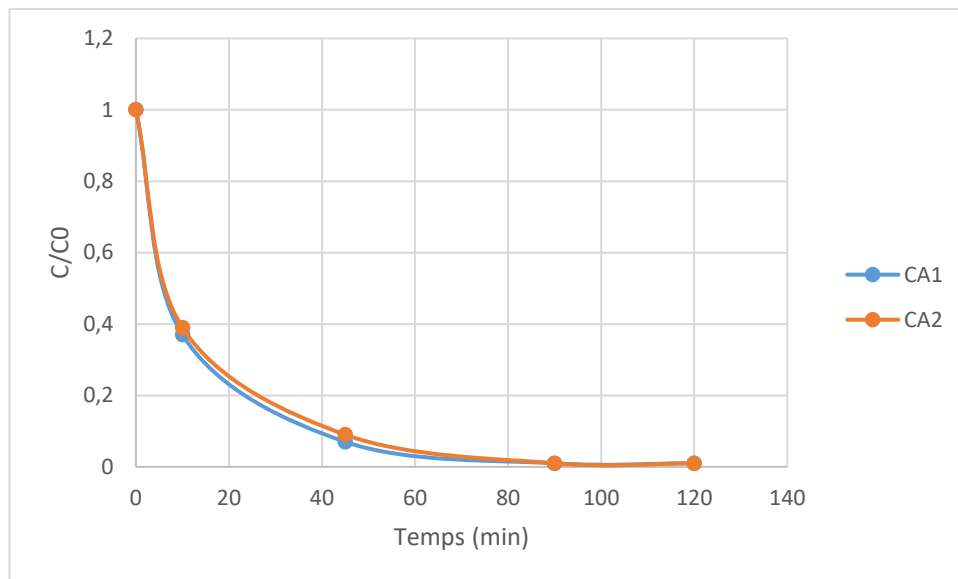


Figure III.12 : C/C_0 du VM en fonction du temps dans une solution de $C=10$ ppm

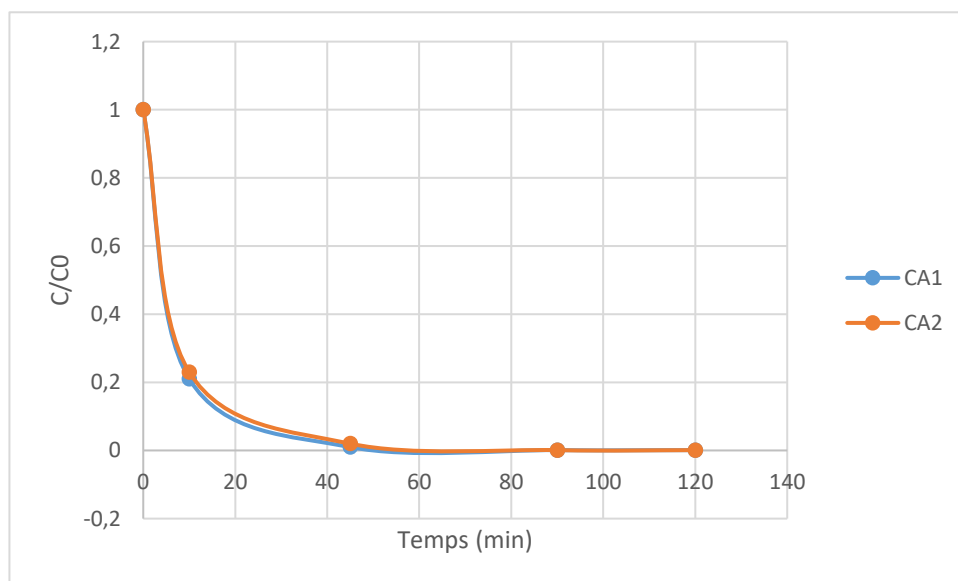


Figure III.13 : C/C_0 du VM en fonction du temps dans une solution de $C=7$ ppm

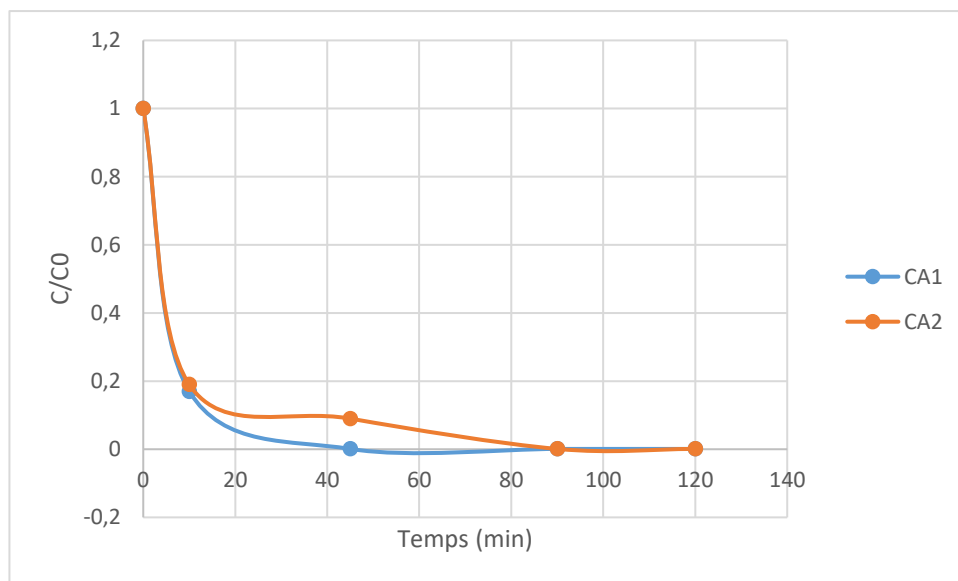


Figure III.14 : C/C₀ du VM en fonction du temps dans une solution de C=5 ppm

III.5.4.1. Efficacité des différente concentrations

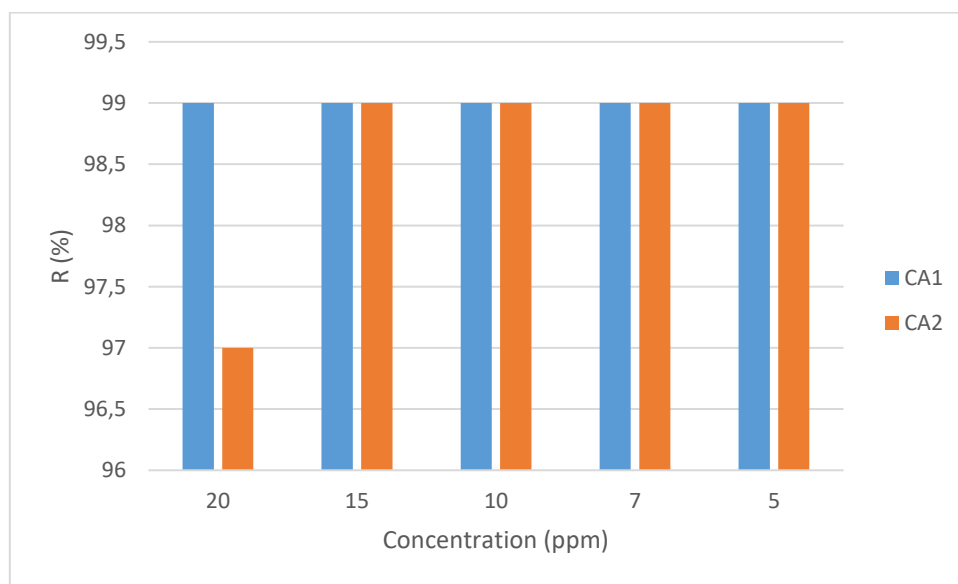


Figure III.15 : Efficacité des différentes concentrations

On fait cette expérience pour savoir l'effet de concentration d'absorbant sur catalyseur. Les figures traces qui représentent les résultats obtenus, montrent que la concentration de l'absorbant est un paramètre très important dans la dégradation du colorant.

III.6. Effet d'addition de H₂O₂

Dans des béchers de 250 ml, on introduit un volume de 250 ml de la solution préparée (20 ppm) du vert de malachite. On ajoute une dose de 0.3 g de CA1 et CA2, puis on introduit différents volume de peroxyde d'hydrogène (1.5 , 2.5 et 4 ml). L'essai a été réalisé à température ambiante et sur agitateur magnétique (650 tours/min).

les résultats obtenus sont été tracés dans les fugures suivantes :

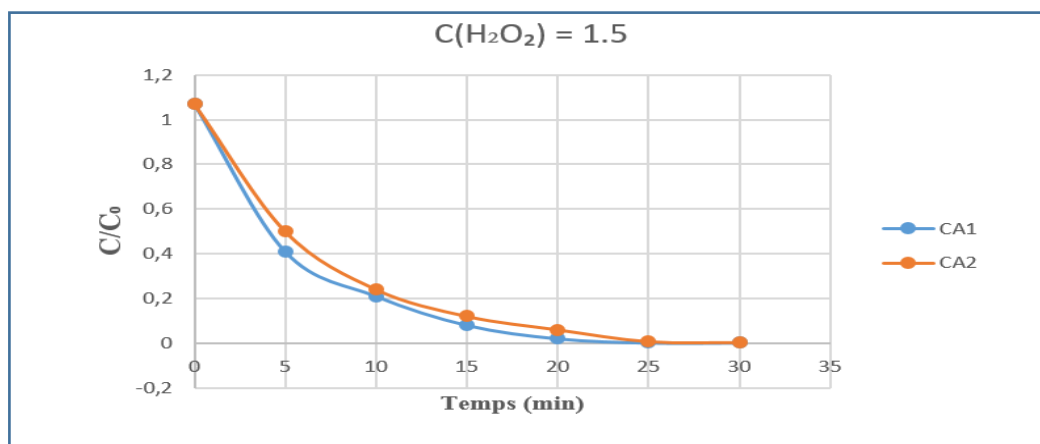


Figure III.16 : C/C₀ du VM en fonction du temps avec 0.3 g des réactifs et 1.5 ml de peroxyde d'hydrogène

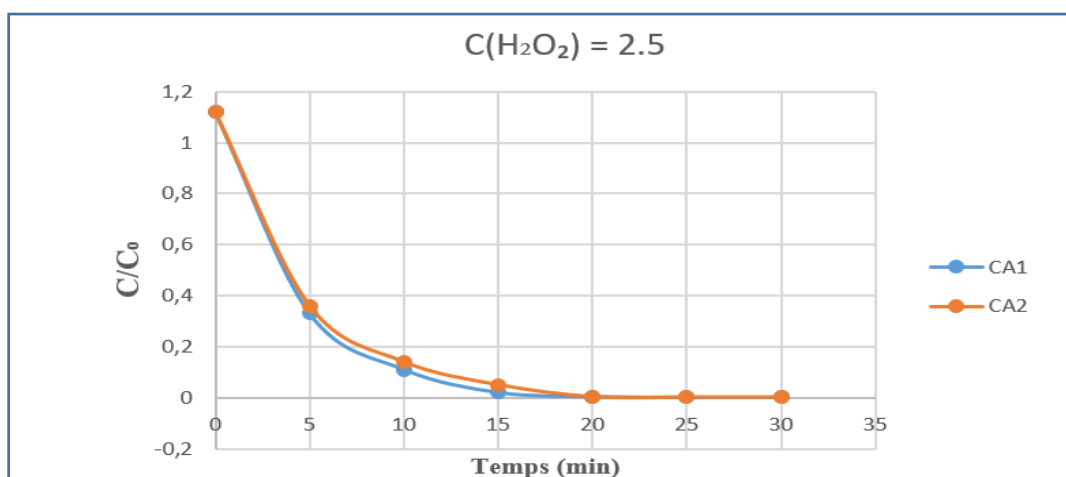


Figure III.17 : C/C₀ du VM en fonction du temps avec 0.3 g des réactifs et 2.5 ml de peroxyde d'hydrogène

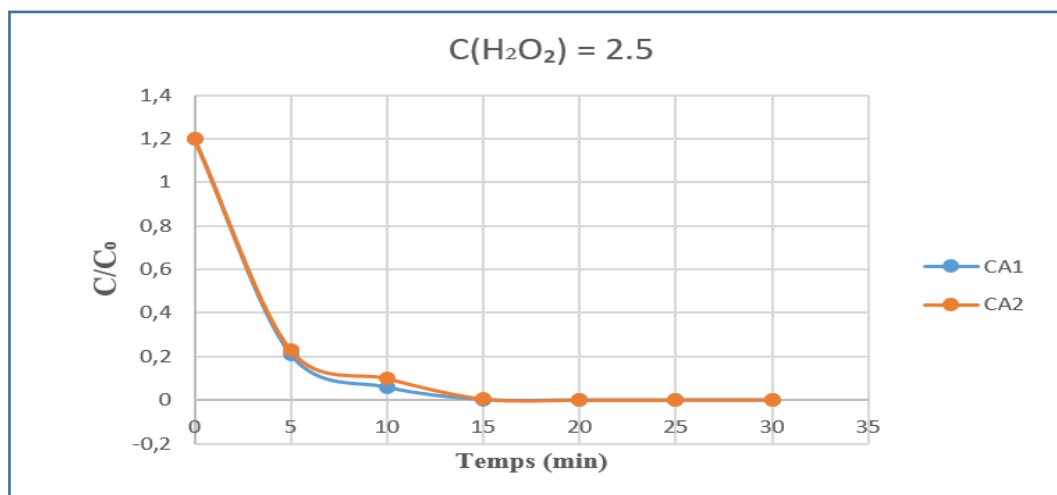


Figure III.18 : C/C_0 du VM en fonction du temps avec 0.3 g des réactifs et 4 ml de peroxyde d'hydrogène

D'après les résultats rapportés par les figures **III.16**, **III.17** ET **III.18**, nous remarquons une élimination totale du colorant après un temps de 15 minutes seulement pour un volume de 4ml de H_2O_2 . Cela montre clairement que le ca1 et ca2 ont joué un rôle de catalyseur pour le peroxyde d'hydrogène.

Le groupement peroxyde formé à la surface est considéré comme ayant un fort potentiel d'oxydation Le H_2O_2 peut, aussi, être activé sur la surface du CA par la formation de radicaux libre selon les équations des réactions

IV.7. Cinétique de la réaction

La cinétique c'est l'étude de l'évolution des systèmes chimiques dans le temps. Lors d'une réaction chimique, le passage d'un état initial à un état final ne se fait pas instantanément. Il demande un temps plus au moins long. Et les lois de la cinétique chimique permettent de déterminer la vitesse propre à une réaction.

A la base de la cinétique chimique, il y a la mesure de la durée de formation d'une quantité donnée de produit et de la disparition d'une quantité donnée de réactif. Parfois, la réaction est visible à l'œil (changement de couleur, etc.). Mais souvent, des méthodes plus complexes doivent être mises en œuvre (titrage, spectrophotométrie, etc.).

$$V = - \frac{dc}{dt} = K_{app} C$$

Où :

V : vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L.min).

K_{app} : constante apparente de dégradation (min^{-1}).

C : concentration en solution de colorant (mg/L).

t : temps d'irradiation (min).

L'intégration de cette équation (avec la limitation : $C = C_0$ lorsque $t = 0$) aboutit à l'équation suivante :

$$\text{Ln}(C_0/C_t) = K_{app} t$$

Pour les réaction d'ordre 1, le traçage de $\text{Ln}(C_0/C_t)$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à K_{app} .

III.7.1. Cinétique des différentes concentrations de VM

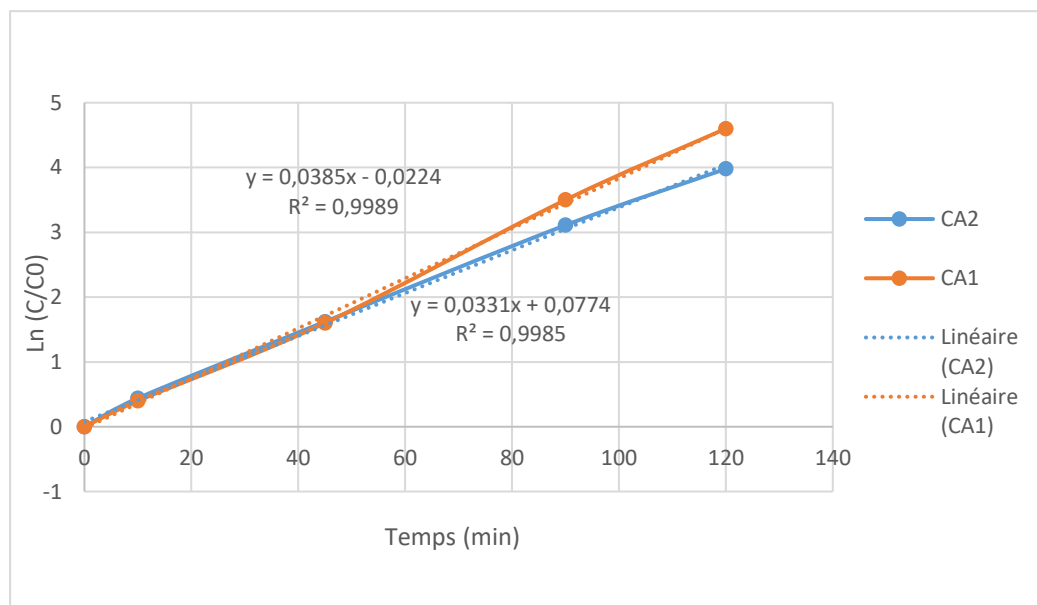


Figure III.19 : Représentation de $\text{Ln}(C_0/C_t)$ du VM ($C= 20$ ppm) en fonction du temps pour CA1 et CA2

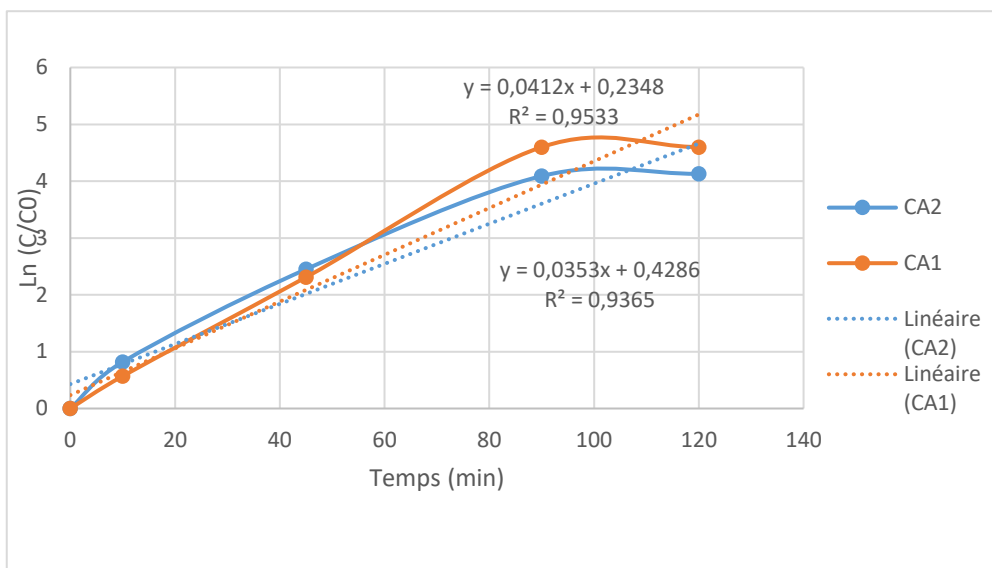


Figure III.20 : représentation de $\ln(C_0/C_t)$ du VM ($C = 15$ ppm) en fonction du temps pour CA1 et CA2

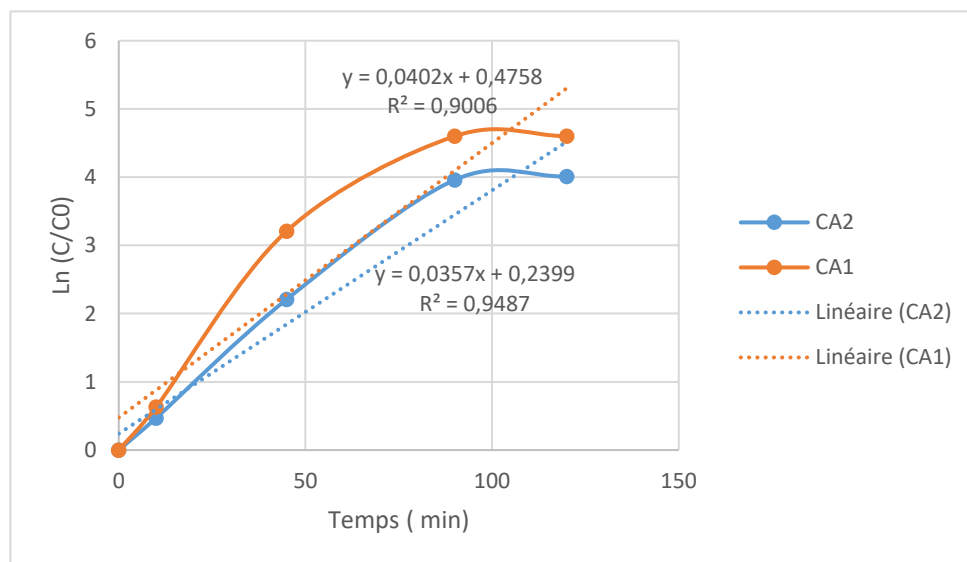


Figure III.21 : représentation de $\ln(C_0/C_t)$ du VM ($C = 10$ ppm) en fonction du temps pour CA1 et CA2

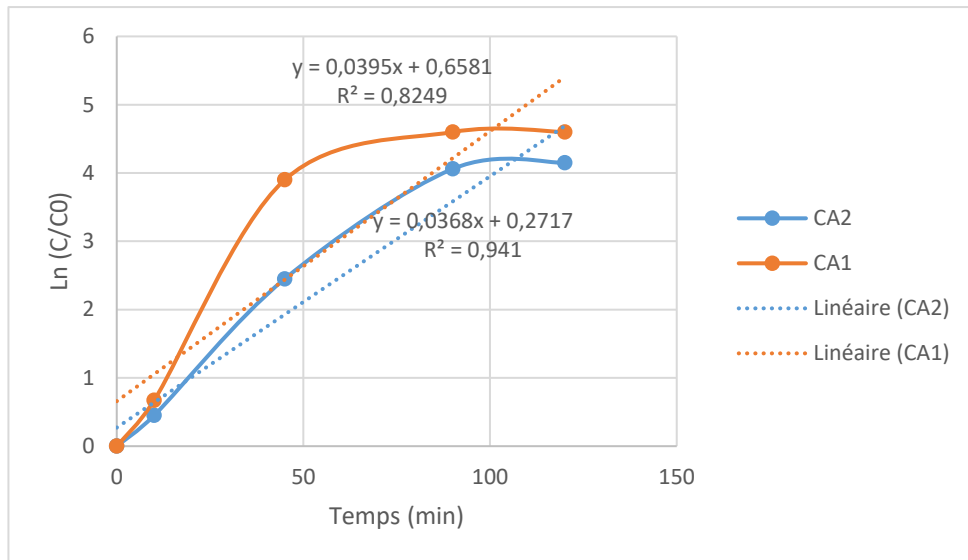


Figure III.22 : représentation de $\text{Ln}(C_0/C_t)$ du VM ($C= 7$ ppm) en fonction du temps pour CA1 et CA2

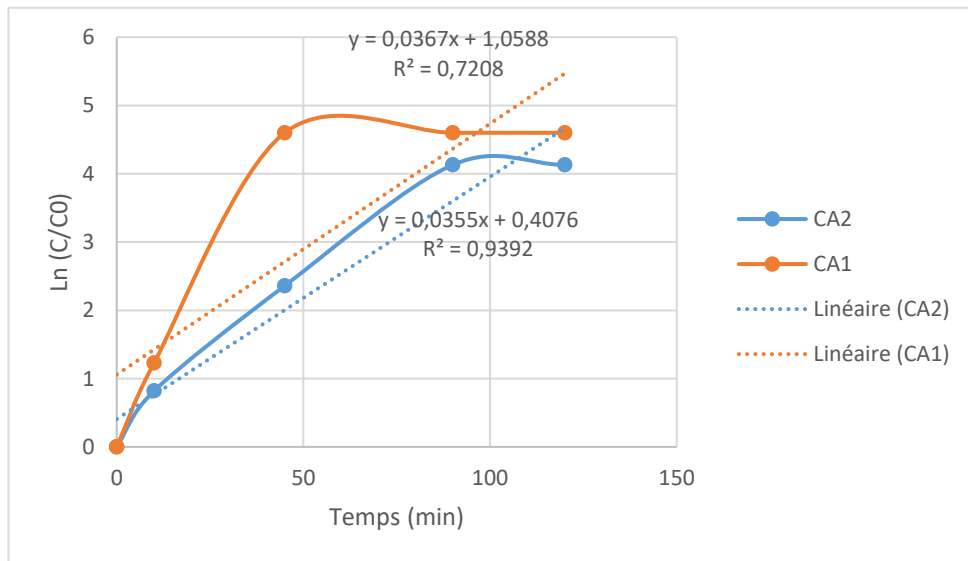


Figure III.23 : représentation de $\text{Ln}(C_0/C_t)$ du VM ($C= 5$ ppm) en fonction du temps pour CA1 et CA2

Tableau III.4 les constantes de cinétique pour des réaction de 1^e ordre pour différentes concentrations

concentrations	C = 5 ppm		C = 7 ppm		C = 10 ppm		C = 15 ppm		C = 20ppm	
paramètres	K ₁	R ₁ ²	K ₂	R ₂ ²	K ₃	R ₃ ²	K ₄	R ₄ ²	K ₅	R ₅ ²
CA1	0.0355	0.9392	0.0368	0.8249	0.0402	0.9006	0.0412	0.9533	0.0402	0.9006
CA2	0.0367	0.7208	0.0395	0.941	0.0357	0.9487	0.0353	0.9365	0.0357	0.9487

On a tracé $\ln(C_0/C_t)$ du VM en fonction du temps qui donne une ligne droite qui passe par l'origine dont la pente égale à K_{app} .

D'après les figures on peut dire que la dégradation du VM en présence des CA1 et CA2, suit une cinétique du premier ordre pour les cinq concentrations (5, 7, 10, 15 et 20 ppm)

III.8. Isotherme d'adsorption

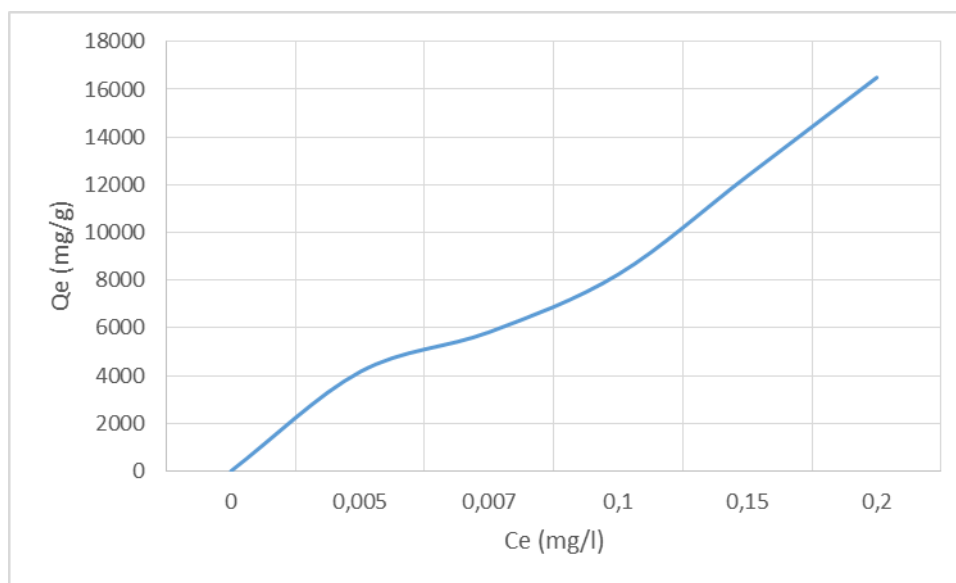


Figure III.24 : Isotherme d'adsorption de VM par CA1

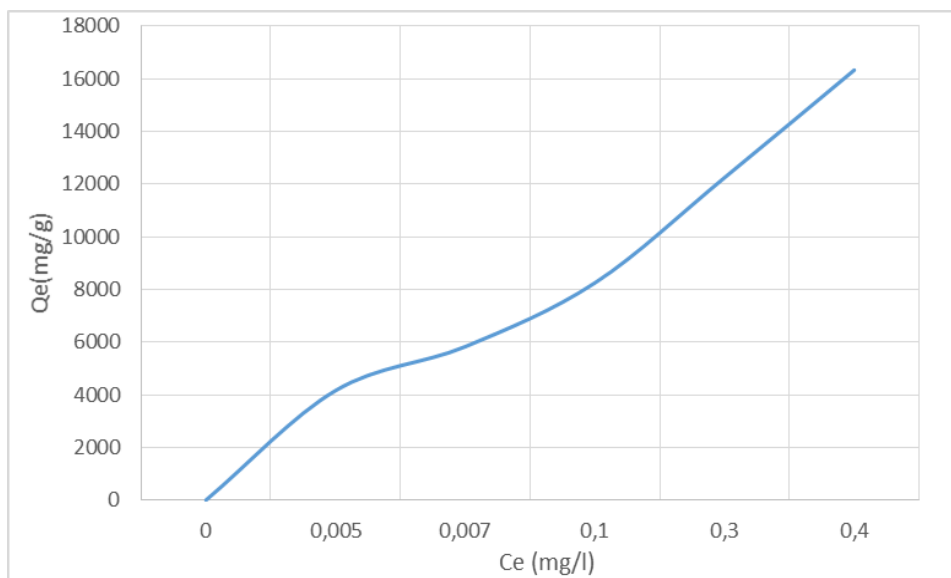


Figure III.25 : Isotherme d’adsorption de VM par CA2

Les résultats présentés dans la figure ci-dessus montrent que les isothermes d’adsorption de VM sont de type S.

III.8.1. Isotherme de Langmuir

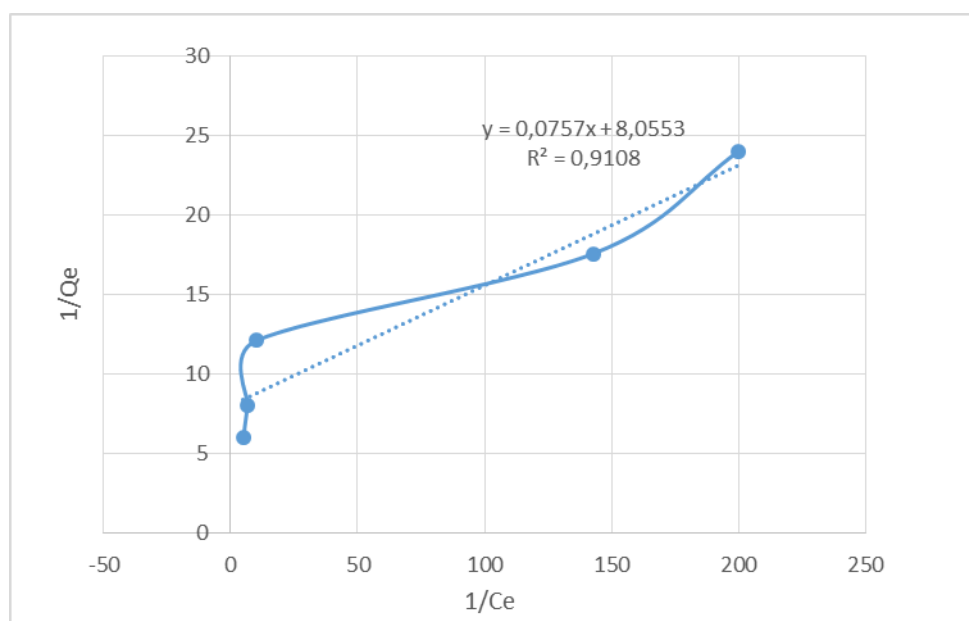


Figure III.26 : Isotherme de Langmuir pour l’adsorption du VM par CA1

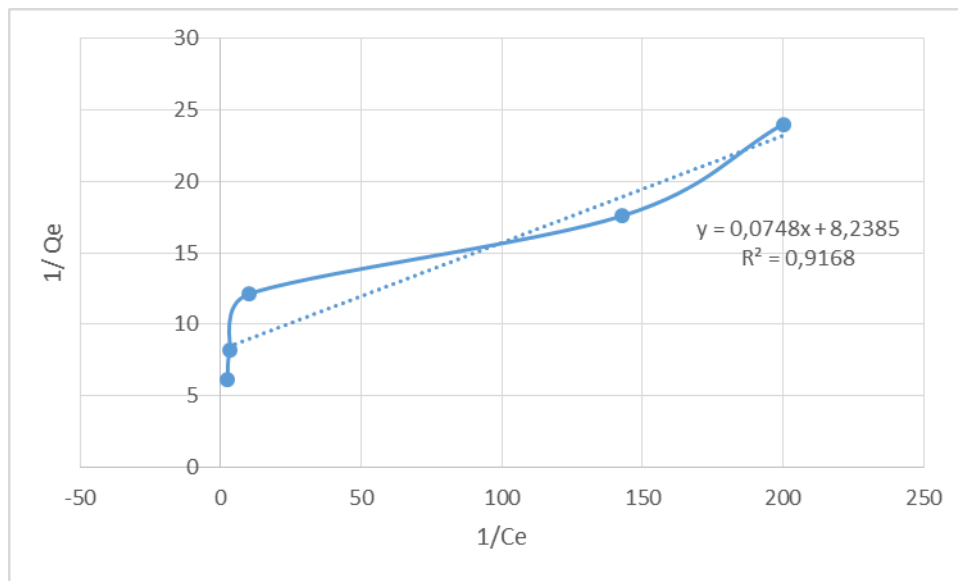


Figure III.27 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du VM par CA2

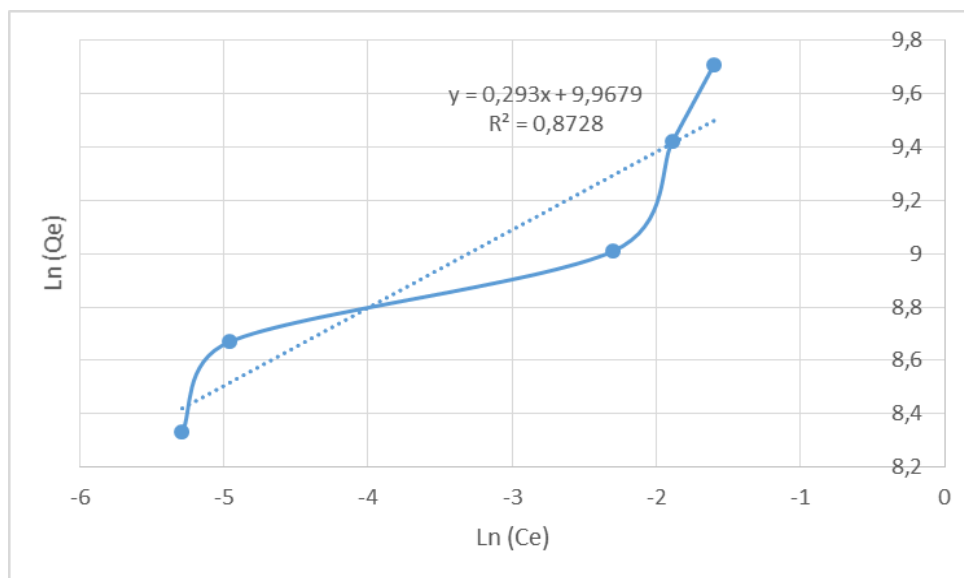


Figure III.28 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du VM par CA1

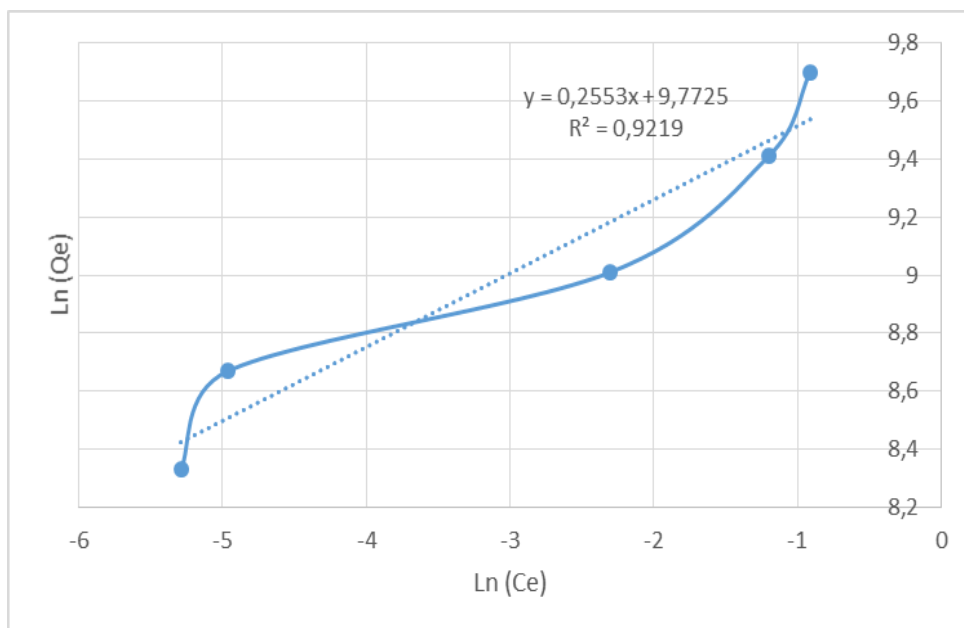


Figure III.29 : Isotherme de Freundlich pour l’adsorption du VM par CA2

-Les paramètres de Langmuir et Freundlich sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.5 paramètres de Langmuir et Freundlich

Paramètres de Langmuir				Paramètres de Freundlich		
R ²	Qm (mg/g)	Kl	Rl	R ²	K (mg/g)	1/n
0.910	469	2.728	0.74	0.872	0.68	0.4
0.916	467	2.478	0.71	0.921	0.66	0.3

A partir des figures III.25, III.26, III.27, III.28 et du tableau III.5 nous remarquons que :

- L’adsorption du vert de malachite sur le CA& est plus proche du modèle Langmuir (R²=0,910) que du modèle de Freundlich (R² = 0,872)

-L’adsorption du vert de malachite sur le CA2 est plus proche du modèle de Freundlich (R²=0,921) que du modèle de Langmuir (R² = 0,916).

En ce qui concerne les coefficients des deux isothermes :

➤ L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption

Si $RL > 1$ les conditions de l'adsorption sont défavorables.

Si $RL < 1$ les conditions de l'adsorption sont favorables.

Si $RL = 0$ l'adsorption est irréversible.

Nous trouvons $0 < RL < 1$, donc il apparaît, à travers ces résultats que l'isotherme de Langmuir est favorable pour le colorant vert de malachite.

➤ L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption

Les valeurs du paramètre d'intensité, $1/n$, indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

-lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées

-lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

-lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue

D'après les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus, nous constatons que le rapport $1/n$ est inférieur à 1, donc l'isotherme de Freundlich est favorable pour l'adsorption du vert de malachite.

Conclusion générale

Notre étude a consisté à l'étude de l'élimination du colorant vert de malachite (VM) par adsorption sur deux catalyseurs synthétisés.

Grace à notre étude appliquée dans le laboratoire, nous avons constaté que les deux catalyseurs sont efficaces pour éliminer les colorants.

Lors de notre travail on a étudié plusieurs paramètres sur l'adsorption du colorant actif, afin de déterminer les meilleurs résultats et les plus idéaux pour l'adsorption complète et pour la purification de l'eau contaminée en colorants.

Les principaux résultats trouvés sont :

- Le temps de contact minimal pour assurer une adsorption ; la plus complète est de 90 min.
- La masse minimale pour assurer une adsorption, la plus complète en plus courte durée est 0.3 g.
- Les deux catalyseurs sont efficaces pour toutes concentration étudiés.

Les résultats obtenus sont soumis à la modélisation cinétique et celle de l'isotherme, pour connaitre les meilleurs modèles.