



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



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Thème

**Elaboration de nouveaux adsorbants pour la
décontamination des eaux chargées
en méthyle orange**

Réalisé par:

- Imen GUERFI
- Amani LAOUAR STAIHI

Encadré par:

Dr. Karima DERDOUR

Année Universitaire 2022/2023

Résumé

L'objectif de cette étude est la synthèse des nouveaux adsorbants et leur application dans l'élimination par adsorption de méthyle orange (MO) contenu dans les eaux. La première étape consiste à préparer les matériaux adsorbants (MOFs) à partir de fer par la méthode solvothermale en utilisant deux types de solvant. L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en mode statique. Les résultats ont montré que la rétention de méthyle orange atteint l'équilibre après 45 min seulement pour (Fe-MOF1), et au bout de 90 min pour (Fe-MOF2), avec des pourcentages d'élimination du MO de 96,292 % et 28,070 % respectivement. Le phénomène d'adsorption de méthyleorange sur le (Fe-MOF1) obéi mieux au modèle de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de 30.899 mg/g, alors que la cinétique d'adsorption est de type pseudo-deuxième ordre.

Mots clés : Fe-MOF, Solvothermale, Adsorption, Méthyle orange.

Abstract

The objective of this study is the synthesis of a new adsorbents (Metal Organic Framework) and its application in the elimination by adsorption of methyl orange (MO). The first step is to prepare special adsorbent materials from Iron by the solvothermal method using two types of solvent. The effect of some experimental parameters were studied using astatic adsorption technique. The results showed that methyl orange retention achieved the equilibrium after 45 minutes only for (Fe-MOF1) and after 90 minutes for (Fe- MOF2), with (MO) elimination percentages of 96,292 % and 28,070 %, respectively. The Langmuir model better obeys the phenomenon methyl orange adsorption on (Fe-MOF1) with a maximum adsorption capacity of 30,899 mg/g while the adsorption kinetics are pseudo-second order.

Keywords: Iron-MOF, Adsorption, methyl orange.

الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير مادة ماصة جديدة (MOF) وتطبيقها في التخلص من برتقال الميثيل المتواجد في المياه عن طريق الإدمصاص. تتمثل الخطوة الأولى في تحضير المواد المدمصة انطلاقاً من الحديد بطريقة المديبات الحرارية باستخدام نوعين من المديبات. تمت دراسة تأثير بعض العوامل التجريبية باستخدام تقنية إدمصاص ثابتة. أظهرت النتائج أن الإحتفاظ ببرتقال الميثيل يصل الى التوازن بعد 45 دقيقة فقط لـ (Fe-MOF1) وبعد 90 دقيقة لـ (Fe-MOF2)، مع نسب إزالة برتقال الميثيل 96.292% و 28.070% على التوالي. ظاهرة إدمصاص برتقال الميثيل على (Fe-MOF1) المنشط كيميائياً يتم تمثيله بشكل أفضل من خلال نموذج LANGMUIR بقدره إدمصاص قصوى تبلغ 30.899 مغ/غ، في حين أن حركية الإدمصاص من المرتبة الثانية.

الكلمات المفتاحية: MOF ، الحديد، إدمصاص ، برتقال الميثيل.

Dédicace

Au nom de dieu, avec l'expression de ma reconnaissance je dédie ce modeste travail :

A ceux quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer, mon précieux offre du dieu et tout mon respect : **mon cher père Kamel.**

A mon printemps ma source de force, à la femme qui n'a jamais cessée de me conseiller, m'encourager, me soutenir tout au long de mes études : **mon adorable mère louiza.**

A mes chers frères Abdellah, Ahmed, Abd-Errahmen, pour leur appui et leur confiance, merci d'être toujours à mes côtés.

A mes beaux-frères Moumen, Chouaib, qui étaient toujours disponible pour m'aider.

A mes sœurs adorées Fatima, Soumia, avec qui je partage mon bonheur et ma réussite.

A mes belles-sœurs Sihem, Souhila, pour leur encouragement.

A mon petit neveu Djassim et **ma petite nièce** Miral, que j'adore.

A mes grands-mères pour leur prière, que dieu les garde pour moi.

A ma chère binôme, mon amie d'enfance Amani, avec laquelle j'ai eu le plaisir de travailler, pour sa patience et sa compréhension tout au long de ce travail.

A mes adorables copines : Nesrine, Maroua, Meriem, Ahlem, au nom de l'amitié qui nous a réunis.

A toute la famille **Guerfi** et tous ceux qui me sont chers.

Guerfi Imene

Dédicace

Au nom de Dieu, clément et miséricordieux.

Je dédie ce mémoire :

A ma tendre mère Hanifa, pour son amour, ses encouragements ainsi que toutes les sacrifices qu'elle a consenties pour moi.

A mon père Said, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordée.

A mon cher frère Abde Rahmen, pour son appui et ses conseils avisés.

A mes beaux-frères Amer, Lotfi, Imed, pour leur encouragement continu.

A mes sœurs adorées Asma, Hadjer, Rima, tout cela n'aurait jamais été réalisé sans elles. Elles ont fait pour moi plus que des sœurs auraient pu faire pour leur petite sœur.

A mes petits neveux et mes petites nièces Iyed, Islem, Malek, Maya, Noursine, Afnen, que j'adore.

A ma chère binôme Imene, qui n'était pas seulement un partenaire de travail, mais aussi partenaire de vie. Merci pour ta patience et ta compréhension tout au long de travail.

A mes adorables copines Nesrine, Soumia, Meriem, Ahlem, Selma, Maroua, au nom de l'amitié qui nous a réuni.

A toute la famille **Laouar Staihi** et **Yahya**.

Laouar Staihi Amani

Remerciement

Nous tenons à remercier tout d'abord le bon dieu le tout puissant qui a donné la force, le courage et la patience d'accomplir ce modeste travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame **DERDOUR Karima**, docteur à l'université 20 Août 1955 Skikda pour ses conseils, ses orientations, son aide scientifique et ses encouragements.

Je lui exprime ma gratitude pour sa grande disponibilité ainsi que pour ses compréhensions et les encouragements.

Nous remercions également les membres de jury qui ont bien acceptés d'évaluer ce mémoire à sa juste valeur.

Un grand merci à tout le personnel du laboratoire de l'université 20 Août 1955 Skikda, pour leur aide et patience.

Nous tenons aussi à remercier tous les enseignants du département de pétrochimie, qui nous ont fait bénéficier d'une formation de très haut niveau.

Enfin, nous rendons hommage et nous exprimons nos reconnaissances à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Merci à tous.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	1
Partie bibliographique	
Chapitre I : Généralités sur la pollution des eaux	
I.1. Introduction	3
I.2. La pollution de l'eau	3
I.3. Les sources de la pollution	3
I.3.1. Source urbaine	3
I.3.2. Source industrielle	3
I.3.3. Source agricole	4
I.3.4. Source naturelle	4
I.3.5. Source microbiologique.....	4
I.4. Les types de polluant	4
I.4.1. Polluant inorganique.....	4
I.4.2. Polluant organique	5
I.5. Pollution par les colorants	5
I.5.1. Origine des colorants	5
I.5.2. Définition des colorants.....	6
I.5.3. Utilisation des colorants	6
I.5.4. Classification des colorants	6
I.5.4.1. Classification technologique.....	6
I.5.4.2. Classification technique.....	7
I.5.4.3. Classification chimique	7
I.5.4.4. Classification tinctoriale	8
I.5.5. Toxicité des colorants.....	9
I.5.5.1. Dangers évidents	9
I.5.5.2. Dangers à long terme	10
I.6. Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux.....	11
I.6.1. Procédé d'oxydation classique.....	11
I.6.2. Echange d'ions	11
I.6.3. Coagulation floculation	11
I.6.4. L'osmose inverse	12

I.6.5. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	12
I.6.6. Adsorption	12
I.7. Conclusion.....	12
Références bibliographiques	14

Chapitre II : Généralités sur le phénomène d'adsorption

II.1. Introduction	17
II.2. Définition de l'adsorption	17
II.3. Types d'adsorption.....	18
II.3.1. Adsorption physique	18
II.3.2. Adsorption chimique	18
II.4. Mécanisme d'adsorption	19
II.5. Les facteurs influençant l'adsorption	20
II.5.1.1. La surface spécifique.....	20
II.5.1.2. La structure de l'adsorbant	20
II.5.1.3. Porosité.....	21
II.5.1.4. La polarité	21
II.5.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat	21
II.5.3. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution.....	21
II.5.3.1. pH.....	21
II.5.3.2. La température.....	21
II.5.4. Autres facteurs.....	22
II.5.4.1. La durée du contact	22
II.5.4.2. Concentration des substances à adsorber	22
II.6. Classification des isothermes d'adsorption	22
II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	24
II.7.1. Modèle de Langmuir	24
II.7.2. Modèle de Freundlich.....	25
II.8. Modèles cinétiques d'adsorption.....	26
II.8.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	26
II.8.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre.....	27
II.9. Principaux adsorbants	27
II.10. Metal-Organic Framework (MOF).....	28
II.10.1. Historique	28
II.10.2. Définition	29

II.10.3. Synthèses des MOFs	30
II.10.4. Les applications des MOFs	31
II.11. Conclusion.....	32
Références bibliographiques	33

Partie expérimentale

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Introduction.....	36
III.2. Produits utilisés.....	36
III.3. Synthèse des MOFs par la méthode solvothermale	36
III.3.1. Description de la méthode solvothermale	36
III.3.2. Synthèse des MOFs à base de Fer.....	37
III.3.2.1. Solvant DMF.....	37
III.3.2.2. Solvant Eau	37
III.4. Méthodologie d'analyse du colorant étudié (l'adsorbat).....	38
III.4.1. Généralités sur le méthyle orange (MO).....	38
III.4.2. Préparation des solutions du méthyle orange.....	39
III.4.3. Méthode d'analyse du méthyle orange par UV-Visible	39
III.4.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	39
III.4.3.2. Courbe d'étalonnage du méthyle orange (MO)	40
III.5. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption	41
III.6. Essais d'adsorption	42
III.6.1. Evaluation des performances des différents matériaux élaborés	42
III.6.2. Comparaison de la capacité et de la cinétique d'adsorption du Fe-MOF1 et de Fe-MOF2.....	42
III.6.3. Paramètres affectant l'adsorption du méthyle orange sur le Fe-MOF.....	43
III.6.3.1. Effet de la masse de l'adsorbant	43
III.6.3.2. Effet du pH initial de la solution du méthyle orange	43
III.6.4. Tracé des isothermes d'adsorption	43
III.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	44
III.8. Etude cinétique de l'adsorption du MO sur le Fe-MOF1	44
III.9. Conclusion	44
Références bibliographiques	45

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	46
IV.2. Essais d'adsorption.....	46
IV.2.1. Comparaisons de la capacité et de la cinétique d'adsorption du Fe-MOF1 et du Fe-MOF2.....	46
IV.2.2. Paramètres affectant l'adsorption du (MO) sur les Fe-MOFs	48
IV.2.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant	48
IV.2.2.2. Effet du pH initial de la solution du méthyle orange	49
IV.2.3. Tracé des isothermes d'adsorption	51
IV.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	52
IV.4. Etude cinétique de l'adsorption du (MO) sur le Fe-MOF1	53
IV.5. Conclusion	55
Conclusion générale	56

Liste des tableaux

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
II.1	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	19
II.2	Principales caractéristiques des adsorbants	28
III.1	Quelques propriétés des produits utilisés	36
III.2	Caractéristiques physique et chimique de méthyle Orange	39
IV.1	Variation de la concentration de la solution (MO) en fonction du temps sur les MOFs (Fe-MOF1, Fe-MOF2)	46
IV.2	Variation du rendement d'élimination du (MO) en fonction de la masse	48
IV.3	Variation du rendement d'élimination du (MO) en fonction du pH	49
IV.4	Variation de la capacité d'adsorption de Fe-MOF1 en fonction de la concentration à l'équilibre du (MO)	51
IV.5	Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du (MO) sur Fe-MOF1	53
IV.6	Paramètre obtenus pour deux modèles cinétiques étudiés	54

Liste des figures

Liste des figures

N°	Titre	Page
II.1	Le phénomène d'adsorption	17
II.2	Les types d'adsorption	18
II.3	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	20
II.4	Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer et al	24
II.5	Nombre d'articles publiés sur les MOF par année	29
II.6	Représentation de structure 1D et 2D et 3D des (MOFs)	30
II.7	Méthodes de synthèses des (MOFs)	31
II.8	Résumé indicatif du pourcentage de (MOF) synthétisé en utilisant les différents itinéraires de préparation	31
III.1	Synthèse de (Fe-MOF1)	37
III.2	Synthèse de (Fe-MOF2)	38
III.3	Structure de méthyle orange	39
III.4	Série d'échantillons du MO	41
III.5	Courbe d'étalonnage du MO	41
III.6	Dispositif expérimental utilisé	42
IV.1	Variation de la concentration de la solution en (MO) en fonction du temps sur les (MOFs) préparés (Fe-MOF1, Fe-MOF2)	46
IV.2	Variation du pourcentage d'élimination du (MO) en fonction de la masse du (Fe-MOF1)	47
IV.3	Effet du pH sur l'adsorption du (MO) sur (Fe-MOF1)	48
IV.4	Isothermes d'adsorption du (MO) sur (Fe-MOF1)	50
IV.5	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir	50
IV.6	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich	51
IV.7	Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du (MO) sur (Fe-MOF1)	52
IV.8	Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre pour l'adsorption du (MO) sur (Fe-MOF1)	53

Liste des abréviations

Liste des abréviations

MES : Matières en suspension.

THM : Trihalométhanes.

POA : Procédé d'oxydation avancée.

q_e : Quantité de l'adsorbant retenu par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

V : Volume de la solution (l).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant dans la solution (mg/l).

m : Masse de l'adsorbant (g).

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

q_m : Capacité d'adsorption maximale (mg/g).

C_e : Concentration à l'équilibre en solution (mg/l).

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir (l/mg).

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.

K_1 : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

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

K_2 : Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g. mg/min).

MOFs: Metal-Organic Frameworks.

ZIF: Zeolitic Imidazolate Frameworks.

MIL : Matériaux de l'Institut Lavoisier.

UiO: University of Oslo.

HKUST: Hong-Kong University of Science and Technology.

TPA : Acide téréphtalique.

DMF : N, N- diméthylformamide.

Fe-MOF1: Metal-Organic Framework à base de fer (solvant DMF).

Fe-MOF2: Metal-Organic Framework à base de fer (solvant Eau).

MO : Méthyle orange.

A : Absorbance.

I : Intensité du faisceau émergent (A).

I_0 : Intensité du faisceau incident (A).

Liste des abréviations

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

C : Concentration massique du composé dosé

(g/l).l : Epaisseur de la cuve (cm).

Introduction générale

Introduction générale

Les colorants occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel, ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile.

Ces colorants organiques posent un problème environnemental double, d'un point de vue esthétique et sur le plan de leur toxicité potentielle. La nature xénobiotique des colorants les rend persistants dans l'environnement et réfractaires aux dégradations dans le milieu naturel où ils peuvent séjourner pendant des années. Aujourd'hui, les réglementations environnementales sur les rejets industriels se font plus strictes et plus spécifiques et contraignent les industriels à traiter leurs rejets avant déversement dans le milieu naturel.

Plusieurs méthodes d'élimination des colorants organique à l'échelle de laboratoire et industriels existent déjà, elles incluent des procédés physicochimiques (adsorption, osmose inverse, précipitation, coagulation-floculation), chimiques (échange d'ions, oxydation classique, oxydation avancée) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour éliminer les composés organiques.

Actuellement, les recherches sont axées sur l'utilisation des nouveaux adsorbants (MOFs) pour traiter les effluents chargés en colorants en raison de leurs propriétés exceptionnelles (porosité très important, grand surface spécifique, grand capacité d'adsorption, et la stabilité chimique et thermique).

Dans le présent travail nous avons porté notre intérêt à l'étude de l'adsorption du colorant méthyle orange sur le (MOF) préparé à base de fer.

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

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

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

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

Partie Bibliographique

Chapitre I

Généralités sur la pollution des eaux

I.1. Introduction

L'eau, très présente sur notre Terre et, par ailleurs, indispensable à la survie de tout être vivant animal ou végétal, n'est pas un liquide banal. Elle recouvre les trois quarts de la surface de notre planète, on la trouve partout, et sous de multiples formes : pluie, cours d'eau, mers, océans, lacs, nappes souterraines, vapeur, nuages, glaces... sans oublier toute l'eau contenue dans le sol et la végétation [1]. En effet, les multiples rejets liquides industriels et urbains en plus la présence des éléments chimiques dans les eaux par différents procédés, vont changer la nature de l'eau [2]. C'est ce que nous appelons dégradations ou pollutions des eaux.

I.2. La pollution de l'eau

La pollution des eaux se définit comme la dégradation d'un milieu naturel par introduction d'un polluant [3] qui rend sa consommation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. L'eau contaminée est devenue une réelle problématique mondiale et menace à la fois la qualité de vie et la santé publique [4].

I.3. Les sources de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue cinq catégories : pollution urbaine, industrielle, naturelle, agricole et microbiologique [5].

I.3.1. Source urbaine

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

Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [6].

I.3.2. Source industrielle

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple : la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc... [7].

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire [8].

I.3.3. Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés [8].

I.3.4. Source naturelle

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique (CO_2) qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule (H_2CO_3) On comprend ainsi qu'une concentration de (CO_2) dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [8].

I.3.5. Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [9].

I.4. Les types de Polluant

Un polluant est un élément introduit dans un écosystème et contribuant à dégrader sa qualité, à perturber son fonctionnement ou à contraindre ses usages [10].

I.4.1. Polluants inorganiques

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources

naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [11].

I.4.2 Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{-2}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris [12].

I.5. Pollution par les colorants

I.5.1. Origine des colorants

Les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc...

Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel 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) [13]. Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La

production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application [14].

I.5.2. Définition des colorants

Les colorants sont des composés organiques capables d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir, ou de diffuser les radiations complémentaires. Ils se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes [15].

I.5.3. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre, papier (imprimerie).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile etc..).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc... [16].

I.5.4. Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats.

I.5.4.1. Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée.

Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application.

- La couleur.
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index " [17].

I.5.4.2. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [18]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels.
- Colorants synthétiques.

I.5.4.3. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [17].

➤ 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 [17]. Les composés azoïques sont répartis en plusieurs familles selon le nombre de liaisons azo que l'on trouve dans leurs molécules : monoazoïques, bisazoïques et polyazoïques (3 et plus) [19].

➤ Les colorants anthraquinoniques

Leurs chromophores sont des groupes carbonyles $> C = O$. En particulier, le rouge d'alizarine est obtenu par remplacement de deux atomes d'hydrogène H par deux groupements hydroxy OH. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amine [19].

➤ Les colorants du diphenylamine et du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques [17].

➤ Phtalocyanines

Les phtalocyanines 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.) [19].

➤ **Colorants au soufre**

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [20].

➤ **Colorants indigoïdes**

Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [21].

I.5.4.4. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application [17].

➤ **Colorants réactifs**

Les colorants réactifs sont constitués d'un chromophore attaché à un groupe réactif. Ce chromophore est le responsable de la couleur dans la molécule, alors que le groupe réactif est responsable de la réaction colorant-fibre. Il existe plusieurs types de groupes réactifs les plus utilisés sont le triazine et le vinylsulfone [19].

➤ **Colorants directs**

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [22].

➤ **Colorants dispersés**

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse [22].

➤ **Les colorants acides ou anioniques**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amine des fibres textiles [17].

➤ **Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [17].

➤ **Les colorants à mordants**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [17].

➤ **Colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont normalement insolubles dans l'eau, mais ils deviennent solubles dans l'eau et substantifs pour la fibre après réduction en milieu alcalin. Ils sont ensuite oxydés et retrouvent leur état insoluble d'origine et restent ainsi fixés sur la fibre [19].

I.5.5. Toxicité des colorants

I.5.5.1. 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 [23].

➤ **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu aqueux via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [24] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

➤ **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, une prolifération bactérienne, des odeurs pestilentielles et des colorations anormales. Willmott et al [25] ont évalué qu'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.5.5.2. Dangers à long terme

➤ **Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [26]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

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

➤ **Bio-accumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [19].

➤ **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [19].

➤ **Sous-produits de chloration**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/l. Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

I.6. Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment dans les industries textiles se divisent en trois types [29] :

a) Physique et physico-chimiques

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- Adsorption.
- Osmose inverse, filtration.

b) Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂).
- Réduction (Na₂S₂O₄).
- Méthode complexométrique.
- Résine échangeuse d'ions.

c) Biologique

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie.

I.6.1. Procédés d'oxydation classique

Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃) ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Ces procédés ont pour but de modifier la forme chimique des polluants soit pour les rendre insolubles et les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux produits solubles moins toxiques [28].

I.6.2. Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide 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 ions métalliques [29].

I.6.3. Coagulation-floculation

Cette technique permet l'élimination des colorants et des ions métalliques par coagulation-floculation-décantation grâce à l'ajout des cations trivalents, tels que (Fe⁺³) ou (Al⁺³) [30]. Cette méthode consiste à l'ajout d'un réactif chimique dans le but d'annuler le potentiel zêta (coagulation), ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en micro-flocs, puis en flocons volumineux décantables. Les floculants peuvent être des macromolécules ioniques ou neutres, non ioniques, anioniques, cationiques ou encore des adjuvants naturels. 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'épichlorhydine diméthylamine [28].

I.6.4. L'osmose inverse

L'osmose est le transfert de solvant (eau dans la plupart des cas) à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration. Nous considérons un système à deux compartiments séparés par une membrane permselective et contenant deux solutions de concentrations différentes. Le phénomène d'osmose va se traduire par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée [31].

I.6.5. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Leur développement est en plein essor depuis environ trois décennies. Elles consistent à dégrader les molécules de colorants en (CO_2) et (H_2O) au moyen de l'UV en présence de peroxyde d'hydrogène. Ces POA regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photocatalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles (OH^\cdot) dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone et du processus Photo-Fenton, qui a largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques [32].

I.6.6. 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. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions [28].

I.7. 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.

En deuxième lieu, nous avons essayé d'énumérer les divers procédés de dépollution comme : la coagulation-floculation, l'osmose inverse, l'échange d'ions, les procédés d'oxydation classique, les procédés d'oxydation avancée et l'adsorption. 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.

Références bibliographiques

- [1] ÖZCAN Safa. ÖZCAN Adnan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of colloid and interface science*, vol. 276, 2004, p 39-46.
- [2] S MELLOUK. S CHERIFI. M SASSI. K MAROUF-KHELIFA. AB BENGUEDDACH. J SCHOTT. A KHELIFA, Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions, *Applied Clay Science*, 44,2009 , p 230–236.
- [3] CHOUCANE Toufik, Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytique, thèse de doctorat, université Badji Mokhtar ANNABA, Chimie physique, 2009, p 32.
- [4] World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, 4th edition, 2011.
- [5] ROQUES H, Ou en est la modélisation des processus de depollution biologique, *Environmental Technology*, vol. 1, 1980, p 151-156.
- [6] Gérard Groscaude, « L'eau ». Volume 1, éditions Quae, ISBN : 9782759211975, 1999.
- [7] MEINCK F. STOOFF H. KOHLSCHUTTER H, *Eaux résiduaires industrielles*, 2ème Edition Massons, 1977.
- [8] Olivier Atteia, *Chimie et pollution des eaux souterraines*, Tec et Doc Lavoisier, 2005.
- [9] MARTINEAU Guy-Pierre, *Maladies d'élevage des porcs*, France Agricole Editions, 1997.
- [10] Birks R. Hills S, *Characterization of Indicator Organisms and Pathogens in Domestic Greywater for Recycling*, *Environ Monit Assess*, 2007.
- [11] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, « indicateurs environnementaux pour l'agriculture » volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, novembre, 2001.
- [12] KOLLER Emilian, *Traitement des pollutions industrielles : (eau, air, déchets, sols, boues)*, Paris, France, Dunod, 2004.
- [13] WELHAM A, *The theory of dyeing (and the secret of life)*. J. Soc. Dyers Colour, Vol

- 116, 2000, p 140-143.
- [14] GHOSH Dipa. BHATTACHARYYA Krishna G, Adsorption of methylene blue on kaolinite, applied clay science, vol. 20, 2002, p 295-300.
- [15] Brevet APG-RCC : PCT / FR 99 / 00748 du 31 mars 1999.
- [16] BELEGALD Jhon, Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris, Editions techniques, vol. 5, 1987.
- [17] OUBAGHA Noura, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, TIZI OUZOU, chimie de l'environnement, 2011, p16.
- [18] M. Dore, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Edition Paris 1989.
- [19] Zawlotzki Guivarch., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- LaVallée, 24 septembre 2004.
- [20] M Stolte. M Vieth, Acta Endosc, 2001, 125–130.
- [21] S Moncada. R M Palmer. E A Higgs, Pharmacol, Rev. 43, 1991, p 109–142.
- [22] M Hedyatullah, Les colorants synthétiques, 4ème trimestre, 1ère édition, 1976.
- [23] Gulkaya I. Surucu G. A. Dilek F. B, Importance of H₂O₂/ Fe⁺² ratio in Fenton treatment of a carpet dyeing wastewater, J. Hazardous Materials, 2006 ,p 763-769.
- [24] Manahan S.E, Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A: Lewis publisher, 1994.
- [25] Willmott NJ. Guthrie JT. Nelson G. The biotechnology approach to color removal from textile effluent. JSDC, 1998, p 38-41.
- [26] Pagga U. Brown D, The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Chemosphere, 1986, p 479-491.
- [27] Barclay S. Buckley C, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, for the South African. Water Research Commission, Vol.1, January 2000.

- [28] AZIRI Sabrina, étude de l'adsorption du Nickel par des biosorbants, Thèse de doctorat, chimie de l'environnement, 2012, p 9.
- [29] Chuah T. G. Jumariah A. Azni I. Katayon S. and Thomas Choong S, Rice husk as a potentially low-cost biosorbant for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 175, 2005, p 305 -316.
- [30] Kabdasli I. Gurel M. and Tunay O, Characterization and treatment of textile printing wastewaters, *Environmental Technology*, 21, 2000, p 1147-1155.
- [31] S. Basu, S. Moulik, Studies on the application of RO in treatment of rayon plant effluent, *Desalination*, 47, 1983, p 335-342.
- [32] J. C. Imon. B. Dauby. S. Nonet, Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), *Revue Scientifique des ISILF*, 22, 2008.

Chapitre II

Généralités sur le phénomène d'adsorption

II.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption représente 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 et en enfin donner les principaux adsorbants utilisés.

II.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe, et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [1].

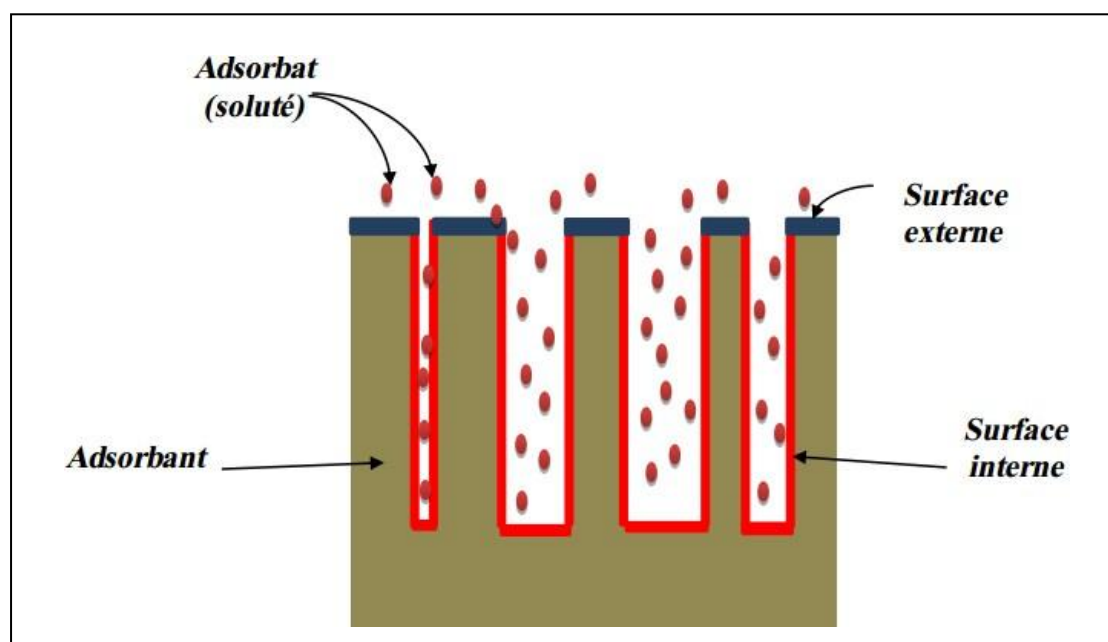


Figure II.1 : Le phénomène d'adsorption [2].

II.3. Types d'adsorption

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique « **physisorption** » et l'adsorption chimique « **chimisorption** » [2].

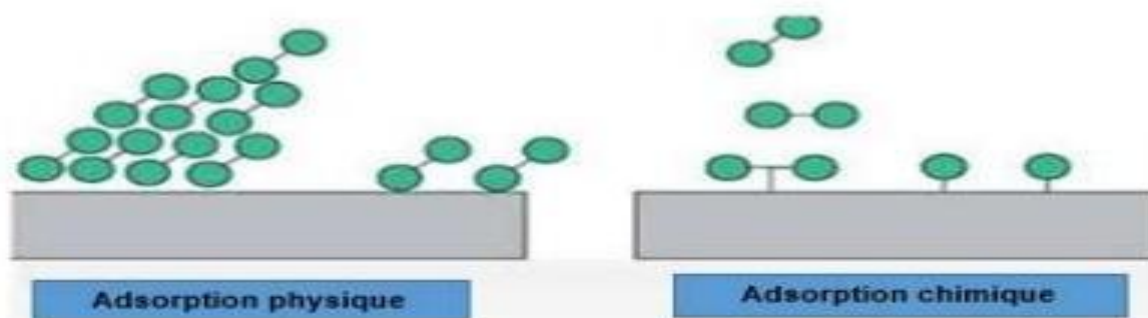


Figure II.2 : Les types d'adsorption [2].

II.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption d'un gaz ou d'un liquide (adsorbat) sur d'un solide (adsorbant) s'effectue essentiellement par des forces d'interaction molécules-surface active de type Van Der Waals, qui sont des forces attractives [3]. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et considérée comme faible, la désorption peut donc être totale [4].

II.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une réaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, qui se traduit par le transfert ou la mise en commun d'électrons. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison qui est plus forte que celle de la physisorption : comprise entre 100 et 400 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le processus est peu réversible, voire le plus souvent irréversible, et très sélectif. Lors de la chimisorption, la présence de liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [5].

Tableau II.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [6].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison Van Der Waals.	Liaison chimique.
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat.	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat.
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée.	Destruction de l'individualité des molécules.
Désorption	Faible.	Difficile.
Cinétique	Rapide, indépendante de la température.	Très lente.
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10kcal/mole.	Supérieure à 10kcal/mole.
Energies mises en jeu	Faible.	Elevée.
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche.	Formation en monocouche.

II.4. Mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer :

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène.
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.3 représente un matériau (adsorbat) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [7].

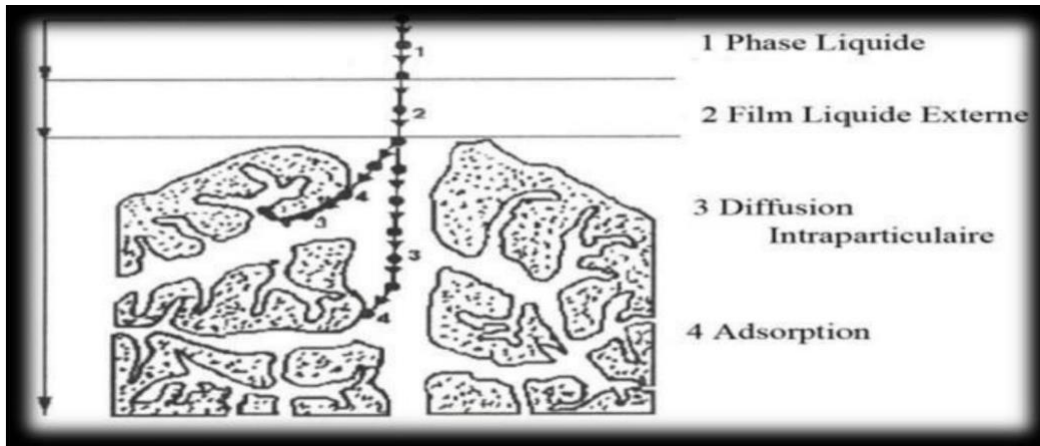


Figure II.3 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [7].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [7] :

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

II.5. Les facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

II.5.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant

II.5.1.1. La surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g), en général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [8].

II.5.1.2. 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 [9].

II.5.1.3. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [10].

II.5.1.4. La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat [11].

II.5.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

L'effet de la nature de l'adsorbat sur le processus d'adsorption est décrit par les règles suivantes :

- Règle de Lune Delius : « moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée ».
- Un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant selon lequel es plus polaire.
- De façon générale, un adsorbat non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé [12].

II.5.3. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution

II.5.3.1. pH

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption [13], [14].

II.5.3.2. La température

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [15].

II.5.4. Autres facteurs

II.5.4.1. La durée du contact

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court [13].

II.5.4.2. Concentration des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables [16].

II.6. Classification des isothermes d'adsorption

En phase liquide, les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. La relation obtenue est nommée isotherme d'adsorption. Elle est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \quad \text{(II.1)}$$

Où :

q_e : Quantité de l'adsorbat retenu par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

V : Volume de la solution (l).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/l).

m : Masse de l'adsorbant (g).

Les mécanismes de remplissage des pores dépendent de la forme des pores et sont influencés par les propriétés de l'adsorbat et par les interactions adsorbant-adsorbat. Ceci se traduit par des isothermes d'adsorption différentes selon le couple adsorbant-adsorbant considéré. Brunauer, Deming et Teller ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en six types. Nous reproduisons cette classification sur la figure II.4. La concavité initiale des isothermes de type I, II, IV et VI par rapport à l'axe des abscisses traduit des interactions adsorbant-adsorbat fortes par rapport à celles adsorbant- adsorbant.

Les isothermes de type I : Sont typiques d'une adsorption en monocouche ou correspondant au remplissage des micropores avec une saturation des sites d'adsorption

progressive dès les faibles concentrations. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents.

Les isothermes de type II : Ils se traduisent fréquemment lorsque l'adsorption a lieu sur des supports non poreux ou avec des diamètres de pores plus grands que des micropores. Le point d'inflexion de l'isotherme arrive d'habitude près du remplissage complet de la première monocouche adsorbée, et avec l'augmentation de la pression relative, les couches suivantes sont remplies jusqu'à ce que le nombre de couches soit infini.

Les isothermes de type III : Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation des couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption. Ce type de comportement traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide.

Les isothermes de type IV : sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles entre molécules. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être remplis que lorsque la première couche est pleine.

Les isothermes de type V : sont aussi caractéristiques d'échantillons microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Une isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. L'interaction entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant étant faible.

Les isothermes de type VI : présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène (hautement uniforme) [17].

Pour l'adsorption en phase gaz, l'isotherme d'adsorption relie la quantité adsorbée (N_a ou Q_a) aux pressions relatives (P/P_0) ; sachant que P est la pression à l'équilibre et P_0 la pression de vapeur saturante, comme le montre la figure II.4.

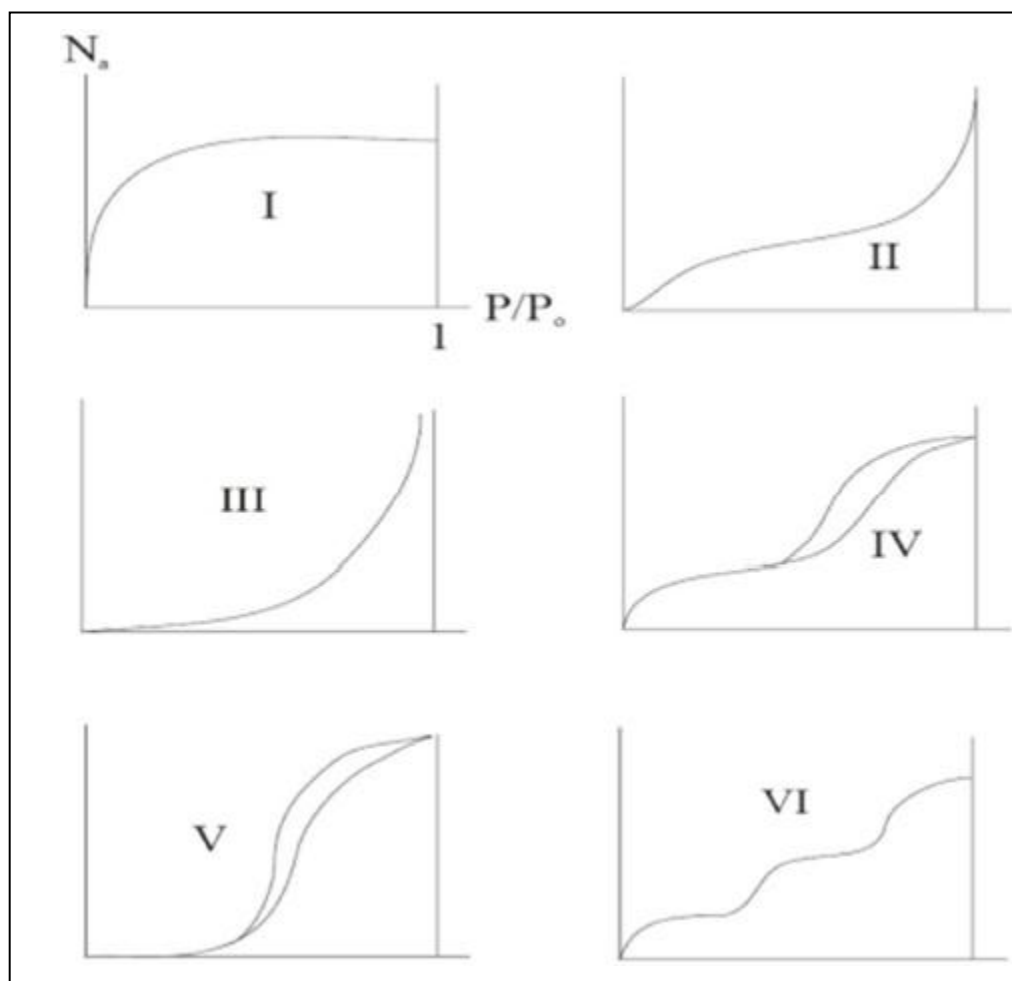


Figure II.4 : Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer et al [17].

II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous présentons dans cette partie du travail les modèles les plus fréquemment utilisés pour expliquer les phénomènes d'adsorption solide-liquide.

II.7.1. Modèle de Langmuir

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes [18].

- La surface de l'adsorbant est uniforme, c.-à-d., tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène).

- Les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur l'autre. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées).
- Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme.
- À adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées.
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.
- La réaction d'adsorption est réversible.

Le modèle de Langmuir s'exprime sous la forme 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 : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
- q_m : Capacité d'adsorption maximale (mg/g).
- C_e : Concentration à l'équilibre en solution (mg/l).
- K_L : Constante d'équilibre de Langmuir (l/mg).

II.7.2. Modèle de Freundlich

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum. C'est une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption [18].

Le modèle d'adsorption de Freundlich est représenté par la formule suivante :

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

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

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

Où :

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

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

K_F : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide.

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

II.8. Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q_t à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e . Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont comme suit :

II.8.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre [19], exprimé par la relation suivante :

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

Où :

K_1 : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

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.6) donne :

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

II.8.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre [20]. 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 :

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

Où :

K_2 : 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.8) donne :

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

II.9. Principaux adsorbants

Les adsorbants utilisés dans l'industrie ont généralement des surfaces spécifiques (surface par unité de masse) supérieures à 600 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. Ces adsorbants sont nécessairement 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). Les adsorbants les plus utilisés dans l'industrie sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées et les MOFs [21].

Le tableau ci-dessous regroupe les principaux adsorbants et leurs caractéristiques

Tableau II.2. Principales caractéristiques des adsorbants [22].

Adsorbants	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Taille des Pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
Adsorbants à base de Polymère	100 à 700	4.0 à 20	0.4 à 0.6	400 à 700
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6	800 à 950
Zéolithe	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4	500 à 750
Charbon actifs	400 à 2500	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8	300 à 600
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5	700 à 800
MOFs	160 à 8 000	0.3 à 4	0.5 à 0.9	130 500

II.10. Metal Organic Framework (MOF)

II.10.1. Historique

Les (MOFs) appelés aussi les nanoréseaux métallo-organiques, sont composés de deux parties organiques et inorganiques qui forment des réseaux cristallins. La première apparition dans la littérature a été dans les années 1960. La démonstration de sa porosité a été faite dans les années 1970, mais c'est aux années 1990 que naît l'intérêt pour ces composés, et ce n'est qu'à partir de l'année 1995 que le terme « metal-organic framework » est utilisé. Effectivement, à cette époque la coordination de ligand polydenté avec des métaux mène à la construction des réseaux solides qui permettent une désignation géométrique particulière, cette dernière a été montrée par les travaux de Hoskins et Robson [23] ensuite cette théorie a été développée par Yaghi et O'Keeffe [23] en additionnant la possibilité de prévoir la topologie adaptée par réseau. Au même temps, divers groupes ont adopté une méthode de synthèse basée sur la modification organique de ces matériaux et une porosité permanente sans oublier la stabilité exceptionnelle de ces derniers. Tous ces effets-là ont été démontrés entre les années 1998-1999. Aux années 2000, ces composés particuliers ont réussi à séduire la communauté scientifique sur l'étude systématique de ces matériaux comme une classe à part entière. Pour cela, des milliers d'articles ont été publiés chaque année montrant de nouvelles structures, méthode de synthèse ainsi que des nouvelles méthodes de mise

en forme ou d'application, l'évolution de ces publications au fil du temps est illustrée dans la figure II.5 ci-dessous :

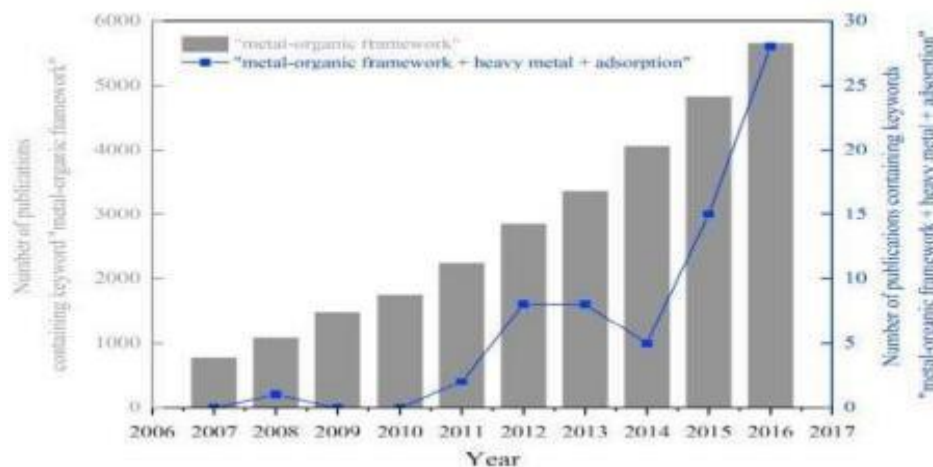


Figure II.5 : Nombre d'articles publiés sur les (MOFs) par année [24].

II.10.2. Définition

Les polymères de coordination sont des solides hybrides construits à partir de briques inorganiques reliées entre elles par des ligands organiques (espaceurs), formant des structures 1D, 2D ou 3D comme c'est montré dans la figure II.6. Les Metal-Organic Framework (MOFs) sont des polymères de coordination cristallins poreux possédant une structure infinie dans deux ou trois directions de l'espace. Il n'existe malheureusement pas de nomenclature universelle pour les MOFs. Certains sont désignés d'après leur type structural, par exemple ZIF pour Zeolitic Imidazolate Framework, car ils possèdent une topologie similaire à celle des zéolithes. D'autres MOFs sont nommés avec les initiales de l'université/institut où ils ont été synthétisés pour la première fois (MIL pour Matériaux de l'Institut Lavoisier, UiO pour University of Oslo, HKUST pour Hong-Kong University of Science and Technology etc.). Cela conduit parfois à plusieurs appellations pour un même MOF (par exemple le MIL-127₂₅, le PCN-250₂₆ et le Soc-MOF(Fe)₂₇ sont en fait le même matériau) [25].

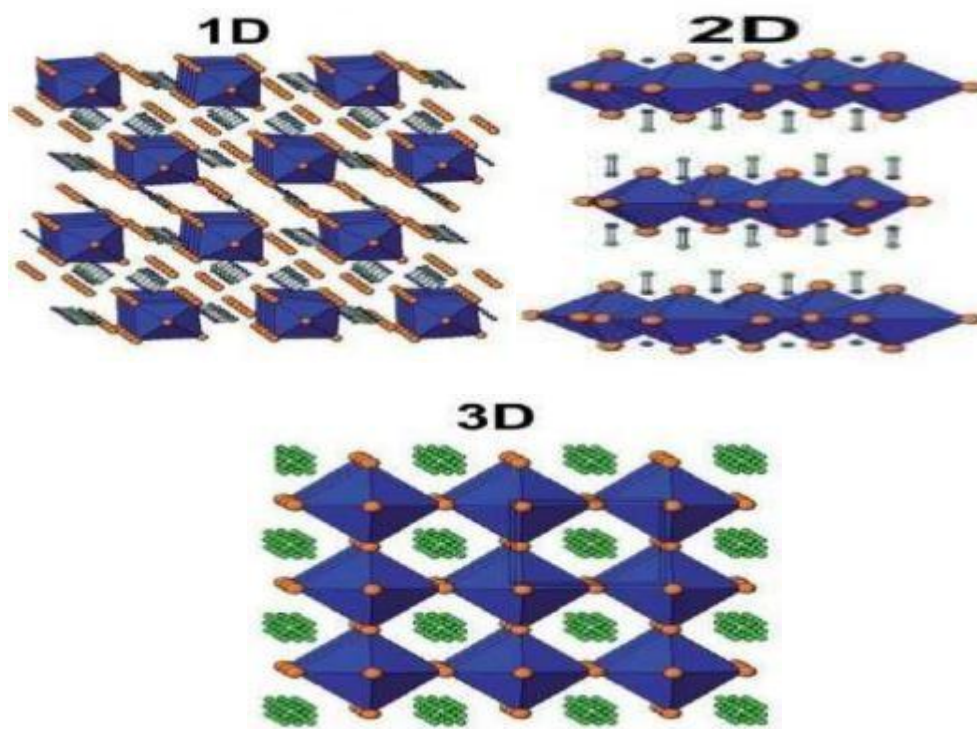


Figure II.6 : Représentation de structure 1D et 2D et 3D des (MOFs) [26].

II.10.3. Synthèses des MOFs

D'après les études faites sur le concept (MOF), nous déduisons que le procédé de synthèse de ces derniers s'effectue par auto-assemblage selon un mode de polymérisation qui est régie par des liaisons de coordination. Ce qui correspond à la mise en commun d'une paire d'électrons donnée par le ligand, considéré comme base de Lewis, au cation métallique qui est considéré comme acide de Lewis. À cela vient s'ajouter d'autres interactions comme les liaisons hydrogènes provenant du solvant qui peut fortement influencer le polymère obtenu. Différents protocoles de synthèse ont été développés. Parmi ces derniers, on peut citer les méthodes les plus utilisées [27] qui sont illustrées dans la figure (II.7).

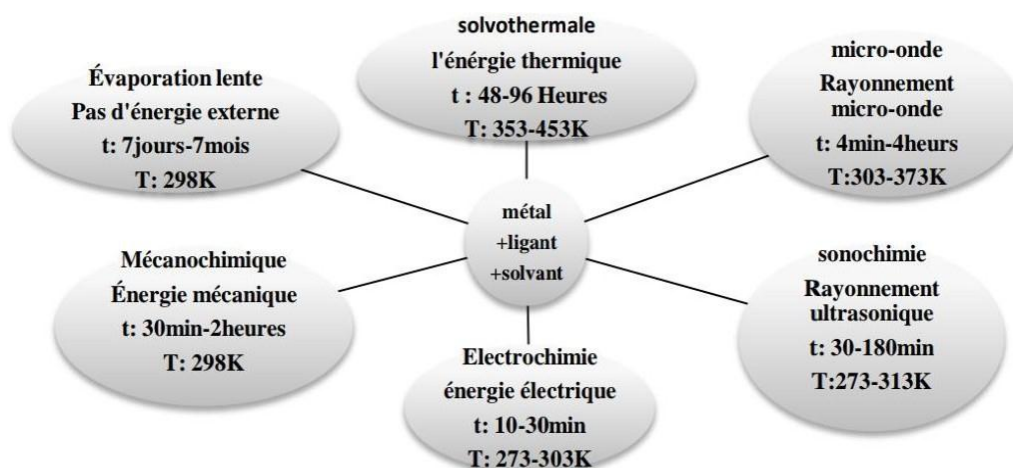


Figure II.7 : Méthodes de synthèses des (MOFs) [23].

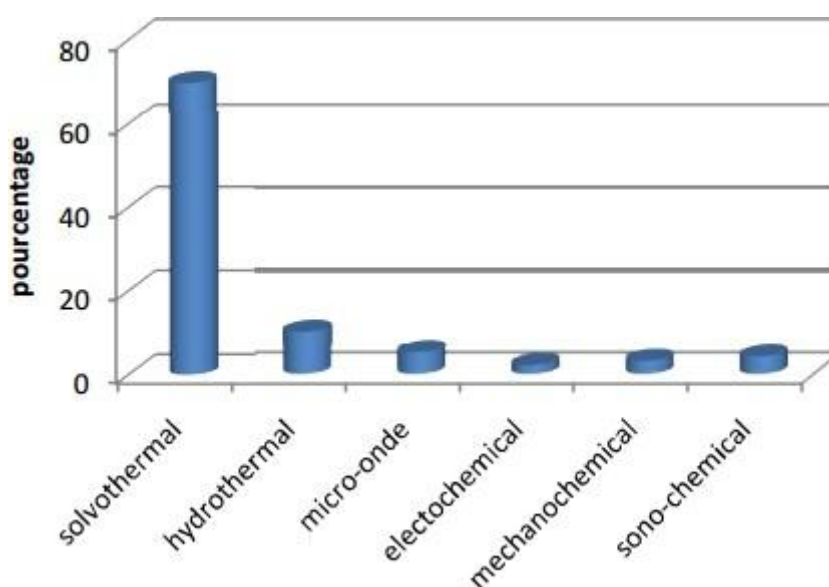


Figure II.8 : Résumé indicatif du pourcentage de (MOF) synthétisé en utilisant les différents itinéraires de préparation [23].

II.10.4. Les applications des MOFs

Au cours des dernières années, les (MOFs) ont attiré une attention considérable pour leurs applications potentielles dans de nombreux domaines :

- Purification, séparation et stockage de gaz ;
- Catalyse hétérogène ;
- Applications biomédicales ;
- Capteur.

II.11. Conclusion

L'adsorption par les Matériaux Organiques Poreux (MOFs) est un domaine de recherche en plein essor qui présente un potentiel énorme pour diverses applications.

Les (MOFs) offrent une structure cristalline poreuse avec une surface spécifique élevée, ce qui les rend extrêmement efficaces pour l'adsorption des substances chimiques.

Références bibliographiques

- [1] BARAKA Noureddine, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse de doctorat, Université Ibn Zohr Agadir, Science, 2008, p 18.
- [2] GHARBI Hanane kheira. GUENTREH Khadidja, Isotherme d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile, mémoire de fin d'étude, Université de Abdel Hamide Ibn Badis Mostaganeme, Génie chimique, 2021, p 1, 2.
- [3] KHOUALDI A Azzedine. MEDJANI Abd Elbasset, Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile, mémoire de fin d'étude, Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, Génie chimique, 2017, p 4.
- [4] DJEBBAR Mustapha, Argile de maghnia: purification et adsorption de polluants, thèse de doctorat, Université d'Oran, Chimie des matériaux, 2014, p 14.
- [5] BENHAMED Imane, Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique, thèse de doctorat, Université Toulouse, Génie des procédés et de l'environnement, 2015, p 12.
- [6] Bouaziz Abdelhak, Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotusmutilus*, projet de fin d'études, Ecole Nationale polytechnique, Génie chimique, 2009, p 26.
- [7] De Flora S. Wetterhahn K E, *Mechanisms Chemistry Reports*, 7, 1989, p 196-244.
- [8] TAZEROUTI Nassima, Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée, thèse de magister, Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, Génie tannerie, 2012, p 15.
- [9] BOULKRAH Hafida, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, thèse de magister, Université du 20 Août 1955 Skikda, Pollution chimique et environnement, 2008, p 60.

- [10] ERRAIS Emna, Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de doctorat, Université Strasbourg, Géochimie de l'environnement, 2011, p 60.
- [11] SEDIRA Nora, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, thèse de magister, Université Souk Ahras, Environnement et traitement des eaux, 2013, p 43, 45.
- [12] CHAOUCH Noura, Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées, thèse de doctorat, Université hadj Lakhdar–Batna, 2014 p 31.
- [13] AZIRI Sabrina, étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants, thèse de magister, Université Tizi-Ouzou, Chimie de l'environnement, 2012, p 18, 20.
- [14] YAHIAOUI Nouara, étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, thèse de magister, Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Chimie de l'environnement 2012, p 35, 37, 38, 45.
- [15] HILLEL Maiza, Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Mémoire du projet de fin d'étude, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Génie de l'environnement, 2009, p 6.
- [16] BOUCIF Assia, Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Métribuzine) sur un charbon actif en poudre, thèse de magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Génie de l'environnement, 2009, p 11.
- [17] 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, p 2201-2218.
- [18] ZEGHACHE Hadjer, Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux "charbon actif", thèse de doctorat, Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, Matériaux et environnement, 2019, p 24, 25, 26.

- [19] S A KHAN. RREHMAN. M AKHAN, Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite, Waste Management, 15,1995, p 271-282.
- [20] Ho YS. MCKAY G, Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. Adsorption Science and Technology, 16, 1998, p 943-55.
- [21] L M SUN. F MEUNIER. N BRODU. M H MANERO, Adsorption, Aspet théorique, Technique de l'ingénieur, J2730 v2, 2016.
- [22] L SUN. F MEUNIER, et coll, Adsorption, réf. J2730, Technique de l'ingénieur 2016.
- [23] HAMMADI Amina. BENALLAL Khalida, Synthèse et caractérisation de MOFs de Zr (IV)/Ti(IV) fumarate, mémoire de Master, Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, Chimie Inorganique et Environnement, 2017, p 12, 13, 14.
- [24] Jia WEN. Yeng FANG Guangming ZENG, Progress and prospect of adsorptive removal of heavy metal organic ions from aqueous solution using metal organic frameworks' review of studies from the last decade', Journal of Volume 201, June 2018, p 627-643.
- [25] MUSCHI Mégane, Composites à base de metal-organic frameworks pour la capture du CO₂, thèse de doctorat, Université PSL, Chimie des matériaux, 2019, p 8.
- [26] R. Sibille, Solides hybrides organique-inorganique à base de molécules dicarboxylates et d'éléments de transition 3D of 4F: relations structure-propriétés magnétiques, effet de dimensionnalité, thèse doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [27] Ravon U, The development of new materials such MOFs for CO₂ capture and alkylation of aromatic compounds, thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 2010.

Partie Expérimentale

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des données générales sur la synthèse des MOFs à base de fer, nous présenterons aussi la procédure expérimentale suivie pour évaluer les performances de ces matériaux préparés.

III.2. Produits utilisés

Les produits utilisés sont résumés dans le tableau (III.1), tous les produits ont été utilisés sans purification.

Tableau III.1. Quelques propriétés des produits utilisés.

Produits	Formule Brute	Masse molaire (g/mol)	Température d'ébullition (°C)	Densité (g/cm ³)
Chlorure de fer hexa hydrate	FeCl ₃ .6H ₂ O	270.3	37	2.9
N, N-diméthylformamide (DMF)	C ₃ H ₇ NO	73.09	153	944
Acide téréphtalique (TPA)	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	166	300	1.522
Méthyle orange (MO)	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	327.33	-	1.28

III.3. Synthèse des MOFs par la méthode solvothermale

III.3.1. Description de la méthode solvothermale

Les métaux organique Framework sont des produits de la chimie supramoléculaire, ils sont synthétisés en solution par voie solvothermale c'est-à-dire

dans un solvant organique à haute température (environ 20°C jusqu'à 200°C) et haute pression en l'espace de quelques heures. Généralement, elle se fait directement en utilisant un sel comme source de la composante métallique qui est dispersé dans une solution polaire organique, telle que des nitrates, des sulfates ou des acétates métalliques. Cette solution est constituée fondamentalement par un acide carboxylique, qui est la composante organique des (MOF) en croissance, et un solvant amine, amide ou formamide. Sous agitation la structure désirée se forme par auto assemblage. Après précipitation et cristallisation, les étapes de filtration et d'échange doivent être réalisées avec soin, car les (MOF), en raison de leur porosité et de leur surface spécifique très élevées, peuvent retenir une quantité importante de solvant et d'autres impuretés (jusqu'à 150% de leur poids). Après filtration, intervient l'opération de purification qui doit être effectuée dans des conditions douces de pression et température en plusieurs cycles avant d'activer le matériau à une température supérieure [1].

III.3.2. Synthèse des MOFs à base de fer

III.3.2.1. Solvant DMF

Le (Fe-MOF) a été préparé selon l'équipe de Yang and Bai [2]. Pour synthétiser le (Fe-MOF) on dissout 1.025 g de (TPA) dans 60 ml de (DMF), après on ajoute à cette solution 1g de ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et on maintient la solution en agitation pendant 5min. Ensuite on ajoute 30 ml d'éthanol et on laisse le mélange en agitation pendant 2h à la température ambiante. Après on place la solution obtenue dans une étuve à une température de 100°C pendant environ 24 h. Le matériau obtenu par filtration de la solution restante est lavé plusieurs fois à l'éthanol et le (DMF), puis il est séché dans l'étuve pendant 24h à 80°C. Le matériau obtenu est nommé (Fe-MOF1).

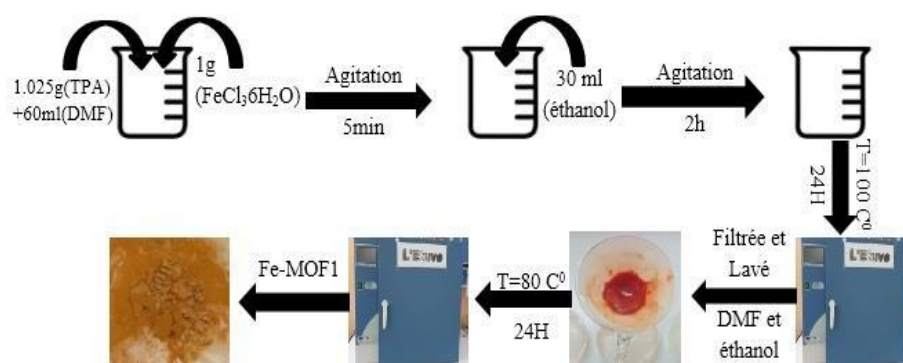


Figure III.1 : Synthèse de Fe-MOF1.

III.3.2.2. Solvant eau

Pour synthétiser le (Fe-MOF) on dissout 2.7 g de ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et 1.66 g de (TPA) dans 50 ml d'eau et on maintient la solution en agitation pendant 1 h, ensuite on place la solution dans une étuve à une température de 85°C pendant 24h. Le matériau obtenu par filtration de la solution restante est lavé plusieurs fois à l'éthanol et l'eau, puis il est séché dans l'étuve pendant 24h à 60°C . Le matériau obtenu est nommé (Fe-MOF2) [2].

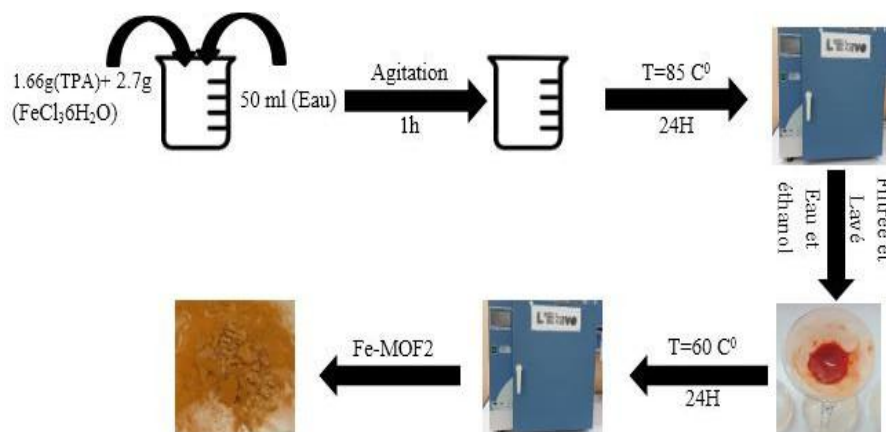


Figure III.2 : Synthèse de Fe-MOF2.

III.4. Méthodologie d'analyse du colorant étudié (L'adsorbat)

III.4.1. Généralités sur le méthyle orange (MO)

Le méthyle orange (MO), autrement appelé L'hélianthine, ou encore orangé de méthyle, est un colorant de forme cristaux orange. Sa formule chimique est ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}^-$, Na^+) lorsqu'il est sous forme de sel. La structure moléculaire de ce colorant est représentée sur la figure (III.1). Le couple acide-base correspondant est ($\text{NH}_2\text{-Phen-N=N-Phen-SO}^{3-}$ / $\text{NH}^{+2}\text{-Phen-N-NH-Phen-SO}^{3-}$). Le pKa de ce couple est 3,39. Son nom emprunte à la plante hélianthe (du latin *helianthus* - du grec *hêlios*, « soleil », et *anthos*, « fleur »).

Le méthyle orange 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 [3].

L'orange de méthyle (MO), est l'un des acides/ aminés bien connus, il a été largement utilisé dans l'industrie du papier, d'impression, textile, pharmaceutique et

dans les laboratoires [4]. Le tableau (III.2) ci-dessous représente les caractéristiques physiques et chimiques du méthyle orange.

Tableau III.2 : Caractéristiques physiques et chimiques de méthyle orange [4].

Etat physique	Solide
Apparence et odeur	Poudre fin de couleur orange – Indore
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Poids moléculaire	327.34
Densité	1.0
Point de fusion	$>300^{\circ}C$
Densité spécifique de la vapeur	11.3
Solubilité	Peu soluble dans l'eau et l'alcool
Pourcentage de volatilité	0

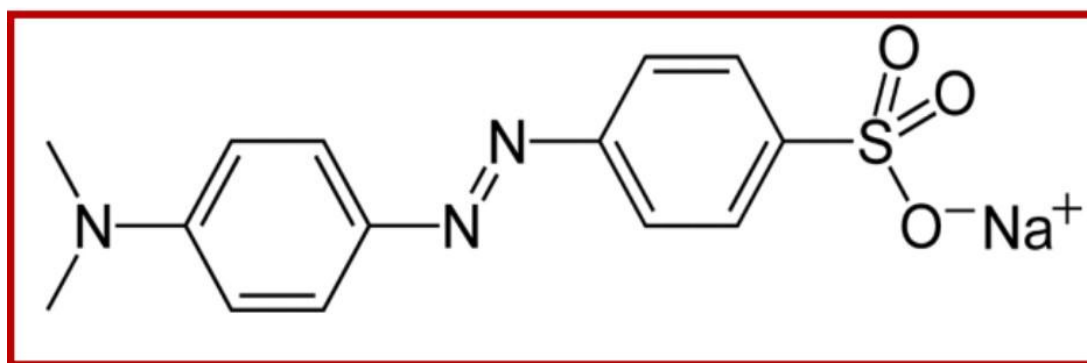


Figure III.3 : Structure de méthyle orange [4].

III.4.2. Préparation des solutions du méthyle orange

Pour préparer une solution mère étalon du méthyle orange à 1000 mg/l, On dissout 1 g du méthyle orange dans 1000 ml d'eau distillée. Les solutions filles étalons du (MO) sont obtenues par dilution de la solution mère avec différents volumes d'eau distillée.

III.4.3. Méthode d'analyse du méthyle orange par UV-Visible

III.4.3.1. 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 détermine 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.

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

Avec

A: Absorbance.

I : Intensité du faisceau émergent (A).

I₀: Intensité du faisceau incident (A).

k: Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (l.cm⁻¹.g⁻¹) .

C: Concentration massique du composé dosé (g/l).

l: Epaisseur de la cuve (cm).

III.4.3.2. Courbe d'étalonnage du méthyle orange (MO)

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 λ_{\max} =466 nm a donné les résultats suivant :

Concentration (mg/l)	Absorbance
2	0.095
4	0.199
6	0.294
8	0.440
10	0.574
12	0.717

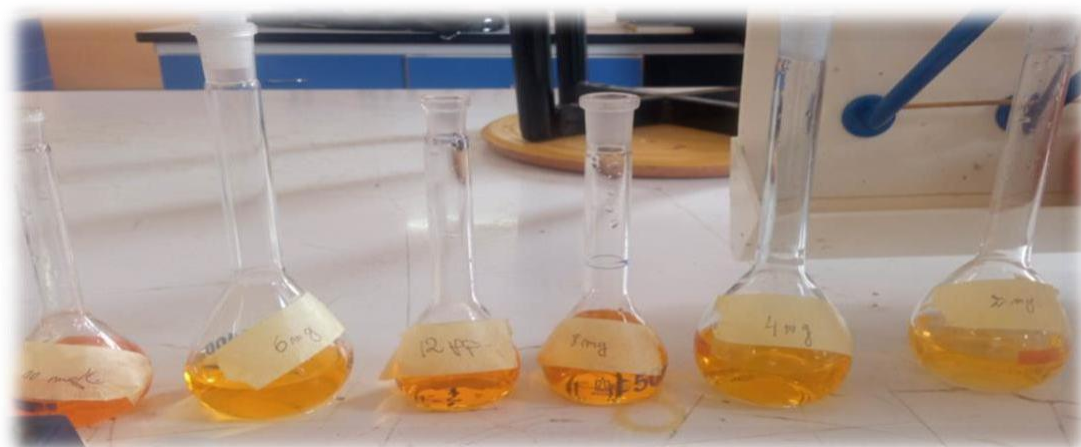


Figure III.4 : Série d'échantillons du MO.

La variation de l'absorbance en fonction des concentrations est représentée dans la figure III.5.

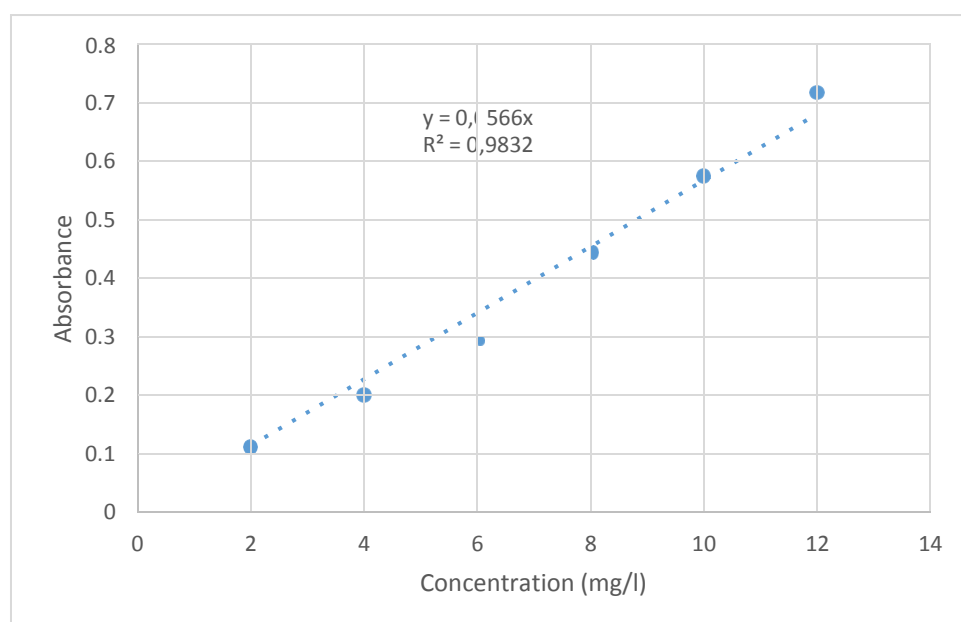


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage du MO.

III.5. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption

Les essais d'adsorptions du méthyle orange sur les différents précurseurs préparés ont été réalisés en régime statique en utilisant le dispositif expérimental représenté par la figure (III.6). Ce dispositif est constitué d'un béccher d'une capacité de 400 ml et un agitateur mécanique.



Figure III.6 : Dispositif expérimental utilisé.

III.6. Essais d'adsorption

III.6.1. Evaluation des performances des différents matériaux élaborés

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

L'étude du mécanisme d'élimination du (MO) consiste à effectuer des tests de cinétique d'adsorption. L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption et la capacité d'adsorption des matériaux utilisés en fonction des conditions opératoires. Dans ce travail, on s'intéresse à l'effet du solvant utilisé.

III.6.2. Comparaison de la capacité et de la cinétique d'adsorption du Fe- MOF1 et du Fe-MOF2

Pour mieux rendre compte de l'effet du solvant utilisé dans la synthèse des Fe-MOF, nous avons fait une comparaison entre la quantité maximale adsorbée et la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur le (MOF) préparé par le (DMF) et le (MOF) préparé par (l'eau).

Dans le dispositif expérimental représenté par la figure (III.6), pour chaque essai on met en contact 0.2 g de chaque adsorbant (Fe-MOF1) et (Fe-MOF2) avec 100 ml de

solution à 10 mg/l de méthyle orange (MO) à pH 4. Le mélange est agité à une vitesse de 250 tr/min. La réaction se déroule à la température ambiante 25°C. Des prélèvements en fonction du temps sont effectués jusqu'à l'obtention d'une concentration constante en (MO), puis analysés par spectrométrie d'absorption moléculaire.

III.6.3. Paramètres affectant l'adsorption du méthyle orange sur le Fe-MOF

Pour améliorer le pouvoir adsorbant du (Fe-MOF1) vis-à-vis du colorant de méthyle orange, nous avons opté pour l'optimisation des conditions opératoires suivantes : masse du matériau préparé et le pH.

III.6.3.1. Effet de la masse de l'adsorbant

Afin d'optimiser la masse de (Fe-MOF1) nécessaire pour l'élimination du méthyle orange, on met 100 ml de la solution de méthyle orange à 10 mg/l dans une série de béchers, on ajoute des quantités croissantes de l'adsorbant, variant de 0.04 à 0.2 g. L'agitation se déroule à 250 tr/min à la température ambiante de 25 °C. Au moment de l'équilibre, des prélèvements sont effectués et analysés.

III.6.3.2. 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 méthyle orange par (Fe-MOF1).

Pour cela nous avons mélangé 100 ml d'une solution du (MO), de concentration initiale 10 mg/l avec 0.2 g d'adsorbant (Fe-MOF1) et ce pour un domaine de pH variant de 1 à 10, tout en maintenant la température constante à 25 °C. Le pH de la solution est ajusté par ajout de (H₂SO₄) 0.1 M ou de (NaOH) 0.1 M. Au temps d'équilibre, des prélèvements sont effectués puis analysés.

III.6.4. Tracé des isothermes d'adsorption

Dans le même dispositif expérimental précédemment décrit, une quantité de 0.2 g du (Fe-MOF1) 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 75 mg/l. Le mélange est agité à une vitesse de 250 tr/min et la réaction se déroule à la température ambiante 25 °C et à pH 4.

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'adsorbant retenue par l'adsorbant. La quantité adsorbée sur l'adsorbant est donnée par la relation (II.1).

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

III.7. 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 (voir équations II.3 et II.5 du chapitre II) sur les résultats expérimentaux obtenus, nous a permis de tracer les isothermes correspondantes à l'adsorption du (MO) sur (Fe-MOF1).

III.8. Etude cinétique de l'adsorption du MO sur le Fe-MOF1

Afin d'examiner la cinétique de transfert de masse du (MO) à la surface du (Fe-MOF1), deux modèles cinétiques ont été utilisés. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se basent sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), plus la valeur (R^2) proche de l'unité plus le modèle est mieux représentatif pour décrire correctement la cinétique d'adsorption du (MO) sur (Fe-MOF1).

Dans le dispositif expérimental décrit dans la figure (III.3), on met 0.2 g de l'adsorbant (Fe-MOF1) 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.

III.9. Conclusion

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

Références bibliographique

- [1] M De Toni, Simulation moléculaire de l'interaction de molécules polaires avec des matériaux de la famille des MOFs, thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2012.
- [2] Yang M. Bai Q, Flower-like hierarchical Ni-Zn MOF microspheres: efficient adsorbents for dye removal, *Colloids Surf. A Physicochemical. Eng, Asp*, 582, 123795. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123795>.
- [3] BEIOUETTAR Lynda, Etude de décoloration du méthyle orange en milieu hétérogène, Mémoire de master, Université Badji Mokhtar Annaba, Génie chimique, 2019, p 16,17.
- [4] TIR M. KADRI S, Elimination du colorant Méthyle orange par les hydroxydes doubles lamellaires HDLS, Mémoire de master, Université El chahid Hamma Lakhdar El Oued, Génie Chimique, 2018, p 15,16.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Afin d'évaluer l'efficacité des matériaux préparés, on présente dans ce chapitre les résultats issus des essais d'adsorption du colorant méthyle orange (MO) sur les (MOFs) préparés à base de fer.

IV.2. Essais d'adsorption

IV.2.1. Comparaison de la capacité et de la cinétique d'adsorption du

Fe-MOF1 et du Fe-MOF2

La figure (IV.1) et le tableau (IV.1) ci-dessous montrent l'effet du solvant utilisé dans la synthèse des (MOFs) sur la capacité d'adsorption vis-à-vis du méthyle orange et son évolution en fonction du temps de contact.

Tableau IV.1 : Variation de la concentration de la solution en (MO) en fonction du temps sur les MOFs préparés (Fe-MOF1, Fe-MOF2).

t (min)	Fe-MOF1			Fe-MOF2		
	Ce (mg/l)	q _e (mg/g)	R(%)	Ce (mg/l)	q _e (mg/g)	R(%)
0	10.790	0	0	10.830	0	0
10	4.020	3.38	62.743	10.510	0.160	2.955
20	3.190	3.80	70.435	10.030	0.400	7.378
30	2.050	4.37	81.000	9.800	0.515	9.511
35	1.024	4.88	90.509	9.560	0.635	11.727
40	0.820	4.98	92.400	9.450	0.690	12.742
45	0.400	5.19	96.292	9.330	0.750	13.850
50	0.350	5.22	96.756	9.250	0.790	14.589
55	0.340	5.22	96.848	8.900	0.965	17.821
60	0.330	5.23	96.941	8.480	1.175	21.699
90	0.330	5.23	96.941	7.790	1.520	28.070
150	0.330	5.23	96.941	7.730	1.550	28.624
210	0.330	5.23	96.941	7.700	1.565	28.901

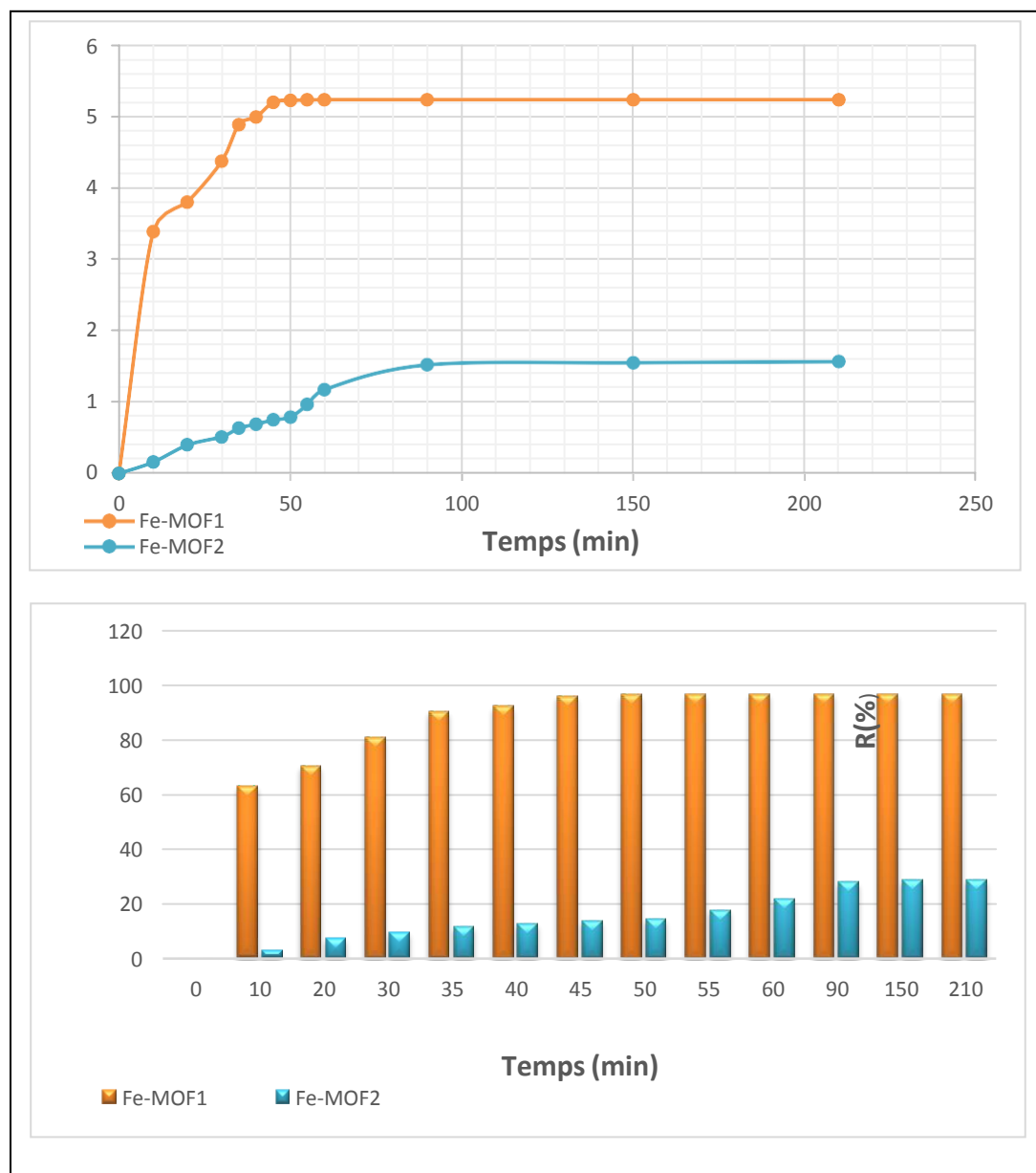


Figure IV.1 : Variation de la concentration de la solution en (MO) en fonction du temps sur les (MOFs) préparés (Fe-MOF1, Fe-MOF2).

Les courbes cinétiques obtenues pour l'élimination de (MO) des solutions aqueuses sur (Fe-MOF1) et (Fe-MOF2) sont représentées sur la figure (IV.1). Il est intéressant de noter qu'environ 96.292 % de (MO) ont été éliminés par Fe-MOF1 en 45 min, mais en même temps seulement 13.85 % de (MO) ont été éliminés par (Fe-MOF2). L'équilibre d'adsorption est atteint après 45 min, et 90 min pour (Fe-MOF1) et (Fe-MOF2) respectivement. Il apparaît également que le (MOF) préparé par le (DMF) présente une meilleure capacité d'adsorption vis-à-vis du (MO) par rapport au

(MOF) préparé par (l'eau), cela confirme que le (Fe-MOF1) possède une porosité et une surface spécifique élevée par rapport au (Fe-MOF2).

D'après les résultats obtenus, nous pouvons comprendre l'effet du solvant utilisé dans la synthèse sur la structure du (MOF) final.

Le solvant doit être sélectionné en tenant compte de la réactivité, de la solubilité et du potentiel redox. Dans notre étude nous avons constaté que l'insolubilité du précurseur organique dans l'eau est responsable de la faible capacité d'adsorption du (MO) sur le (MOF) préparé par (l'eau).

IV.2.2. Paramètres affectant l'adsorption du (MO) sur les Fe-MOFs

IV.2.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse du (Fe-MOF1) sur l'adsorption du (MO) est représenté sur la figure (IV.2) 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 ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	R (%)
0.04	10.31	1.04	89.912
0.06	15.17	1.46	90.336
0.08	14.22	0.93	93.459
0.10	13.83	0.51	96.247
0.20	10.79	0.40	96.292

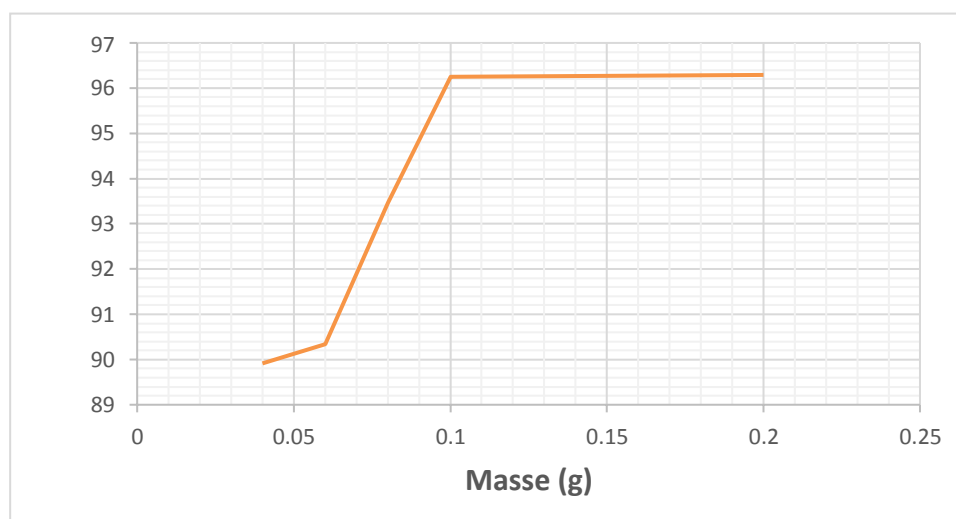


Figure IV.2 : Variation du pourcentage d'élimination du (MO) en fonction de la masse du (Fe-MOF1).

Les résultats montrent que l'adsorption augmente proportionnellement avec la masse du (Fe-MOF1) entre 0.04 et 0.2 g. En effet, le rendement d'élimination du (MO) augmente considérablement jusqu'à une valeur optimale avoisinant les 96.247 %. Au-delà de 0.1 g un palier est obtenu avec une adsorption qui continue d'une manière constante, pouvant atteindre les 96.292 % pour une masse de 0.2 g de (Fe- MOF1). L'adsorption rapide et croissante dans le premier intervalle de masse est due à la disponibilité des 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 (Fe- MOF1) reste presque constante, car l'équilibre d'adsorption est atteint.

IV.2.2.2. Effet du pH initial de la solution du méthyle orange

Le tableau (IV.3) et la figure (IV.3) 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_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	R (%)
1	10.72	1.58	85.261
3	10.28	1.22	88.132
4	10.79	0.40	96.292
5	10.79	1.42	86.839
8	10.47	6.00	42.693
10	10.14	7.26	28.402

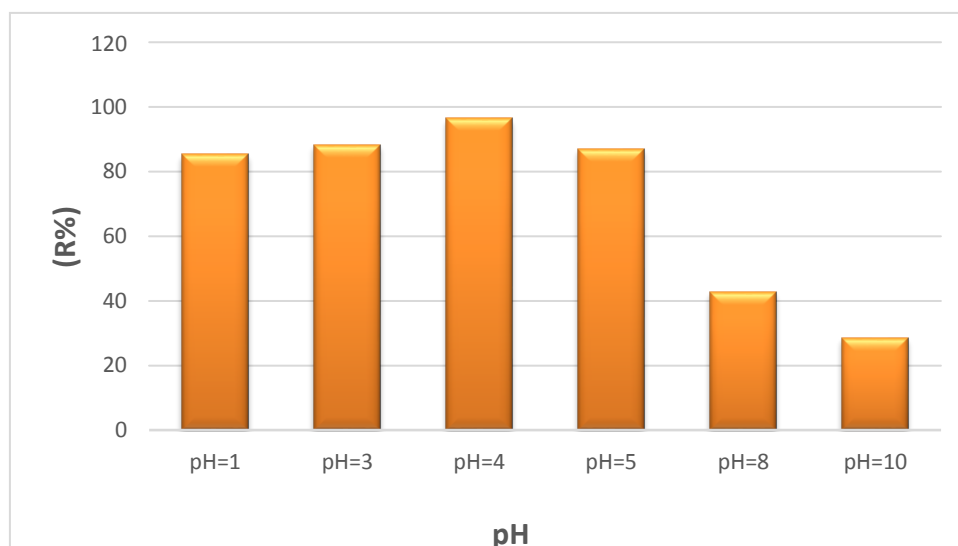


Figure IV.3 : Effet du pH sur l'adsorption du (MO) sur le (Fe-MOF1).

L'effet du pH sur le rendement de la rétention des molécules de méthyle orange par (Fe-MOF1) est montré dans la figure (IV.3). Pour la concentration en colorant de 10 mg/l, la valeur maximale du rendement dans l'intervalle de pH= 1 – 5 est égale à 96.292 %, avant de décroître à 28.402, quand le pH a augmenté à 10.

Le méthyle orange est un colorant anionique (porte la charge négative), et en milieu acide le nombre des H^+ est plus important dans la solution, donc les sites vacants de l'adsorbant vont être occupés par ces cations, et les molécules de méthyle orange vont être adsorbées par les sites positifs du support, comme montré par les rendements d'adsorption à pH=1,3,4,5. Le rendement d'adsorption commence à diminuer pour atteindre un minimum à pH égal à 10 donc en milieu basique.

À pH égal à 4 les forces d'interactions électrostatiques sont sensiblement élevées entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et le colorant anionique. À mesure que le pH du système augmente, le nombre des sites chargés négativement augmente contrairement à celui des sites chargés positivement qui diminue. La charge négative des sites de l'adsorbant ne favorise pas l'adsorption des anions de colorant à cause à la répulsion électrostatique. En outre, le faible taux d'adsorption du méthyle orange au pH alcalin est dû à la présence des ions OH^- en excès, qui vont être en compétition avec les molécules anioniques de colorant pour les sites d'adsorption.

IV.2.3. 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.4).

Tableau IV.4 : Variation de la capacité d'adsorption du (Fe-MOF1) en fonction de la concentration à l'équilibre du (MO).

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)
10.79	0.400	5.195
23.18	1.957	10.611
34.45	3.151	15.649
64.48	6.235	29.077
70.00	8.201	30.899

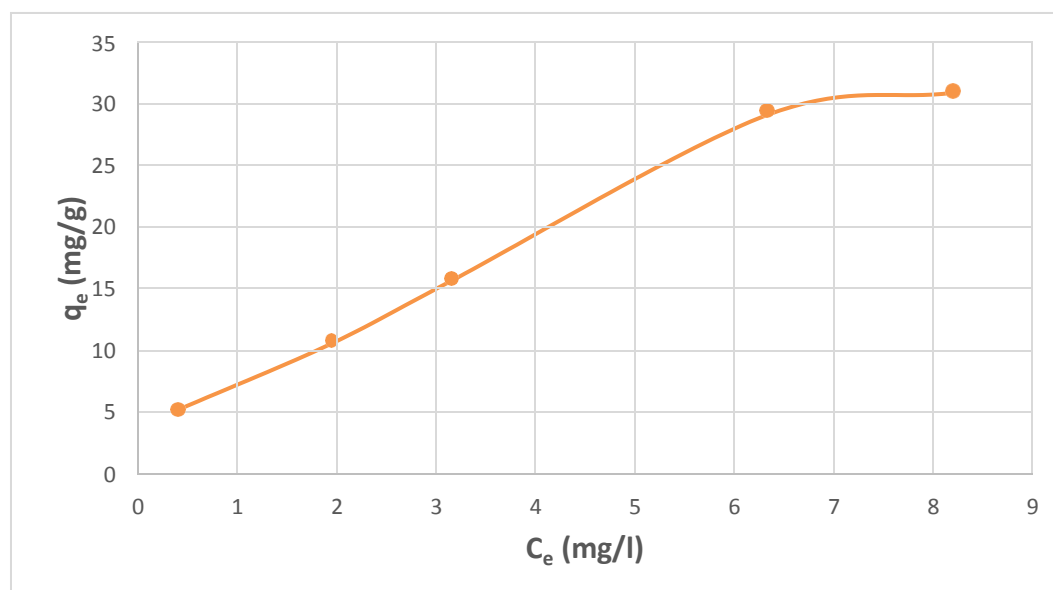


Figure IV.4 : Isothermes d'adsorption du (MO) sur (Fe-MOF1).

Les résultats du tableau ci-dessus montrent que le (Fe-MOF1) préparé possède un pouvoir adsorbant assez important vis-à-vis du (MO). L'isotherme est de type I. La capacité d'adsorption maximale du matériau (Fe-MOF1) vis-à-vis du (MO), déterminée sur le palier de l'isotherme est de 30.899 mg/g.

IV.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les figures (IV.5) et (IV.6) présentent les isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et de Freundlich.

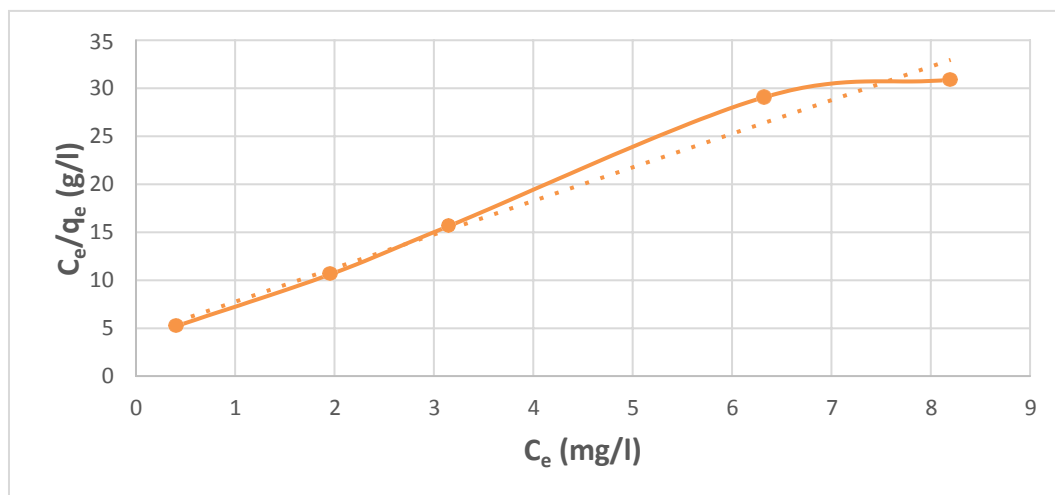


Figure IV.5 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

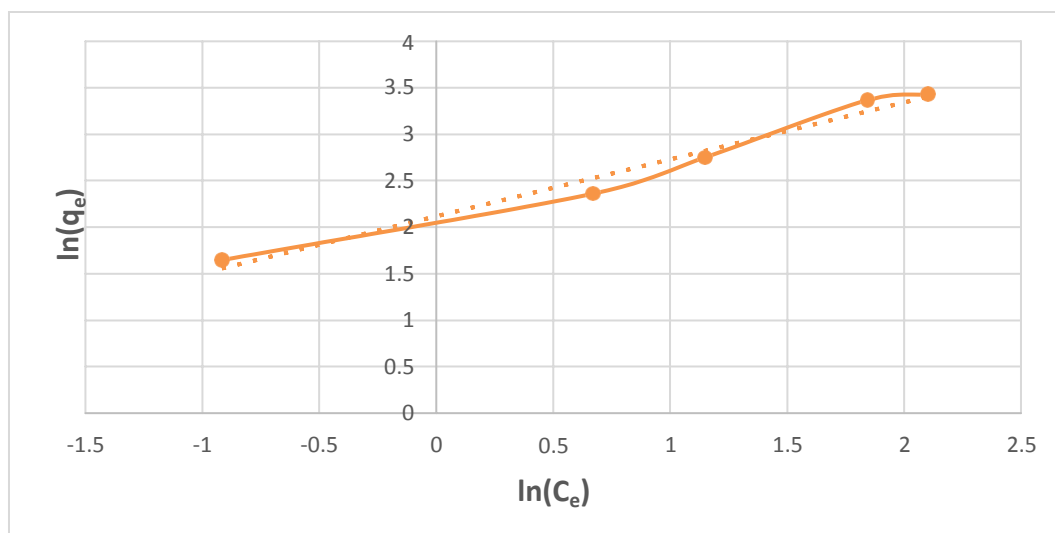


Figure IV.6 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

Les constantes cinétiques et les coefficients de corrélations déduits de ces isothermes sont représentés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.5 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du (MO) sur (Fe-MOF1).

Modèle d'isotherme de Langmuir			Modèle d'isotherme de Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R	n	K_f (mg/g)	R
28.58	0.8197	0.988	1.632	8.313	0.987

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 (Fe-MOF1). Ceci est probablement dû à la distribution uniforme des sites actifs à la surface de (Fe-MOF1).

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 (Fe-MOF1).

IV.4. Etude cinétique de l'adsorption du (MO) sur le Fe-MOF1

Les résultats de l'application des deux modèles cinétiques sont présentés dans les figures (IV.7), (IV.8), 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
Fe-MOF1	0.0746	5.0591	0.9468	0.2944	2.2657	0.9685

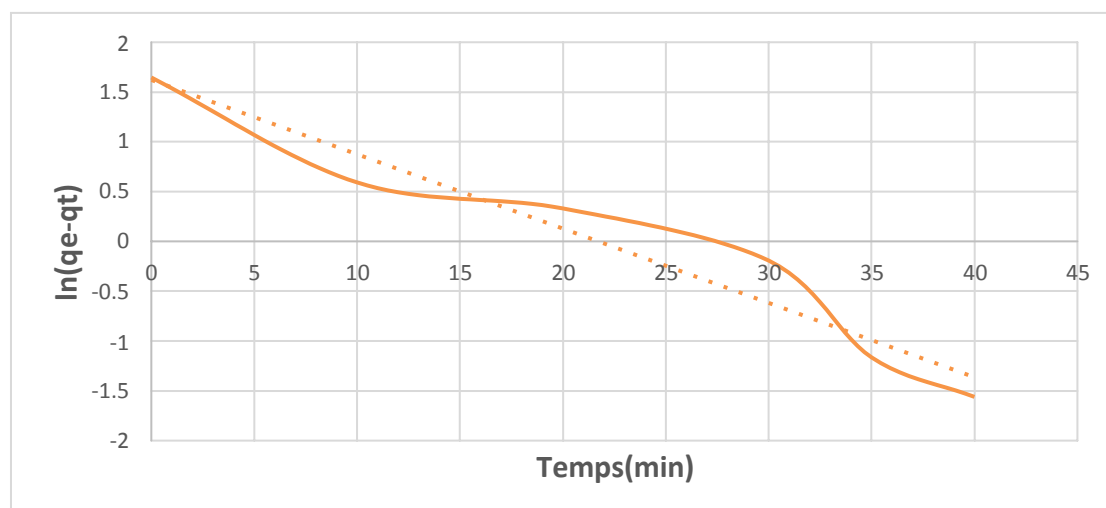


Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du (MO) sur (Fe-MOF1).

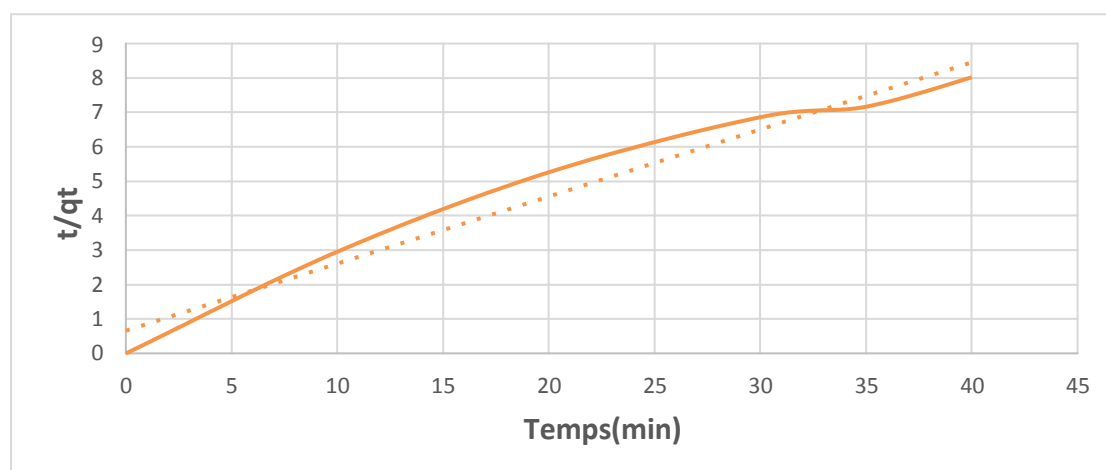


Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre pour l'adsorption du (MO) sur (Fe-MOF1).

Le tableau (IV.6) montre que la valeur du coefficient de corrélation pour le pseudo-deuxième ordre est supérieure à celle du pseudo-premier ordre. Ceci indique que le modèle d'adsorption de pseudo-deuxième ordre est plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du (MO) sur (Fe-MOF1).

IV.5. Conclusion

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

La comparaison de la capacité d'adsorption et de la cinétique d'adsorption du (Fe-MOF) préparé par le (DMF) comme un solvant et du (Fe-MOF), préparé par

(l'eau) comme un solvant, montre que le temps d'équilibre d'adsorption est atteint après 45 min seulement pour (Fe-MOF1), et au bout de 90 min pour Fe-MOF2, avec des quantités adsorbées maximum de 5.195 et 1.520 mg/g respectivement.

D'après les résultats d'optimisation des paramètres affectants l'adsorption du (MO) sur le (Fe-MOF1) on peut conclure que, à la température ambiante 25 °C, un pH égale à 4, et une masse de 0.2 g de (Fe-MOF1), suffisaient à réduire la concentration initiale en colorant avec un taux considérable de l'ordre de 96.292 % à un temps d'équilibre égale 45 min.

L'isotherme d'adsorption obtenue lors de l'adsorption du colorant étudié sur (Fe-MOF1) correspond à une isotherme de type I. La capacité d'adsorption maximale de (Fe-MOF1) vis-à-vis du (MO) déterminée sur le palier de l'isotherme est de 30.899 mg/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 (Fe-MOF1).

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle de pseudo-deuxième ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du (MO) sur (Fe-MOF1).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude consiste à la préparation des (MOFs) à base de fer en utilisant deux types de solvant afin d'obtenir un adsorbant spécifique applicable pour le traitement des eaux, et notamment pour la dépollution des eaux contaminées par les colorants.

L'efficacité des (Fe-MOFs) ont été évaluées par l'adsorption du (MO). Les expériences ont montré que le (Fe-MOF1) présente une cinétique d'adsorption plus rapide, une affinité et une capacité d'adsorption vis-à-vis du (MO) élevé par rapport au (Fe-MOF2). En effet, environ 96.292% de (MO) ont été éliminés par (Fe-MOF1), alors que seulement 28.070 % de (MO) ont été éliminés par (Fe-MOF2). Le temps d'équilibre d'adsorption du (MO) est atteint après 90 min avec (Fe-MOF2), alors qu'il est atteint au bout de 45 min seulement avec (Fe-MOF1).

Lors du processus d'adsorption du (MO) sur le (Fe-MOF1) préparé, l'optimisation des conditions opératoires a montré que le pH du milieu et la masse d'adsorbant sont deux facteurs décisifs pour le processus d'adsorption du (MO), étant donné que le maximum d'adsorption est atteint à pH 4 et une masse optimale de (Fe-MOF1) est de 0.1 g. La capacité d'adsorption maximale 30.899 mg/g, de (Fe-MOF1), a été obtenue pour une concentration initiale en (MO) égale à 70 mg/l.

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

En conclusion, (Fe-MOF1), présente une meilleure capacité d'adsorption et une cinétique d'élimination nettement plus rapide vis-à-vis du polluant étudié comparé au (Fe-MOF2).