



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE **20** AOUT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE PETROCHIMIE

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Catalyse en génie pétrochimique

**Elimination de colorant de vert de malachite par un
adsorbant hybride**

Réalisé par :

- **DJELLOUL ABOU Housseem Eddine**
- **TAMINE Ahmed Ramy**

Encadré par :

Samira Guendouz
Nadji Nawel

Année Universitaire 2022 – 2023

REMERCIEMENT

Nous remercions d'abord le bon Dieu tout puissant qui nous à donné la santé, le courage, la force de résister et la volonté d'accomplir ce travail.

Nous remercions profondément notre encadreur Madame S. Guendouz, Doctore au département de génie des procédés, université de Skikda, avec qui nous avons eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce mémoire. Nous lui adressons notre gratitude pour ses conseils, encouragement et amabilité dont il a fait preuve tout au long de notre collaboration.

Un grand merci est destiné à madame M. Dali et le co-encadreur M. Nadji pour l'intérêt constant qu'elle a réservé à ce travail, pour sa disponibilité permanente, ses savoirs, ses conseils, son aide et ses encouragements.

Nous tenons à remercier sincèrement les membres du jury qui nous font le grand honneur d'évaluer ce travail.

Nous n'oublions de remercier tous les membres et les ingénieurs de laboratoire

Enfin nous remercions vivement tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

J'ai le grand honneur de dédier ce travail a:

A la mémoire à feu de ma grandmère ; qu'elle repose en paix Yamina

A la plus chère personne de ma vie ma mère Samia

A mon père et ami Mhammed

A mes chers soeur et frère

*A tous mes amis sans exception(Rezki, Aymen, Sofiane, Alaa, Reda,
Walid, Hamza, Youcef, Younes)*

*Et spécialement équipage de la cité 5 : aimen, Anis, ramy, hichem, imed,
raid, chemsou, badro, khaled, chitour, youcef Et à tous ceux qui me sont
chers*

HOUSSSEM

Dédicace

Je tiens à dédier cet humble travail à :

A mes grand-pères décès et ma grand-mère Fatima

A ma tendre mère Zahra Et mon cher père Mohammed Salah

A mes deux soeurs

A mes meilleurs amis : Hichem, Amine, hamza,

akram, zinou, mounder, houssem, anis, aimen, haitem, rami

Tous ceux qui m'aiment et que j'aime

RAMY

Sommaire

Remerciement.....	I
Dédicace.....	II
Liste des figures	IX
Liste des tableaux	X
Liste des abréviations	XI
Introduction générale	2

chapitre I

I. Généralités sur l'industrie textile	5
I.1. Historique	5
I.2. L'industrie textile	6
I.2.1. L'industrie textile en Algérie	6
I.2.1.1. L'industrie textile public	6
I.2.1.2. L'industrie textile privé	7
I.3. La pollution de l'industrie textile	8
I.3.1. L'impact de l'industrie textile dans le monde	8
I.3.2. L'impact de l'industrie textile sur l'environnement	9
I.3.3. L'impact de l'industrie textile sur la santé humaine	10
I.4. Les Colorants textiles	10
I.4.1. Historique	10
I.4.2. Généralités	11
I.4.3. Classification des colorants	11
I.4.4. Toxicité des colorants	12

chapitre II

II.1.Principe de l'adsorption	16
II.2.Définition	16

II.3.Types d'adsorption	16
II.3.1. Chimisorption	16
II.3.2. Physisorption	17
II.4.Mécanisme d'adsorption	17
II.5.Applications industrielle de l'adsorption	17
II.6.Principaux Facteurs influençant sur le procédé d'adsorption	18
II.6.1.Propriétés de l'adsorbant	18
II.6.2.Propriétés de l'adsorbat	18
II.6.3.Conditions de fonctionnement	18
II.7.Cinétique de l'adsorption	18
II.7.1. Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre	19
II.7.2. Modèle de la cinétique du pseudo-deuxième ordre	19
II.7.3. Calcul de capacité d'adsorption	20
II.8.Isothermes d'adsorption	20
II.8.1.Classification des isothermes d'adsorption	20
II.8.1.1.Isothermes de type L (Langmuir)	21
II.8.2. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	22
II.9. Adsorbants conventionnels	23
II.9.1. Principaux adsorbants	23

Chapitre III

III.1. Introduction	26
III.2. Réactifs chimiques utilisés	26
III.2.1. Polluant cible (vert de malachite)	26
III.2.2. Matériau adsorbant (coquilles de noix)	27
III.2.3. Semi-conducteur (Oxyde de zinc)	27
III.3. Produits utilisés	27
III.4. Appareillages utilisés	28

III.5. Préparation de l'adsorbant	28
III.5.1. Préparation de coquilles des noix	28
III.5.2. Activation chimique par l'acide phosphorique	28
III.5.3. Préparation de semi-conducteur à partir du l'oxyde de zinc	29
III.5.4. Chargement de la phase active sur le support	29
III.6. Préparation de l'adsorbat	30
III.6.1. Préparation de la solution mère du colorant « vert de malachite »	30
III.7. Protocole expérimentale d'adsorption du colorant vert de malachite par CA / Oxyde de zinc	31
III.7.1. Exploitation des résultats	31
III.8. Méthodes analytiques	32
III.8.1. Spectrophotométrie UV-vis	32
III.8.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	32
III.8.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	33

chapitre IV

IV.1. Introduction	35
IV.2. Caractérisation de l'adsorbant	35
IV.2.1. Détermination du point de charge nulle (PCN)	35
IV 2.2 Caractérisation de l'adsorbant par FTIR	36
IV.2.2. Caractérisation de l'adsorbant par MEB	38
IV.3. Dosage de colorant	38
IV.1. Effet des paramètres opératoire sur le phénomène d'adsorption de VM sur CA/ ZnO	39
IV.1.1. Effet de temps de contact	39
IV.1.1. Effet de la masse de l'adsorbant	40
IV.3.2. Effet de pH	41
IV.3.2. Effet de Température	42

IV.3.2. Effet de concentration de l'adsorbat	44
IV.4. Modélisation des équilibres de l'adsorption de VM sur CA/ZnO	45
IV.4.1. Isotherme de L'angmuir	45
IV.4.2. Isotherme de Freundlich	46
IV.5. Modélisation des cinétiques de l'adsorption de VM sur CA/ZnO	47
IV.5.1. Modèle pseudo premier ordre	47
IV 6 Modèle pseudo deuxième ordre	47
Conclusion général	50
Références bibliographiques	53
Résumé.....	57

Liste des figures

Tableaux	Titres	Pages
Figure II.1	Classification des isothermes adsorptions selon Giles et al	21
Figure III.1	Structure chimique du vert de malachite	27
Figure III.2	Echantillon des coquilles de noix : (a) Actif (b) Brut	29
Figure III.3	Schéma de l'élaboration d'adsorbant hybride	30
Figure IV.1	Variation du pH final en fonction du pH initial pour la détermination du point de charge nulle de l'adsorbant hybride	36
Figure IV.2	Caractérisation des différents adsorbants par FTIR	37
Figure IV.3	Image MEB des différents adsorbants (a) brut (b) CA/ZnO	38
Figure IV.4	Courbe d'étalonnage de vert de malachite	39
Figure IV.5	Effet de temps de contact sur l'adsorption de VM par CA/ZnO	40
Figure IV.6	Effet de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de VM	40
Figure IV.7	Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement de l'élimination de VM	41
Figure IV.8	Effet de pH sur la quantité adsorbée de VM	42
Figure IV.9	Effet de pH sur le rendement de l'élimination de VM	42
Figure IV.10	Effet de Température sur la quantité adsorbée de VM	43
Figure IV.11	Effet de Température sur le rendement de l'élimination de VM	43
Figure IV.12	Effet de concentration de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de VM	44

Figure IV.13	Effet de la concentration initial de l'adsorbat sur le rendement l'élimination de VM	45
Figure IV.14	L'application d'isotherme d'adsorption de Langmuir	45
Figure IV.15	L'application de l'isotherme d'adsorption de Freundlich	46
Figure IV.16	Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du VM sur CA/ZnO	47
Figure IV.17	Cinétique d'adsorption du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du VM sur CA / ZnO	48

Liste des tableaux

TABLEAUX	TITRES	PAGES
Tableau I.1	Impact environnemental global de chaque phase du cycle de vie d'un t-shirt	9
Tableau I.2	Classification des colorants textiles	11
Tableau II.1	Applications de certains adsorbants	18
Tableau III.1	Caractéristiques Physico-Chimiques de VM	26
Tableau IV.1	Les paramètres des isothermes d'adsorption	46
Tableau IV.2	Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétique étudiés	48

Liste des abréviations

CA/ZnO : adsorbant hybride à base de charbon actif (coquille de noix) / semi-conducteur (Oxyde de zinc)

VM : Vert de malachite

Ce : concentration de l'adsorbant à l'équilibre du soluté (mg/L)

Co : concentration initiale (mg. L-1)

K1 : constante de Langmuir (min-1)

Kf : constante de Freundlich (min-1)

M : Masse Molaire de l'adsorbant (g) pH Potentiel Hydrogène.

Qe : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

Qt : Quantité d'adsorbant par unité de masse de l'adsorbant (mg. g-1)

Qm : capacité maximale d'adsorption à saturation (mg/g)

R² : Facteur de corrélation T Temps (min)

PCN : point de charge nulle

λ : Nombre d'onde (nm)

IFTR : Infra rouge a transformé de fourrier.

UV-VIS : La spectroscopie ultraviolet-visible V volume de l'adsorbant (L)

MEB : Microscopie électronique à balayage

DBO5 : Demande biochimique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

Introduction

générale

De nos jours, la qualité des ressources en eau est gravement affectée par la contamination, ce qui constitue un problème majeur. Cette situation découle principalement de l'utilisation intensive des polluants organiques et minéraux provenant des secteurs agricole, urbain et industriel. Les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie textile sont notamment responsables de cette forme de pollution. Dans ce contexte, la dégradation de la qualité de l'eau est principalement causée par le rejet de ces substances dans les cours d'eau.

Les colorants sont largement utilisés dans divers secteurs industriels, notamment pour la teinture des textiles, du papier, du cuir, ainsi que dans les industries alimentaires et cosmétiques. Cependant, ces substances colorantes sont réputées pour être toxiques et persistantes dans l'environnement, ce qui nécessite l'utilisation de techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant est d'une grande importance. Une large gamme de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée pour le traitement des effluents chargés en colorants. Parmi ces procédés, on retrouve la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, il convient de noter que ces procédés sont coûteux et peuvent entraîner la production de grandes quantités de boues ou la formation de sous-produits indésirables.

Parmi les techniques de traitement des rejets liquides, l'adsorption demeure une méthode largement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé en raison de sa grande capacité à adsorber les composés organiques.

Dans cette optique, l'utilisation d'un adsorbant hybride à base de charbon actif (coquille de noix) / semi-conducteur (Oxyde de zinc) présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance.

Le présent travail se concentre sur l'étude de l'adsorption du colorant vert de malachite en raison de sa toxicité et de son utilisation répandue. Nous avons utilisé des grains de CA/ZnO comme matériau sorbant à faible coût pour l'élimination des colorants présents dans l'eau. Cette étude est divisée en deux parties distinctes :

La première partie de l'étude consiste en une revue bibliographique portant sur la pollution causée par les colorants industriels de l'industrie textile, leur classification et leurs effets sur l'environnement. Elle examine également les différents procédés de traitement des effluents industriels contaminés par des colorants, en mettant l'accent sur l'adsorption en tant que méthode de traitement, ainsi que les facteurs influençant les cinétiques d'adsorption.

Introduction générale

Dans la deuxième partie, nous examinons les principales caractéristiques des grains qui doivent être prises en compte lors de l'adsorption du colorant vert de malachite. Nous étudions les effets de certains paramètres opératoires sur la cinétique d'adsorption, tels que la concentration initiale du colorant, la masse du sorbant, la température, le pH et le point de charge zéro. Ces paramètres jouent un rôle crucial dans la cinétique de sorption, et il est important de les comprendre afin d'optimiser l'efficacité de l'adsorption du vert de malachite sur les grains de CA/ZnO.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale. Dans cette section, nous récapitulons les principales découvertes et résultats de notre étude sur l'adsorption du colorant vert de malachite sur les grains de CA/ZnO. Nous discutons de l'importance de cette recherche dans le contexte de la pollution par les colorants industriels et de la nécessité de développer des méthodes de traitement efficaces et économiquement viables. Nous soulignons également les limites de notre étude et suggérons des pistes pour de futures recherches afin d'améliorer les performances d'adsorption et de développer des matériaux sorbants encore plus performants. En conclusion, nous espérons que cette étude contribuera à l'avancement des connaissances dans le domaine de l'élimination des colorants polluants dans les eaux et fournira des informations précieuses pour les efforts de préservation de l'environnement et de la qualité de l'eau.

Chapitre I

Généralité sur l'industrie textile

I. Généralités sur l'industrie textile

I.1. Historique

Les progrès technologiques ont fait des cotons, des laines, soies et colorants à devenir des produits à un rythme sans précédent. Les usines produisent des pièces finies de vêtements, tricotés et produits pour les entreprises engagées dans la production de textiles. Le tissage manuel a commencé à l'époque néolithique avec un coton, paille tressée, plumes d'oiseaux, etc. Mais aujourd'hui l'un des centres les plus importants de textiles et tapisseries est réalisé par des machines à pédales et en utilisant la teinture naturelle de fils (teintures végétales). A la fin des années 60, les fibres synthétiques ont envahi l'espace, tandis que dans les années 70, l'industrie textile a donné place aux tissus synthétiques tels que le velours, polyester, nylon. Ainsi, l'équipement plus efficace a été installé dans les usines et ne nécessite pas une grande qualification ni un effectif de travailleurs. La modernisation de tous les processus industriels continus en introduisant la planification informatisée. Aujourd'hui, les utilisations de l'usine de confection sur mesure utilisent maintenant des machines qui imitent l'apparence de la marque faite à la main. Et dans l'histoire cette industrie a connu une grande progression :

5000 avant J.-C : Une légende attribue à l'empereur chinois Fuxi la fabrication du fil de soie. Selon Confucius, la soie a été découverte par une princesse en l'an 2640 avant J.-C.

7000 avant J.-C : Invention du métier à tisser et du tissage de la laine (Çatal Höyük, Anatolie).

Entre 200 avant J.-C. et 600 : Développement de la culture de Tiahuanaco (Bolivie), grandioses monuments mégalithiques, céramiques, métallurgie, tissage.

1280 : Le rouet commence à concurrencer la quenouille et le fuseau.

1733 : Invention de la navette volante (pour le tissage mécanique) par le Britannique J. Kay.

1745 : Construction du métier à tisser automatique, conçu par J. de Vaucanson.

1759 : Le Français Ch. P. Oberkampf fonde à Jouy-en-Josas, près de Paris, la première manufacture de toiles imprimées (toiles de Jouy).

1764 : Premier métier à tisser mécanique (spinning jenny), construit par le Britannique J. Hargreaves.

1785 : Le Britannique E. Cartwright met au point le métier à tisser mécanique.

1790 : Le Français J. M. Jacquard conçoit le métier à tisser qui porte son nom.

1805 : Le Français J. M. Jacquard perfectionne le métier à tisser en y adjoignant un dispositif de sélection par cartons perforés.

1830 : Le Français B. Thimonnier fait breveter la première machine à coudre.

1844 : Découverte du procédé de mercerisage des fibres textiles par le Britannique **J. Mercer**.

1851 : Perfectionnement de la machine à coudre par l'Américain I. M. Singer.

1884: Invention de la première fibre textile artificielle par le Français H. Bernigaud de Chardonnet.

1937 : Découverte du Nylon par l'Américain W. H. Carothers.

1943 : Commercialisation des premières fibres polyacryliques [1].

I.2. L'industrie textile

I.2.1. L'industrie textile en Algérie

Sur le plan technique, l'industrie textile algérienne est organisée selon un schéma d'intégration verticale (filature- tissage- finissage- confection) de même qu'elle embrasse l'ensemble des filières technologiques du textile. Dans cette branche d'industrie coexistent deux secteurs complémentaires à savoir le secteur textile public et le secteur textile privé [2].

I.2.1.1. L'industrie textile public

L'Industrie textile publique qui reste dominante dans le textile de base intègre les filières d'activités-ci-après :

- **Une filière textile cotonnière**

Sur le plan du procès, cette filière est intégrée verticalement en disposant des activités de filature, tissage, teinturerie et finissage.

Organisée actuellement en douze (12) filiales de production, cette filière réalise plusieurs types de produits cotonniers notamment :

- Le textile d'habillement
- Le textile d'ameublement
- Le textile industriel
- Le fil à coudre.

- **Une filière textile lainière**

Cette filière met en œuvre trois types d'activité textile :

- Les filés laine et synthétiques ;
- Les draperies lainières
- Les couvertures textiles.

- **Une filière soierie synthétique**

Organisée en trois filiales de production, cette filière est spécialisée dans le textile/

habillement et le textile d'ameublement à base de soierie synthétique, de même qu'elle dispose d'activités de broderie.

- **Une filière jute**

Cette filière est spécialisée dans la production d'emballage en jute, de filets de pêche et de corderie.

- **Une filière textile diverse**

Cette filière concerne la production intégrée de moquette, de tissus non tissés, d'ouate et de couvertures. Cette filière est spécialisée également dans le traitement et transformation des déchets textiles

- **Une filière confection - bonneterie**

Organisée en trois créneaux d'activité, cette filière est composée de :

- Quinze filiales de production en confection touchant essentiellement le vêtement ville, les chemiseries et le vêtement professionnel.
- Trois filiales de production en bonneterie activant dans les articles de sport, les sous-vêtements hommes et enfants, les articles chaussants.
- Trois filiales de confection dans les articles bâches et articles de camping.
- **Une filière services et études**
- Cette filière est composée de :
- Une filiale de distribution textile ;
- Une filiale laboratoire et centre technique ;
- Une filiale de promotion et développement des fibres textiles [2].

I.2.1.2. L'industrie textile privé

Le secteur textile privé est composé d'unités de production de module variable allant de l'unité PMI/PME au simple atelier de confection. Dans un passé très récent, l'industrie textile privée du point de vue de son potentiel était représentée par quelque 5000 unités soit :

- 6 filatures type coton ;
- 3 unités de texturation ;
- 955 unités dans le tissage- finissage ;
- 1025 unités dans la bonneterie ;
- 3000 unités dans la confection.

Sur le plan de la production, le secteur privé a réalisé une gamme assez large de produits tels que :

- Les tissus coton et synthétique ;
- Les étoffes de bonneterie ;
- Les articles de confection hommes- femmes- enfants ;
- Les articles d'ameublement ;
- Les articles chaussants. [2].

I.3. La pollution de l'industrie textile

I.3.1. L'impact de l'industrie textile dans le monde

L'industrie textile reste l'une des plus polluantes, l'impact de l'industrie textile sur l'environnement est responsable de 17 à 20% de la pollution de l'eau dans le monde. De plus, une énorme quantité d'eau est consommée lors de la production du textile en commençant par la culture du coton, très gourmande en eau. Ainsi, un tee-shirt peut nécessiter pour sa production jusqu'à 25 000 litres d'eau. D'autre part, les teintures textiles consomment 10 950 000 000 litres d'eau chaque jour. Les produits textiles sont les plus consommés dans le monde. Peu importe l'âge, le pays, le milieu social, chacun a besoin de s'habiller. 80 milliards de vêtements sont fabriqués chaque année pour satisfaire cette demande. Les vêtements sont toujours plus colorés, plus facile à repasser et bon marché pour en consommer sans modération [3].

L'industrie textile est la 2^{ème} industrie la plus polluante dans le monde après l'industrie du pétrole dont elle est ultra-dépendante. Un vêtement a donc malheureusement un impact écologique important sur notre planète. Plus de 70% de nos habits sont fabriqués à partir de fibres chimiques, synthétiques, ou artificielles. Ces matières sont issues du pétrole et ne sont donc pas recyclables...ce qui en fait une source de pollution à grande échelle.

De la même manière, la fabrication de vêtements nécessite des quantités d'eau colossales. Par exemple, l'industrie textile utilise 2500 L d'eau pour faire naître un t-shirt et 10 000 L d'eau pour faire un jean. Si on fait le calcul du nombre de vêtements que l'on possède dans nos armoires, on pourrait créer un océan. L'industrie textile utilise à elle seule 4% des ressources d'eau potable dans le monde et est responsable à hauteur de 17 à 20 % de la pollution des eaux dans le monde.

Un autre travers de cette industrie est sa capacité à rejeter plus d'1 milliard de tonnes de gaz à effet de serre. C'est plus que les transports aériens et maritimes ajoutés. Les émissions de gaz à effet de serre sont la principale cause du réchauffement climatique, et entraînent l'acidification des océans, la brume de pollution, la destruction de la couche

d'ozone ainsi que les changements de croissance et de nutrition des plantes. Voilà, on peut dire adieu à l'âge de glace [4].

Le tableau I.1 récapitulatif de l'impact environnemental global de chaque phase du cycle de vie d'un t-shirt : [4]

Tableau I.1 : Impact environnemental global de chaque phase du cycle de vie d'un t-shirt.

Phase	Part de la pollution	Principaux impacts
Culture du coton	44%	Espaces importants et grandes quantités d'eau pour l'irrigation, utilisation d'OGM, d'engrais et de pesticides
Fabrication du T-shirt	14%	Nombreuses étapes nécessitant énergie, eau et produits chimiques
Distribution	4%	Nombreux transports sur de longues distances avec des véhicules polluants, notamment l'avion
Utilisation et entretien	38%	Utilisation d'énergie, d'eau et de produits chimiques pour le lavage, le séchage, et le repassage
Fin de vie	0.1%	Transport, incinération, entreposage

I.3.2. L'impact de l'industrie textile sur l'environnement

Le domaine de la mode et du textile est l'un des plus polluants au monde. Il représente près de 20 % de la pollution mondiale de l'eau. Les déchets issus des grandes industries textiles sont déversés partout sans aucun traitement préalable. Les éléments chimiques utilisés contaminent l'eau et détruisent plusieurs organismes vivants. Des tonnes de résidus plastiques sont retrouvées chaque année dans les océans.

La pollution du textile touche également le sol et les végétaux. Le sol est contaminé par les différents produits toxiques et il ne permet plus la production d'aliments sains. On retrouve aussi dans les végétaux des traces de résidus textiles en grosse quantité.

En plus de tout cela, l'industrie textile utilise énormément d'eau depuis la culture du

coton jusqu'à la confection des vêtements. Il sied de notifier que cette consommation en eau est réellement énorme.

En outre, les teintures textiles consomment plus de 10 000 000 000 de litres d'eau par jour. Ces produits sont les plus utilisés dans le monde, car il faut toujours produire plus de **vêtements** pour satisfaire les 7 milliards d'hommes. La consommation textile est ainsi devenue très abusive et détruit de plus en plus l'écosystème.

D'autre part, l'industrie textile participe à l'émission d'une quantité importante de gaz à effet de serre. Ce secteur représente 10 % de l'ensemble des gaz à effets de serre émis au cours d'une année soit près de 1,2 milliard de tonnes de gaz. Cela contribue au réchauffement **climatique** et à la fonte glaciaire [5].

I.3.3. L'impact de l'industrie textile sur la santé humaine

Les fibres modernes contiennent souvent des substances néfastes à l'environnement et à la santé. En commençant par les perturbateurs endocriniens provoquant des problèmes de développement, cancers ou problèmes de développement neurologique. Ils sont souvent cachés derrière la mention « sans repassage » ou « retardateur de flammes ». Une fois passées dans le corps humain, ces substances altèrent la mémoire et le comportement, même à petite dose. Sans oublier les métaux lourds qui font briller nos vêtements ou des substances utilisées pour la fabrication des textiles technologiques dont nous ignorons encore les effets sanitaires. Le consommateur final reste en contact permanent avec ces produits en portant des vêtements et laissant pénétrer toutes ces substances nocives à travers la peau. D'autre part, les travailleurs du textile sont constamment exposés à ces produits chimiques [3].

I.4. Les Colorants textiles

I.4.1. Historique

Depuis la naissance des êtres humains, les colorants ont été utilisés dans presque tous les domaines de notre vie quotidienne. Jusqu'au milieu du XIXe siècle, les colorants utilisés étaient d'origine naturelle [7]. Ces colorants sont des composés aromatiques principalement issus de végétaux.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 lorsque le chimiste anglais William Henry Perkin, dans ses tentatives de guérison du paludisme, a obtenu le premier pigment synthétique, qu'il a appelé "lavande" (aniline, un colorant basique). Perkin a breveté son invention et installé une chaîne de production, et bientôt d'autres ont emboîté le pas. De nouveaux colorants synthétiques ont commencé à apparaître sur le marché. La découverte

par Kekulé de la structure moléculaire du benzène en 1865 a stimulé ce processus. Ainsi, au début du XXe siècle, les colorants synthétiques ont presque totalement remplacé les colorants naturels [8].

I.4.2. Généralités

Les colorants sont définis comme des produits capables de colorer les substances de manière permanente. Il possède des groupes qui lui donnent de la couleur, appelés chromophores, et des groupes qui lui permettent de se fixer, appelés auxochromes.

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber le rayonnement lumineux dans le spectre visible de 380 à 750 nm. La conversion de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion, transmission ou diffusion sur des objets est le résultat de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. Les molécules de colorant sont des chromogènes. Plus le chromophore est facile à donner des électrons, plus la couleur est foncée [9].

D'autres groupes atomiques du chromogène peuvent s'assombrir ou changer de couleur en raison de chromophores, appelés auxochromes. Les chromophores sont des systèmes avec des liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les couleurs correspondent aux transitions possibles entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule après absorption du rayonnement optique [10].

I.4.3. Classification des colorants

Le principe de classification est généralement appliqué aux industries de textiles, cela est basé sur leurs structures chimiques et sur leurs méthodes et domaines d'utilisations (textile, papeterie, bois ou matières plastiques). Tableau I.4

Tableau I.2 : Classification des colorants textiles [11].

Classification tinctoriale	Classification chimique
Les colorants acides ou anioniques	Les colorants azoïques
Les colorants basiques ou cationiques	Les colorants triphénylméthanes
Les colorants développés ou azoïques insolubles	Les colorants indigoïdes
Les colorants de cuve	Les colorants xanthènes
Les colorants réactifs	Les colorants anthraquinoniques
Les colorants directs	Les phtalocyanines
Les colorants à mordants	Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants dispersés	
-------------------------	--

I.4.4. Toxicité des colorants

I.4.4.1. Sur la santé humaine

Plusieurs études ont été menées sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine. En fait, les chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent sujets aux irritations cutanées et aux dermatites. Des effets eczémateux et ulcératifs similaires ont été observés chez des ouvriers fabriquant des colorants de la série triphénylméthane. Des réactions allergiques, parfois de l'asthme et surtout des dermatites eczémateuses, ont été observées avec divers colorants aminés azoïques et anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants de la famille des naphthalènes (terre de diatomée rouge) [12].

Les colorants synthétiques à base d'amines présentent un risque de cancérogénicité, de tumeurs du système urologique, en particulier de tumeurs bénignes et malignes de la vessie. En 1913, une relation entre la production d'aniline et l'apparition du cancer de la vessie est reconnue pour la première fois : les maladies travailleuses allemandes particulièrement touchés [13]. D'autres études ont rapporté un certain nombre d'effets indésirables de la tartrazine chez certaines personnes, tels que démangeaisons, œdème, urticaire, asthme et rhinite. Les colorants azoïques sont également responsables de l'apparition de lépatome chez l'homme.

Les colorants métalliques sont l'une des substances qui constituent une menace énorme pour la santé humaine. En raison de leur forte toxicité, ils peuvent également endommager les réseaux d'assainissement et perturber le traitement biologique dans les stations d'épuration. L'utilisation de colorants contenant de l'arsenic tels que Scheele Green (arsénite de cuivre), Schweinfurt Green (acétylarsénite de cuivre) peut provoquer des troubles digestifs : douleurs digestives, nausées, diarrhées, et peut irriter les muqueuses de la peau, des yeux et des poumons, notamment le cancer. Pendant de nombreuses années, la maladie granulomateuse pulmonaire a été signalée chez les femmes qui utilisent de la laque colorée et parfumée plusieurs fois par jour.

I.4.4.2. Sur les milieux aquatiques

De nombreux colorants sont toxiques pour les milieux aquatiques et peuvent endommager directement les biomes aquatiques.

- La fuchsine à des concentrations supérieures à 1mg/l produit une action retardée
- Effets sur les activités de la vie des algues [15].
- Les émissions des usines de teinture et de textile sont une source de pollution telle

que : augmentation de la DBO₅ et de la DCO, réduction de la capacité de réaération des cours d'eau et retard de l'activité photosynthétique.

I.4.5. Procédés de traitements des colorants

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

I.4.5.1. Méthode physico-chimique : coagulation – floculation

Le terme coagulation-floculation fait référence à tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension sont agglomérés par des flocculant (généralement des polymères) en substances plus visibles et facilement séparables (floes). Les floes formés sont séparés par décantation et filtration, puis évacuation. Les coagulants inorganiques tels que l'alun sont les plus efficaces pour blanchir les eaux usées textiles contenant des colorants de cuve et des colorants au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, les colorants azoïques, les colorants acides et les colorants basiques. De plus, la coagulation-floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants très solubles dans l'eau. Au final, ce procédé crée de grandes quantités de boues : leur réutilisation reste la seule issue, mais nécessite des investissements supplémentaires pour les régénérer [14].

I.4.5.2. Méthodes chimiques

a. Procédés d'oxydation classique

Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaClO), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur [15].

b. 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 CO₂ et H₂O au moyen de l'UV en présence de peroxyde d'hydrogène [15].

I.4.5.3. Méthodes physiques

a. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en

microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi- perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméant purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [15].

b. Adsorption sur charbon actif

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux. Des recherches ont opté pour valoriser ou utiliser certaines matières naturelles (argile, sciure, écorce et farine de bois, etc.) moins onéreuses pour l'élimination des colorants par adsorption [15].

Chapitre II

Phénomène d'adsorption

II.1. Principe de l'adsorption

Le terme adsorption a été inventé par le physicien américain Langmuir au début du XXe siècle pour désigner l'adsorption de molécules de fluide à la surface d'un solide, plutôt que la pénétration dans la structure du solide. L'adsorption peut être considérée de manière plus simple comme une augmentation de la concentration d'une espèce à l'interface solide-liquide. Ce phénomène ne peut être mesuré qu'en modifiant la composition du milieu réactionnel avec lequel le solide a une grande interface avec le fluide avec lequel il est en contact : c'est le cas des solides fendus ou poreux, qui ont une surface spécifique globale importante ; cela définit chaque surface d'une unité de masse de produit avec laquelle des atomes ou des molécules peuvent entrer en contact (c'est l'étendue de l'interface d'un gramme de solide). L'immobilisation de ces molécules provient de l'établissement de liaisons de van der Waals entre solides et molécules (liaisons électrostatiques de faible résistance, énergie d'interaction entre 5 et 40 kJ. Mole-1) Production de composants actifs du charbon et leur application dans le traitement de l'eau [16].

II.2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique dans lequel une substance est transférée d'un fluide à une surface solide. Les substances liées sont appelées adsorbats et les solides qui servent de sites d'adsorption sont appelés adsorbants. Ce phénomène spontané provient de la présence de forces non compensées sur la surface de l'adsorbant [19]. Elle conduit notamment à des variations de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz/solide ou liquide/solide) [20].

II.3. Types d'adsorption

II.3.1. Chimisorption

C'est un type chimique d'adsorption qui résulte de forces de liaison de nature chimique (significativement supérieures aux forces de van der Waals) et d'agrégation ou de transfert d'électrons ; il y a donc rupture et création de liaisons chimiques en surface entre les sites actifs du réactif et l'adsorbant. Les caractéristiques de l'adsorption chimique sont :

- Atteindre un équilibre à long terme entre la phase adsorbée et le milieu fluide
- La quantité d'espèces adsorbées augmente avec la température
- Une spécificité remarquable, dans le sens où certains adsorbats sont immobilisés sur des adsorbants définis. L'adsorption est généralement d'environ 1kJ/mol [16].

- Irréversibilité

II.3.2. Physisorption

Il s'agit d'un type physique d'adsorption qui se produit lorsque les forces qui maintiennent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de van der Waals. Les caractéristiques de cette adsorption sont :

- La vitesse à laquelle s'établit l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide : la chaleur d'adsorption est essentiellement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé ;
- Réversibilité relativement facile et manque de spécificité [17]. Enthalpie
- Lorsque les conditions sont réunies, la chimisorption peut souvent se superposer à la physisorption [17].
- L'enthalpie relative de la chimisorption est supérieure à celle de la physisorption et sa valeur est généralement de l'ordre de 200 kJ/mol [18].

II.4. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption produit principalement en quatre étapes :

1. L'adsorbat diffuse de la phase liquide externe vers la phase liquide près de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra granulaire de matière (transfert d'un soluté à travers un film liquide à la surface d'une particule).
3. Transfert intra granulaire de substances (transfert de substances dans la structure poreuse de la surface externe de la graine vers le site actif).
4. Réactions d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [18].

II.5. Applications industrielles de l'adsorption

Il existe de nombreuses applications industrielles concernant le traitement en solution diluée (purification et extraction) [21]. Le traitement le plus important implique :

- Décoloration du jus,
- Purification de divers produits pétroliers et graisses animales et végétales,
- traitement de l'eau
- Séchage de produits organiques industriels

Tableau II.1 : Applications de certains adsorbants [21].

Adsorbant	Application
Charbon	Traitement des eaux
Noir animal	Purification des jus sucrés
Terre décolorantes	Traitement des huiles

II.6. Principaux Facteurs influençant sur le procédé d'adsorption

II.6.1. Propriétés de l'adsorbant [28]

- Surface spécifique.
- La densité et la nature de ses groupes fonctionnels de surface.
- Distribution de la taille des pores.

II.6.2. Propriétés de l'adsorbat [29]

- Sa masse moléculaire.
- Sa polarité.
- Solubilité.
- Taille moléculaire.
- La nature du groupe fonctionnel (acide ou basique).

II.6.3. Conditions de fonctionnement [30]

- Concentration d'adsorbant et d'adsorbat.
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- Vitesse d'agitation.
- La température de la solution.
- Le pH de milieu réactionnel.

II.7. Cinétique de l'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on attestés dans notre étude sont les suivants :

II.7.1. Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre

L'équation de Lagergren [12] est une expression de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-solide. Elle est représentée de la manière suivante :

$$\frac{dq_r}{q_r} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.1})$$

Où:

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

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (II.1) nous donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II.2})$$

II.7.2. Modèle de la cinétique du pseudo-deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_r}{q_r} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.3})$$

Où :

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (II.3) nous donne :

$$\frac{t}{q_r} = \frac{1}{K_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_r} \quad (\text{II.4})$$

La quantité adsorbée Q_e et la constante de vitesse k_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe t/q_t en fonction de t [12].

II.7.3. Calcul de capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un polluant est donnée par la formule suivante [31-32].

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} V \quad (\text{II.5})$$

Q_e: la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg/g;

C₀: Concentration initiale du polluant en mg.L⁻¹ ;

C_e: Concentrations du polluant à l'équilibre en mg.L⁻¹ ;

V: volume de la solution du polluant en L ;

M: masse molaire de l'adsorbant utilisée en g.

II.8. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption représente la quantité q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration C_e du composé adsorbable à l'équilibre à une température donnée. Le nombre de molécules adsorbées (adsorbat) à l'équilibre est exprimé en moles ou masse d'adsorbat par masse de solide [23].

II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption

Dans la littérature, plusieurs classifications des isothermes d'adsorption ont été proposées, et nous distinguons la classification de l'IUPAC de celle de Branauer et Al et Gilles et al. Ce dernier les divise en quatre classes principales de solutés de solubilité limitée.

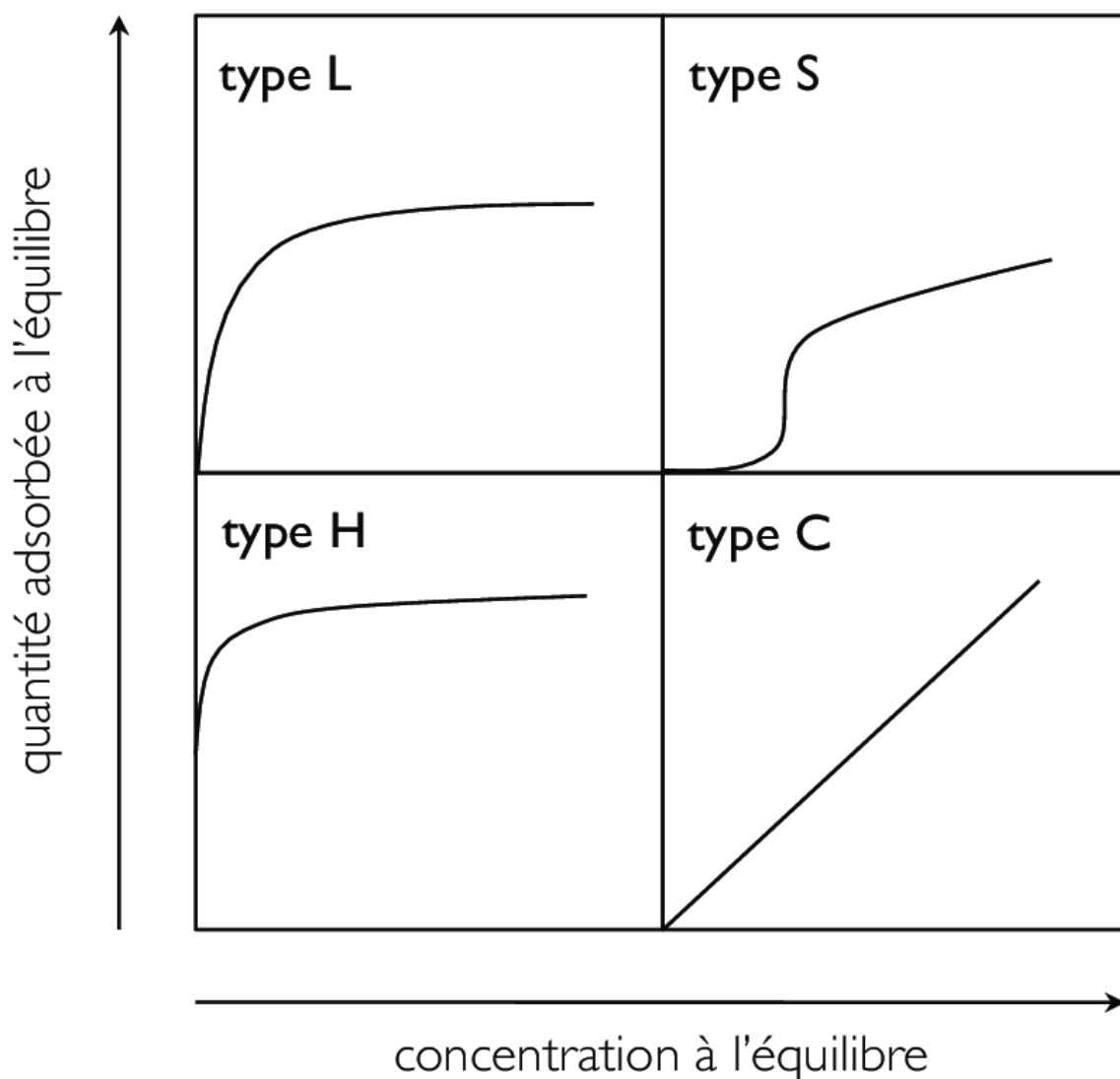


Figure II.1 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles étal [24].

II.8.1.1. Isothermes de type L (Langmuir)

La courbe en forme de L, connue sous le nom de courbe de Langmuir, est la plus courante. Ils sont caractérisés par une courbe concave vers le bas par rapport à l'axe de concentration, et à mesure que la couverture de la surface de l'adsorbant augmente, l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile. La compétition entre les molécules de solvant et de soluté pour les sites d'adsorption est faible [25].

II.8.1.2. Isothermes de type S (Sigmoide)

Ce type d'isotherme apparaît à de faibles concentrations avec la dépression vers le haut. Les molécules adsorbées facilitent l'adsorption ultérieure d'autres molécules [26].

II.8.1.3. Isothermes de type H (haute affinité)

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale. La quantité d'adsorption semble

être importante lorsque la concentration de soluté en solution est presque nulle. Ce phénomène se produit lorsque l'interaction entre les molécules adsorbées et la surface solide est très forte [27].

II.8.1.1.4. Isothermes de type C (partition constante)

Sous la forme d'une droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites adsorbants [22]. Cela implique que de telles isothermes sont obtenues lorsque des molécules de soluté sont capables de modifier la structure du substrat en ouvrant des pores qui n'étaient pas ouverts auparavant par le solvant [26].

II.8.2. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour les études d'adsorption. Ils représentent la relation entre la quantité adsorbée et la concentration de soluté dans un solvant à une température donnée. Nous passons en revue les principales lois utilisées [34] ci-dessous.

II.8.2.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. À une température constante, la quantité adsorbée q est liée à la capacité maximale d'adsorption q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (\text{II.6})$$

Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme du solide à l'équilibre (mg/g).

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

En portant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/Kq_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_m et K [12].

II.8.2.2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides

Tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle se présente sous la forme [12].

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique

$$\ln q = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e \quad (\text{II.7})$$

En traçant $\ln q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

II.9. Adsorbants conventionnels

Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) présentent un intérêt pratique. La surface spécifique des adsorbants industriels est généralement supérieure à $100\text{m}^2/\text{g}$, voire jusqu'à plusieurs milliers de m^2/g . L'essentiel de la surface de l'adsorbant se situe dans les pores, et certaines molécules ne peuvent pas être adsorbées par les pores qui sont trop petits pour leur taille. Les classes de pores suivantes sont définies selon la nomenclature IUPAC : macropores : $d_{\text{pore}} > 50\text{ nm}$; méso pores : $2\text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50\text{ nm}$, Micropore : $d_{\text{pore}} < 2\text{ nm}$ Il existe cinq principaux types d'adsorbants physiques : le charbon actif, la zéolithe, l'alumine, le gel de silice et l'argile activée. De par leur structure cristalline, les argiles et les zéolithes sont de bons adsorbants naturels [12].

II.9.1. Principaux adsorbants

II.9.1.1. Charbon actif

C'est l'adsorbant le plus classique et surtout utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption et de sa cinétique rapide. Il est produit par carbonisation et activation de matières organiques (bois, tourbe). Il est disponible sous forme de poudre poreuse ou sous forme de granulés. Le charbon actif fait référence à toutes les substances carbonées ayant une surface spécifique élevée ($700\text{-}1500\text{ m}^2/\text{g}$) et une porosité très élevée [12].

II.9.1.2. Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $\text{AlO}_2\text{M}_n\text{SiO}_2$ ou $\langle\langle\text{M}\rangle\rangle$ représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalinoterreux.

II.9.1.3. Alumines

L'alumine activée est un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{ H}_2\text{O}$ et a une structure poreuse due au départ des molécules d'eau. La surface des pores est recouverte de groupements AlOH et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène.

II.9.1.4. Gels de silice

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

II.9.1.5. Argiles

L'intérêt des argiles tient à leur abondance dans la nature, à la taille de la surface qu'elles forment, à la présence de charges sur cette surface, et surtout à l'échangeabilité des cations entre les feuilles [12]. Ces derniers rendent ainsi l'argile hydrophile. Les argiles les plus couramment étudiées comme adsorbants sont la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite [12,33].

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1. Introduction

Notre étude a porté sur la préparation d'un adsorbant hybride à base d'un matériau activé (coquille de noix) /semi-conducteur (Oxyde de zinc). Afin d'étudier l'élimination du colorant par notre adsorbant. Ce chapitre couvre tous les matériaux et les techniques expérimentaux utilisées dans la préparation de ces adsorbants, ainsi les équipements employés à étudier l'adsorption de vert de malachite.

III.2. Réactifs chimiques utilisés

III.2.1. Polluant cible (vert de malachite)

Le polluant organique choisi dans notre étude est un colorant textile utilisé abondamment dans l'industrie textile algérienne, il s'agit de vert de malachite. Le Vert de malachite VM (ou vert d'aniline, ou encore vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de « vert de Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral (la Malachite). Une caractéristique intéressante du vert de malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie (Il possède deux zones de virage, une en milieu très acide et une en milieu très basique). Quelques caractéristiques physico-chimiques et informations relatives à ce colorant est présentées dans Tableau III.1, Figure III.1 [35].

Tableau III.1 : Caractéristiques Physico-Chimiques de VM.

Propriétés Physico-chimiques	Vert de malachite
Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Poids moléculaire	364,911 g/mol
Aspect physique	Poudre vert bleuté
Nom commercial	Pigment PG1
Classe (chimique)	Colorant azoïque
Abréviation	VM
La longueur d'onde maximale (nm)	617
Point de fusion (° C)	112

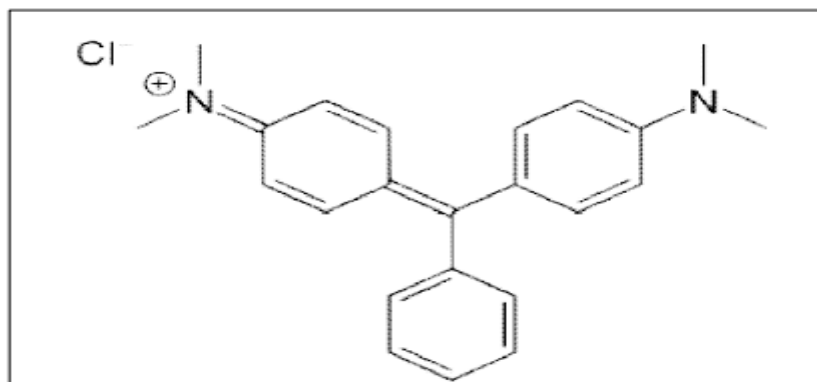


Figure III.1 : Structure chimique du vert de malachite.

III.2.2. Matériau adsorbant (coquilles de noix)

Les coquilles de noix que nous avons utilisées pour notre support de catalyseur provenaient de noix algériennes locales. La coque mesure 4 à 5 cm de long, sur 3 à 4 cm de large.

III.2.3. Semi-conducteur (Oxyde de zinc)

Nous avons utilisé de l'oxyde de zinc dans notre expérience comme un agent de charge, Avec une masse molaire de 81,38 g/mol, Et avec une densité de 5,61 g/cm².

III.3. Produits utilisés

- **L'acide phosphorique**

L'acide phosphorique a été utilisé dans l'étape de l'activation chimique de charbon, Dont la formule chimique brute est H₃PO₄, et avec une densité de 1,685 (à 85 %), et une masse molaire de 98g/mol. Ce dernier a été utilisé dans le but d'augmenter la surface spécifique.

- **L'acide acétique**

L'acide acétique (CH₃COOH) avec une densité de 1,05 g/cm², Et une masse molaire de 60,052 g/mol. Nous l'avons utilisé comme solvant pour le ZnO qui ne se dissout pas dans l'eau.

- **Le chlorure d'hydrogène**

Acide chlorhydrique ou solution aqueuse de Chlorure d'hydrogène est un acide fort de formule chimique HCl. Son apparence est incolore [36].

- **L'hydroxyde de sodium**

L'hydroxyde de sodium (NaOH), également appelé soude caustique, est une base forte qui se présente, à température ambiante, sous forme solide. Il est constitué de cations sodium

(Na⁺) et d'anions hydroxyde (OH⁻). Il est très soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse est transparente et souvent appelée soude [37].

III.4. Appareillages utilisés

- **Les verreries et le matériel de laboratoire :** Béchers, Barreau Magnétique, Erlenmeyer, Pipettes, papier filtre, Entonnoir, Fiole jaugée, Tube à essai, Pissette d'eau, Mortier.
- **Spectroscopie infrarouge (IR) :** La spectroscopie infrarouge a été mesurée par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR, VERTEX 70V, Allemagne).
- **Spectrophotomètre (UV visible) :** Un spectrophotomètre d'absorption UV visible Shimadzu AUW2200 a été utilisé.
- **Microscopie électronique à balayage (MEB)**
- **Balance électrique :** De la marque SHIMADZU AUW2200
- **Centrifugeuse :** De la marque DLAB
- **Agitateur magnétique :** De la marque DLAB
- **Etuve :** De la marque SELECTA
- **PH mètre :** De la marque INOLAB
- **Broyeur à bille céramique**

III.5. Préparation de l'adsorbant

III.5.1. Préparation de coquilles des noix

Au début, nous avons lavé les coquilles de noix avec l'eau distillée afin d'éliminer la poussière ou tout élément pouvant affecter le déroulement de l'expérience, puis nous les avons séchées dans une étuve de séchage avec une température de 60 ° C pendant 24 h. Puis on récupère les coquilles de noix, et on les broie avec broyeur à bille céramique et tamisé. Pour obtenir des grains très fine ayant un diamètre compris de 0.5 mm pour faciliter le travail.

III.5.2. Activation chimique par l'acide phosphorique

Une solution d'acide phosphorique à préparer de concentration de 20 % (v/v). On le laisse sous agitation pendant 15min, ensuite on ajoute 5g de biomasse avec une agitation de 3h et une température de 80°C. La filtration est nécessaire pour récupérer notre biomasse. Des lavages successifs avec l'eau distillée sont réalisés jusqu'à atteindre un pH neutre. Après, la biomasse activée obtenue est séchée dans une étuve à 60 °C pendant 24h.



Figure III.2 : Echantillon des coquilles de noix : (a) Actif (b) Brut

III.5.3. Préparation de semi-conducteur à partir du l'oxyde de zinc

On dissout 10 ml L'acide acétique dans une fiole de 100 ml avec l'eau distillée. Ensuite, on ajoute 1g de semi-conducteur (ZnO), mis en suspension dans 40 ml de la solution précédente sous agitation jusqu'à la dissolution complété d'oxyde de zinc (ZnO).

III.5.4. Chargement de la phase active sur le support

Nous ajoutons 4g de charbon actif à la solution de l'oxyde de zinc, le mélange est agité pendant 8h. Par la suite la filtration est nécessaire pour récupérer l'adsorbant, des lavages successifs à l'eau distillée sont effectués jusqu'à atteindre un pH neutre. Après, on le sèche dans une étuve à 60 °C pendant 24h. L'adsorbant obtenu est conservé dans des dessiccateurs pour une utilisation ultérieure.

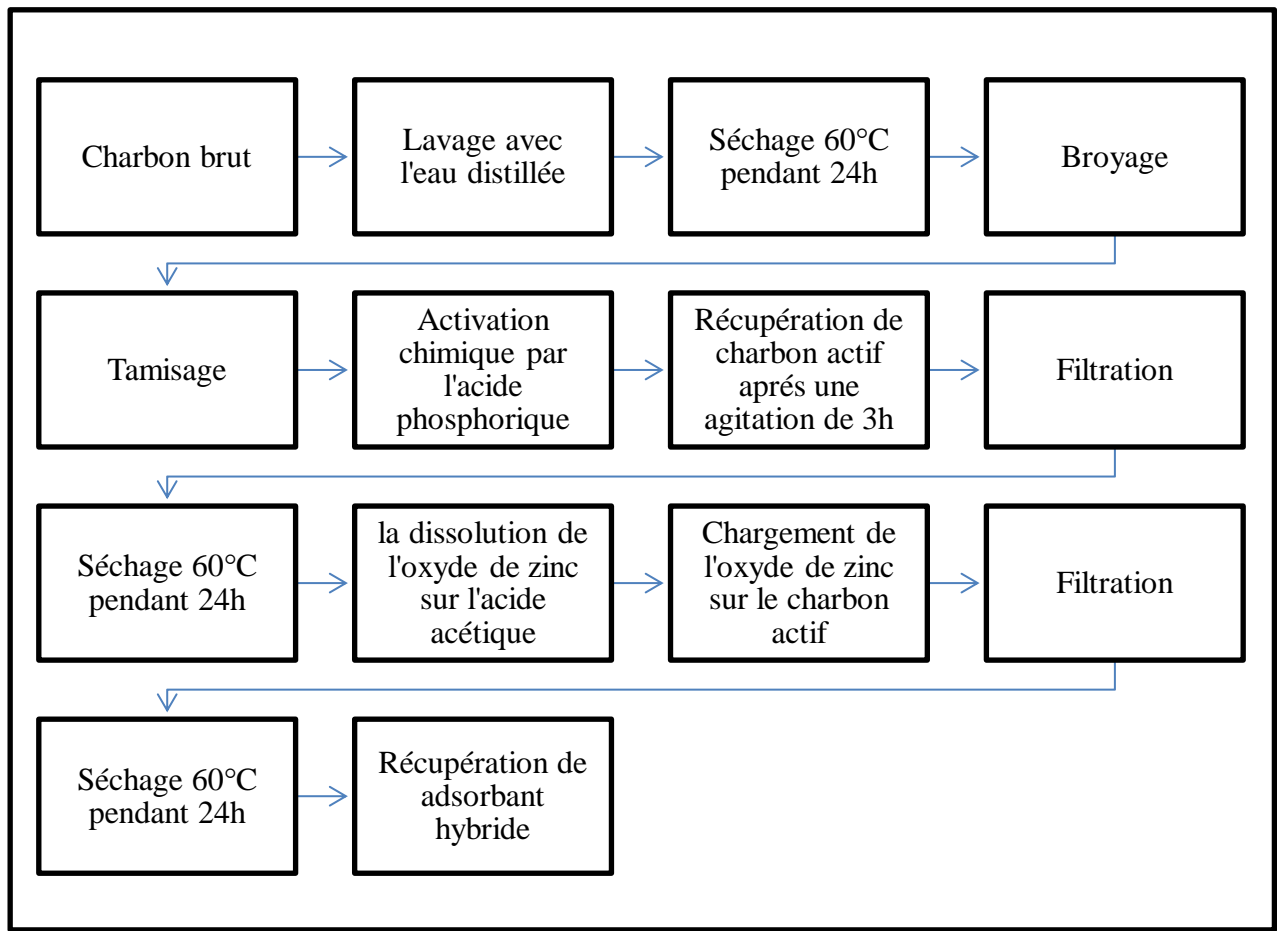


Figure III.3 : Schéma de l'élaboration d'adsorbant hybride

III.6. Préparation de l'adsorbat

III.6.1. Préparation de la solution mère du colorant « vert de malachite »

Une solution mère du vert de malachite de concentration 25mg/L a été préparée par dissolution de 0,25 g de ce composé dans une fiole jaugé de 250 ml rempli préalablement au $\frac{1}{4}$ avec de l'eau distillée. Le mélange a été complété au trait de jauge, puis homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 15 minutes. Les solutions filles ont été obtenues par dilution de la solution mère.

III.7. Protocole expérimentale d'adsorption du colorant vert de malachite par CA / Oxyde de zinc

Les essais de l'adsorption sont élaborés dans un réacteur en verre dans des conditions statiques. Des essais de traitement effectués sans ajustement de pH de la solution initiale (pH~7,1 est la valeur résultant de la dissolution du colorant dans l'eau), est mis en œuvre à vitesse d'agitation définie pendant 2h (temps considéré comme suffisant pour atteindre l'équilibre). Des prélèvements du traitement sont effectués à des intervalles de temps définis et réguliers puis centrifugés à 3000 tr/min pendant 10 min avant d'analyser le surnageant. L'analyse consiste en la mesure de l'absorbance des échantillons à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde d'absorption maximale de colorant vert de malachite (Tableau III.1). La concentration du colorant est alors déduite de la courbe d'étalonnage préalablement établie.

III.7.1. Exploitation des résultats

Les résultats des mesures donnant la concentration du colorant sont représentés par des courbes (ou histogrammes) et exprimés soit par la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre (q_e), soit par la quantité de colorant adsorbée à un instant quelconque (q_t) en encore par le taux de l'adsorption (R%). Ces trois paramètres sont calculés par les formules suivantes :

$$q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{M} \quad (\text{III.1})$$

$$q_t = (C_0 - C_t) * \frac{V}{M} \quad (\text{III.2})$$

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

C_0 : est la concentration initiale du colorant (mg/g)

V : est le volume réactionnel (L)

M : est la masse du sorbant (g)

q_e Et q_t : sont exprimés en (mg/g)

III.8. Méthodes analytiques

III.8.1. Spectrophotométrie UV-vis

- **Principe**

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution alors que l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer -Lambert donnée par la relation

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon L C \quad (\text{III.4})$$

I_0 : l'intensité du faisceau incident,

I : l'intensité du faisceau émergent,

C : la concentration de la solution à analyser,

ε : le coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière ; elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde (λ_{max}) pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations minimales. L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé « domaine de validité de la méthode », déterminé par étalonnage. Dans notre étude l'analyse spectrophotométrie UV-vis est utilisée pour le dosage des colorants en phase aqueuse et l'analyse des pigments libérés par la biomasse [38].

III.8.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

- **Définition**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau [39].

- **Principe**

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectroscope à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde

du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [40].

III.8.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

- **Définition**

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et d'en déduire le degré de rugosité de la surface. La microscopie électronique à balayage (en anglais SEM : Scanning Electron Microscopie) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons- matière [41].

- **Principe**

Le faisceau d'électrons est focalisé via un jeu de lentilles sur la surface de l'échantillon en un spot très fin. Un jeu de bobines permet de déplacer le faisceau de façon à balayer toute la surface de l'échantillon. Pour faire de l'imagerie électronique, l'échantillon est balayé ligne par ligne selon une matrice rectangulaire. La détection d'électrons permet de reconstituer simultanément des images électroniques différentes [42].

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du vert de malachite comme polluant organique, sur les grains d'un adsorbant hybride à base de charbon actif (coquille de noix) / semi-conducteur (Oxyde de zinc), une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption du biosorbant utilisé, le point de charge zéro et les fonctions de surface.

IV.2. Caractérisation de l'adsorbant

IV.2.1. Détermination du point de charge nulle (PCN)

La charge de surface d'un matériau adsorbant donné, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle (PCN) qui définit le pH pour lequel la charge de surface est nulle ; il caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au PCN, la charge de surface du matériau est globalement positive et à pH supérieur au PCN, elle est négative. Ce paramètre est très important dans les phénomènes de sorption surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes de sorption. Le PCN de L'adsorbant hybride est déterminé par la méthode électrochimique. Pour cela, nous avons placé 50 ml de solution de NaCl 0,01M dans des béchers fermés et nous avons ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1M. Nous avons ajouté ensuite, dans chaque bécher, 0,1g d'échantillon de L'adsorbant hybride à caractériser. Les mélanges ainsi obtenus, sont maintenus sous agitation modérée et à température ambiante pendant 24 h, temps après lequel le pH final est mesuré. Le PCN est le point où le courbe $\text{pH final} = f(\text{pH initial})$ intercepte la ligne $\text{pH final} = \text{pH initial}$. La Figure IV.1 montre que le PCN de l'adsorbant hybride est égal à 5.

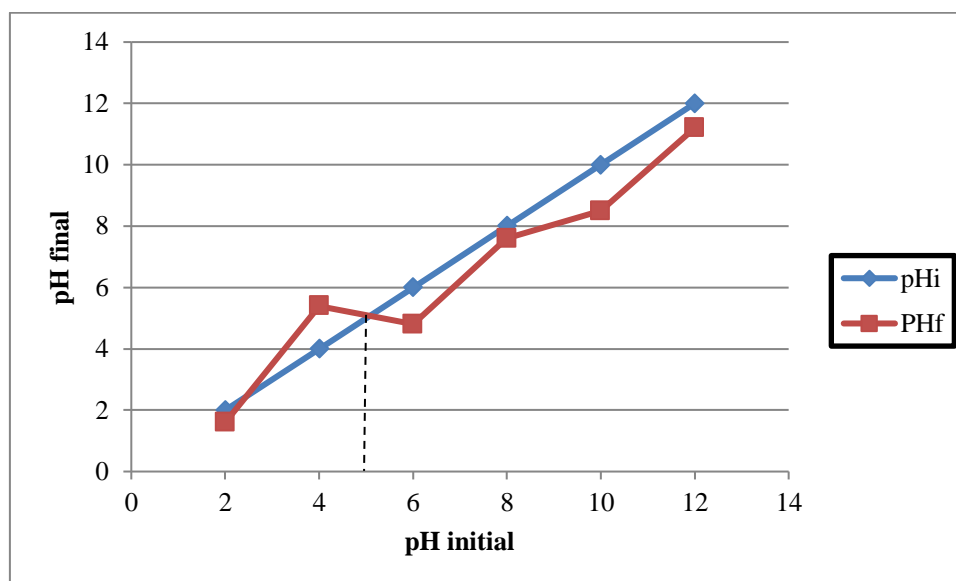


Figure IV.1 : Variation du pH final en fonction du pH initial pour la détermination du point de charge nulle de l'adsorbant hybride.

IV 2.2 Caractérisation de l'adsorbant par FTIR

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface de différents adsorbants (la poudre de coquille de noix brute et l'adsorbant CA/ZnO), ses structures ont été analysées par spectrophotométrie infrarouge. L'analyse par spectroscopie IR-TF a été réalisée au sein du Laboratoire des Méthodes d'Analyse Physico-chimiques de CRAPC Bousmail Wilaya de TIPAZA.

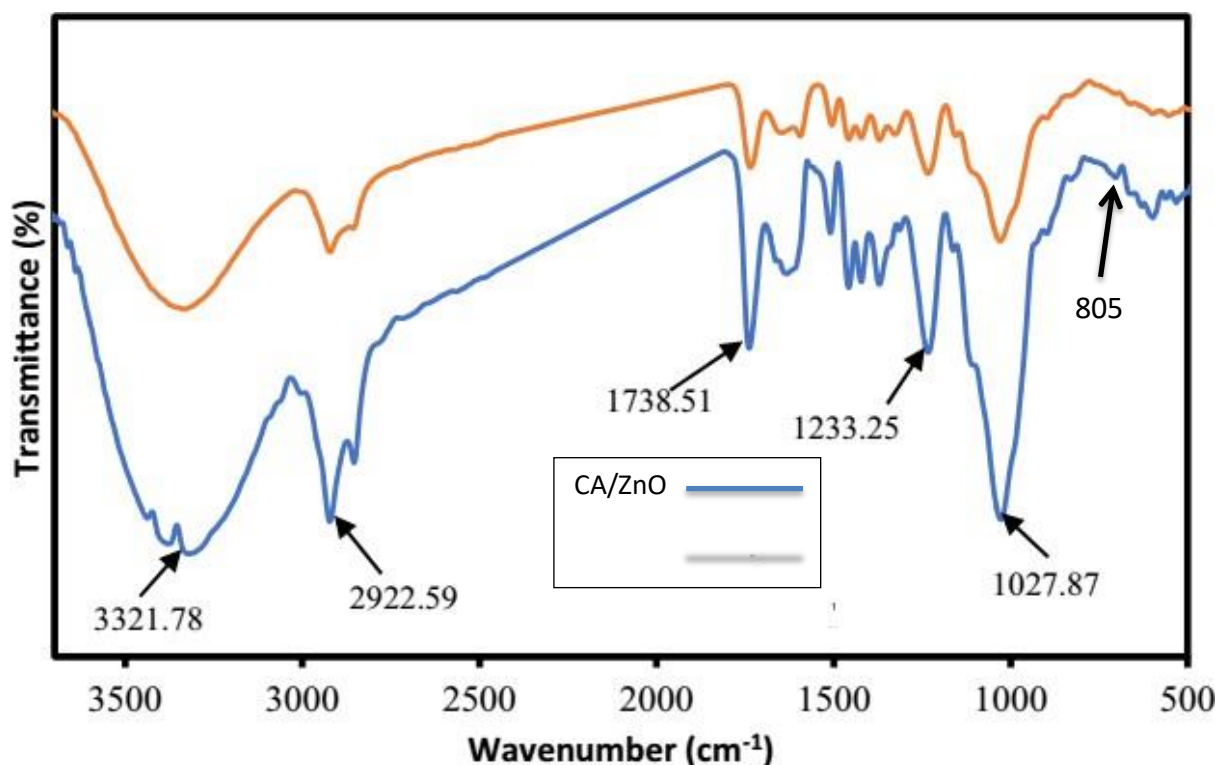


Figure IV.2 : Caractérisation des différents adsorbants par FTIR.

Les spectres des échantillons des différents adsorbant (brut et activé (Fig. IV.2) présentent de nombreux pics qui suggèrent la nature complexe de la chimie de surface. Pour limiter la complexité et permettre une meilleure compréhension, seuls les pics les plus importants ont été identifiés et attribués aux groupes fonctionnels concernés. Le pic large des groupes -OH observé autour de 3300 cm^{-1} pourrait provenir des alcools, des phénols et des acides carboxyliques. Les groupes aliphatiques symétriques (-OH). D'étirement aliphatique (-CH₂) et le groupe aromatique pourraient provenir respectivement de l'acide organique et de la teneur en polyphénols du biosorbant. Les groupes alcooliques et acides carboxyliques qui la présence de lignine sont représentés autour de 1027[37]. Le pic à 805 pourrait provenir par la fixation de ZnO sur la surface de l'adsorbant activé.

IV.2.2. Caractérisation de l'adsorbant par MEB

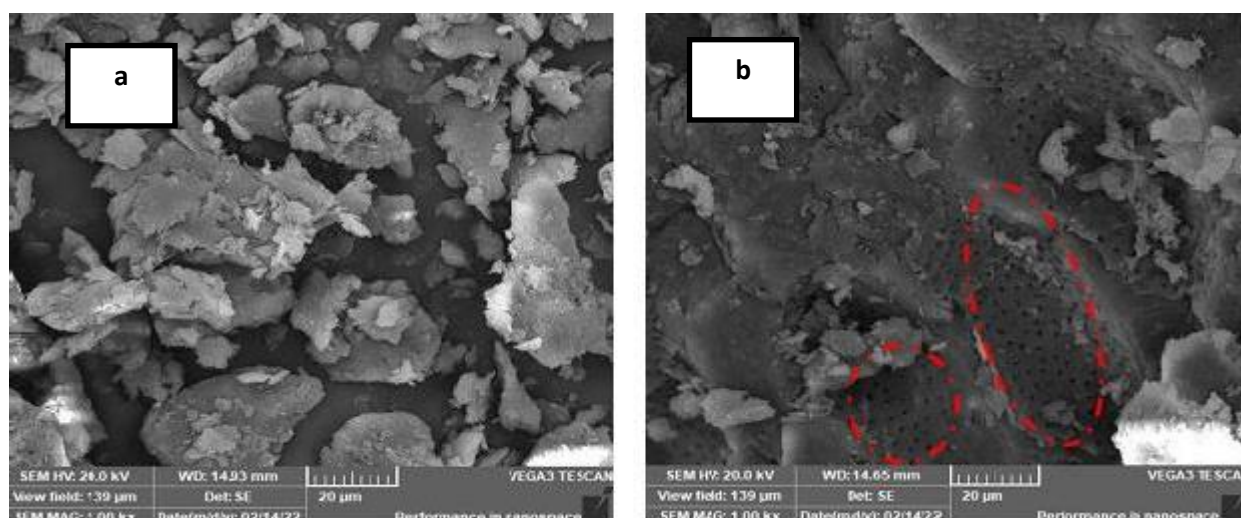


Figure IV.3 : Image MEB des différents adsorbants (a) brut (b) CA/ZnO

La figure IV.3 (a) présente une surface irrégulière caractéristique avec une porosité de surface étendue pour. La surface de l'adsorbant CA/ZnO (Figure IV.3 (b)) admet des pores de formes et de diamètres variés constitués essentiellement de micropores et de mésopores. L'association de ces images permet de mettre en évidence que la structure de l'adsorbant CA/ZnO offre une importante surface poreuse pour la sorption des composés chimiques présents dans une phase aqueuse.

IV.3. Dosage de colorant

Dans ce travail nous nous sommes choisis le colorant de vert de malachite VM comme un polluant organique. Ce dernier est un colorant azoïque destiné à la teinture de textile. Ils appartiennent à la catégorie de colorant soluble dans l'eau. Afin de pouvoir étudier et quantifier la cinétique de adsorption de colorant sur l'adsorbant CA/ ZnO, la première étape consiste à déterminer les propriétés spectrophotométriques d'absorption UV-vis de cet colorant c'est-à-dire : La longueur d'onde maximale d'absorption de la solution de vert de malachite obtenue par balayage sur le spectrophotomètre UV-visible est de 617 nm. Les solutions filles de concentration respectives : 1, 5, 10, 15, 20 mg/L. sont obtenues par dilution successive de la solution mère dans une fiole jaugée de 50 ml, Et la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration du colorant.

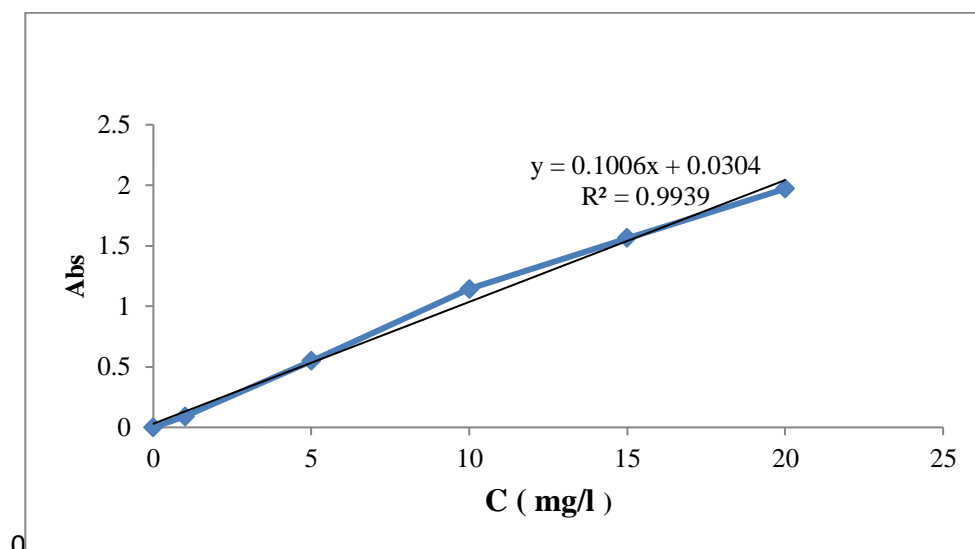
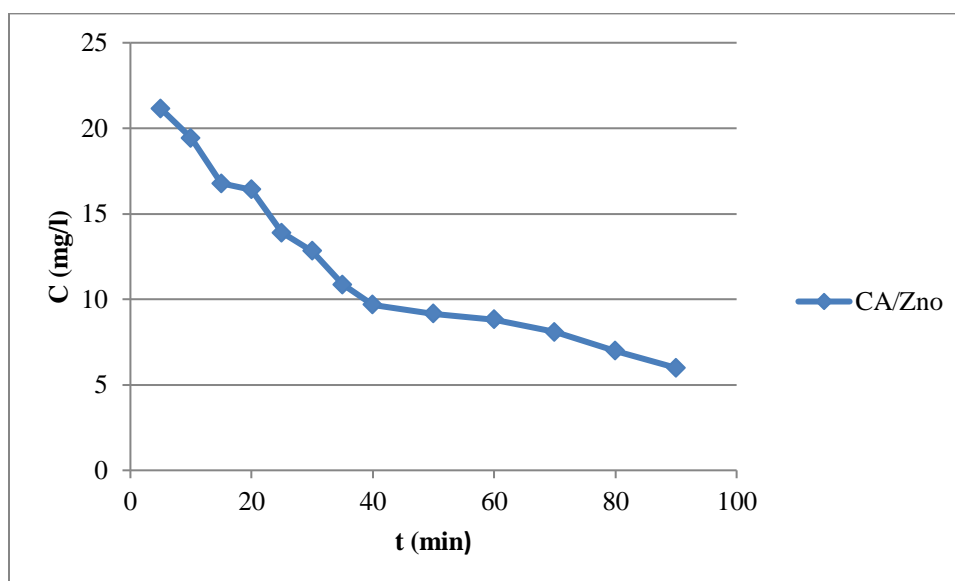


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage de vert de malachite

IV.1. Effet des paramètres opératoire sur le phénomène d'adsorption de VM sur CA/ZnO

IV.1.1. Effet de temps de contact

Pour étudier l'adsorption de VM, il est important de déterminer le temps du contact, c'est le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre de l'adsorption correspondant à un état de saturation des différents adsorbants (adsorbant brut, adsorbant activé et CA/ZnO) par le colorant VM. La procédure expérimentale suivie consiste à mettre en contact, 20 mg/L de VM avec une masse de 0,1g de chaque adsorbant en mode statique. Les essais de traitement et de contrôle sont élaborés sans ajustement de pH initial à une température de 20 ± 2 °C et une vitesse d'agitation de 200 tr/min. L'analyse par UV-vis permet de déterminer les quantités de matières du colorant, lors des prélèvements effectués à différents intervalles de temps. Les résultats cet essai élaboré est reporté sur les Figures IV.5



Figures IV.5 : Effet de temps de contact sur l'adsorption de VM par CA/ZnO

IV.1.1. Effet de la masse de l'adsorbant

La réaction est déclenchée à 25°C par ajout de 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 g de CA/ ZnO dans un bécher de 250 ml rempli par VM. A intervalle de temps donné de 90 minutes, 5mL des échantillons sont prélevés manuellement à l'aide de seringue et remplis dans des cuves pour être séparés par une centrifugeuse DLAB. Les échantillons sont analysés en spectrophotométrie UV-Visible directement après le prélèvement. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure. IV.3.

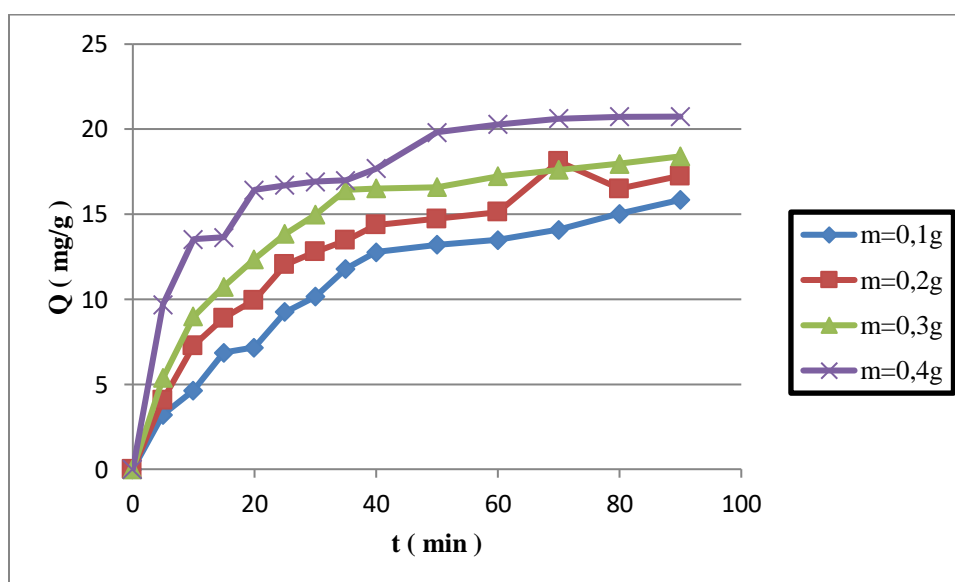


Figure IV.6 : Effet de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de VM.

D'après la figure ci-dessous nous pouvons remarquer que la quantité du VM adsorbée a augmenté avec l'augmentation de la masse d'adsorbant utilisé. Une augmentation de masse d'adsorbant de 0,1 à 0,4 g entraîne une remarquable augmentation de la capacité de sorption de 18,4 mg/g et 20,73 mg/g respectivement. En effet, l'augmentation de la dose de l'adsorbant fait

Croître le nombre des sites actifs disponibles pour la fixation des colorants, ce qui favorise par conséquent le phénomène de décoloration, et l'augmentation du rendement jusqu'à 100%. Le rendement obtenu pour une masse de 0,3 g est de 90% presque et pour une masse de 0,4g le rendement est de 100% donc pour des raisons économiques on a choisi la masse de 0,3g comme une masse optimale (Figure IV.4).

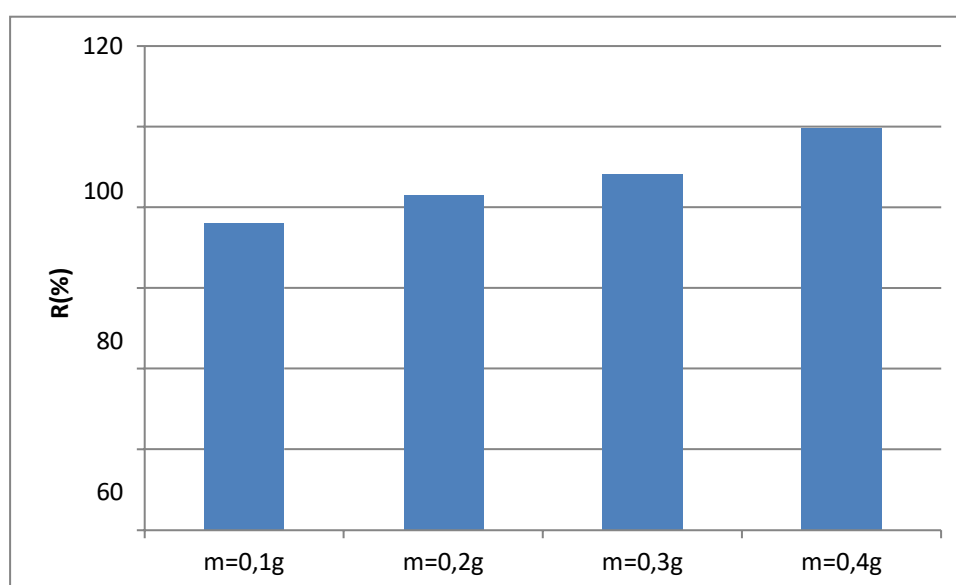


Figure IV. 7 : Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement de l'élimination de VM

IV.3.2. Effet de pH

Nous avons mené une série d'expériences avec des PH variables : 2,4,6 et 8. L'ajustement de pH à ces valeurs a été effectué en utilisant une solution de Hcl de 0,1 N pour les PH acides et une solution de Naoh de 0,1 N pour les PH basiques. 5mL des échantillons sont prélevés manuellement à l'aide de seringue et remplis dans des cuves pour être séparés par une centrifugeuse DLAB. Les échantillons sont analysés en spectrophotométrie UV-Visible directement après le prélèvement. Les autres paramètres ont été mis constants.

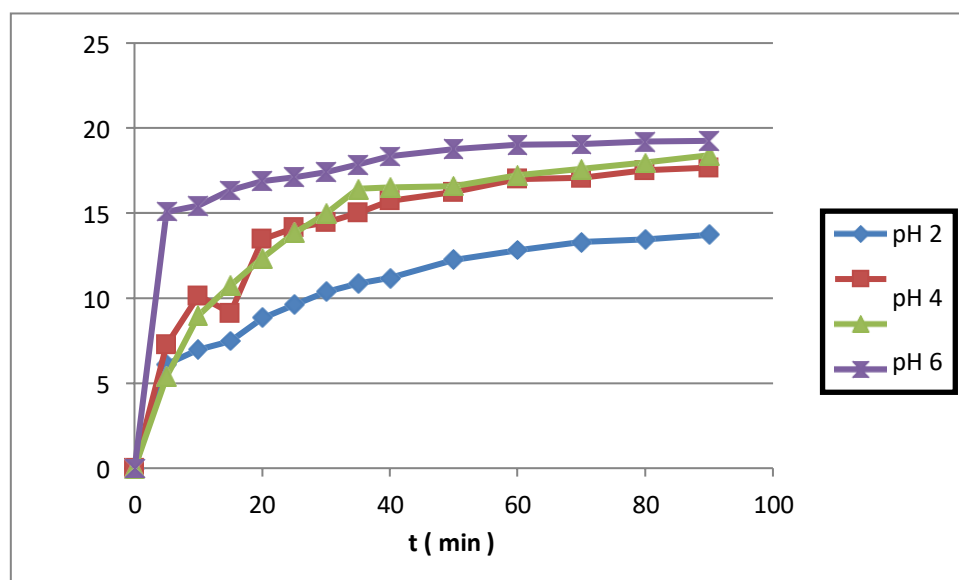


Figure IV.8 : Effet de pH sur la quantité adsorbée de VM

L'effet du pH sur la sorption de V.M par CA/ ZnO a été étudié en variant les valeurs de pH des solutions colorées. Les résultats présentés sur la figure IV.8 montrent que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pH de la solution utilisée de 2 à 8 entraîne une légère augmentation de la quantité d'adsorption. Lorsque le pH augmente (milieu basique), les résultats peuvent être expliqués par la surface des grains qui sont chargées négativement ce qui favorise la force électrostatique entre les cations du V.M et la surface des grains. Par contre, quand le pH diminue (milieu acide), la surface des grains est chargée positivement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les cations de V.M et la surface du sorbant.

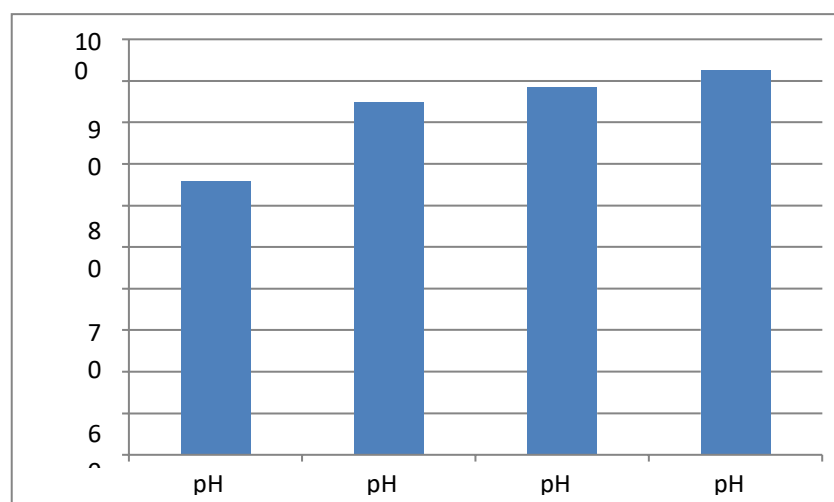


Figure IV.9 : Effet de pH sur le rendement de l'élimination de VM

IV.3.2. Effet de Température

Nous avons mené une série d'expériences avec des variables des températures : 30 ° C et 20 ° C et 40° C. sous une agitation constante pendant 60 min. 5mL des échantillons sont

prélevés manuellement à l'aide de seringue et remplis dans des cuves pour être séparés par une centrifugeuse DLAB. Les échantillons sont analysés en spectrophotométrie UV-Visible directement après le prélèvement.

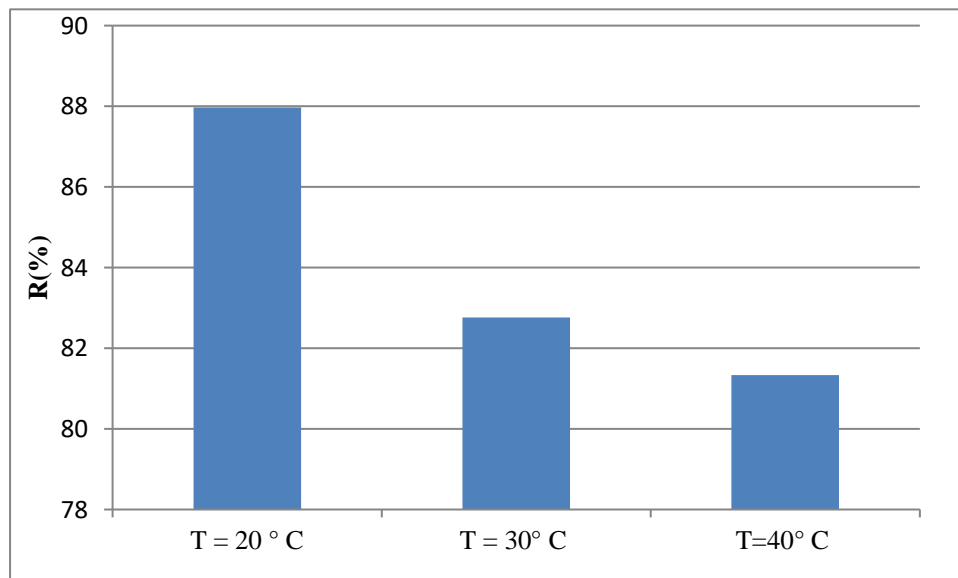


Figure IV.10 : Effet de Température sur la quantité adsorbée de VM

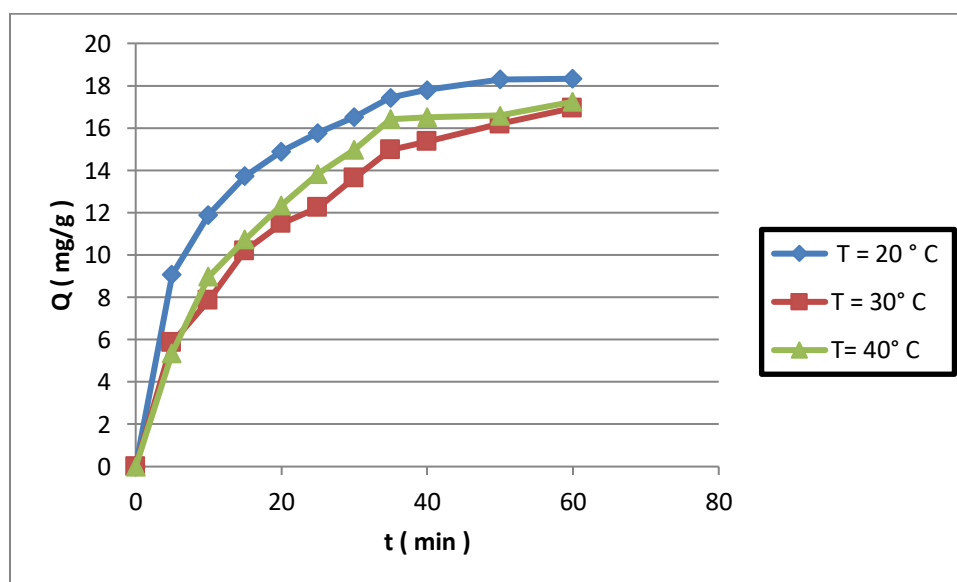


Figure IV.11 : Effet de Température sur le rendement de l'élimination de VM

L'effet de la température sur la sorption de V.M par CA/ ZnO a été étudié en variant les valeurs de la température des solutions colorées. D'après les graphes on peut constater que la quantité sorbée augmente avec la baisse de la température. Cette augmentation reste cependant peu significative entre les températures choisies de 20 à 40°C. En effet on a une augmentation de la quantité d'adsorption de 16,94 à 18,32 mg/g. On peut conclure que la sorption du vert de malachite est favorisée par les basses températures, ce qui montre globalement que le mécanisme de sorption est exothermique, le fait que la sorption du vert de malachite soit favorisée par la diminution de la température indique que la mobilité des molécules du colorant diminue avec l'élévation de la température et peuvent se fixer efficacement sur la surface des grains de CA/ ZnO.

IV.3.2. Effet de concentration de l'adsorbant

Nous avons mené une série d'expériences avec des variables des concentrations : 10mg/l et 15 mg/l et 20 mg/l et 30 mg/l. On prend 2.5 ml, 3.75 ml, 5 ml, 7.5 ml de solution mère et on le met dans un bécher de 250 ml avec l'eau distillée. Sous une agitation constante pendant 90 min. 5mL des échantillons sont prélevés manuellement à l'aide de seringue et remplis dans des cuves pour être séparés par une centrifugeuse DLAB. Les échantillons sont analysés en spectrophotométrie UV-Visible directement après le prélèvement.

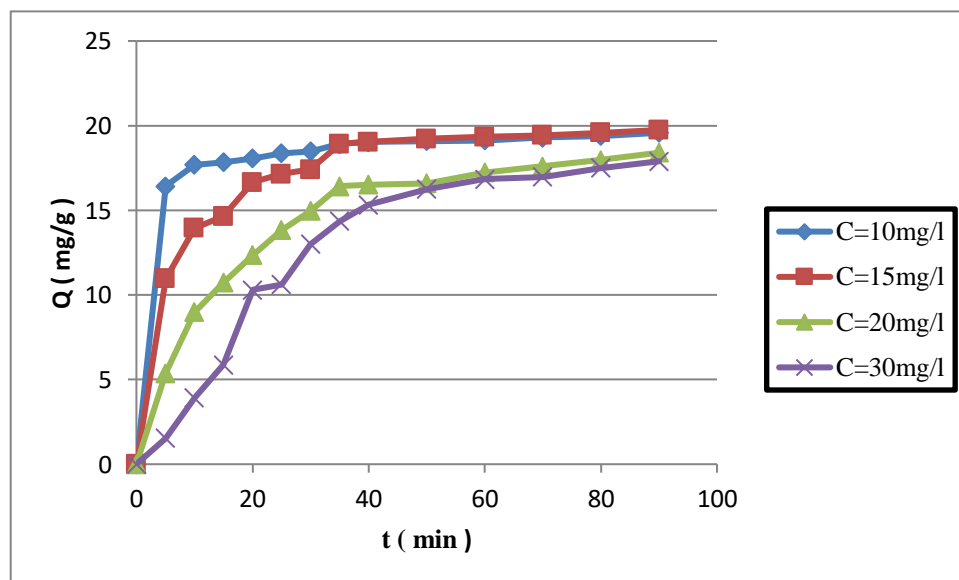


Figure IV.12 : Effet de concentration de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de VM

L'effet de la concentration initiale sur la sorption de V.M par CA/ ZnO a été étudié en variant la concentration initiale des solutions colorées. On remarque que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec une diminution de la concentration.

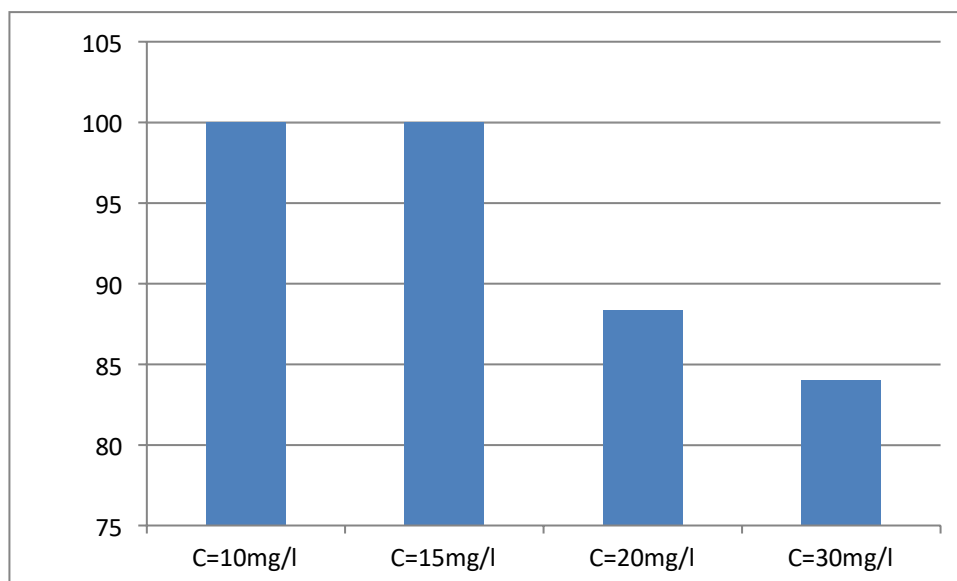


Figure IV.13 : Effet de la concentration initial de l'adsorbant sur le rendement l'élimination de VM

IV.4. Modélisation des équilibres de l'adsorption de VM sur CA/ZnO

IV.4.1. Isotherme de Langmuir

Pour le modèle de Langmuir, nous avons tracé la droite $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ pour la détermination des constantes K_L et q_m . La Figure IV.14 présente l'application de l'isotherme de Langmuir.

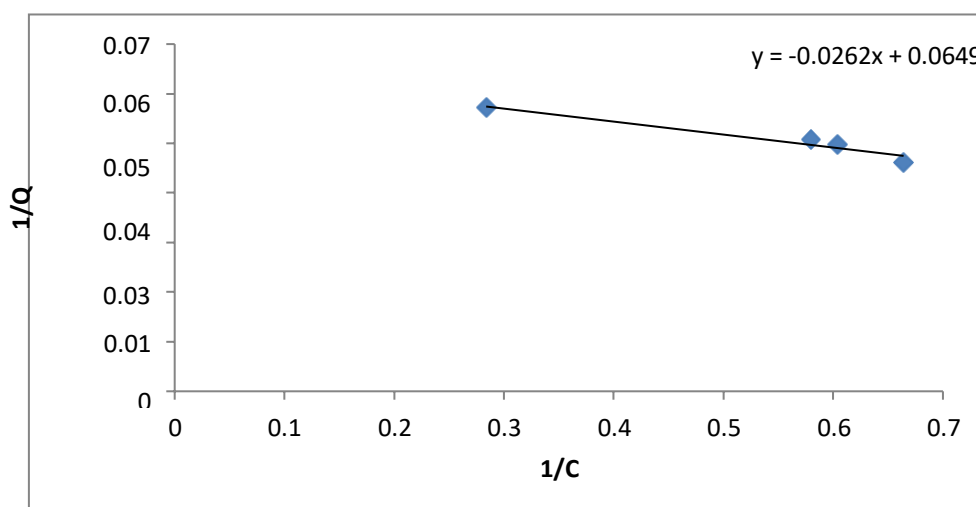


Figure IV.14 : L'application d'isotherme d'adsorption de Langmuir.

IV.4.2. Isotherme de Freundlich

Pour ce modèle, nous avons tracé $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ qui est représentée par la figure IV.15.

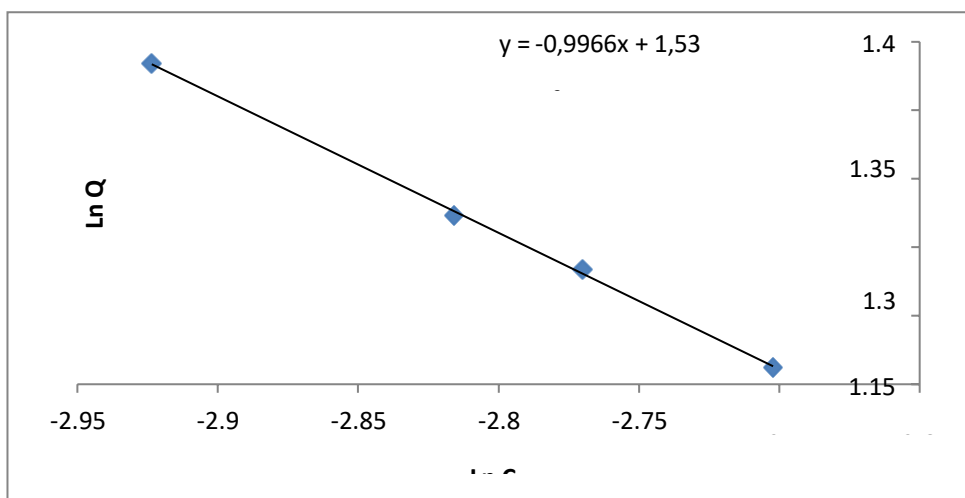


Figure IV.15 : L’application de l’isotherme d’adsorption de Freundlich

Le tableau IV.1 regroupe les valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich, extrapolées à partir des droites de ces modèles.

Tableau IV.1: Les paramètres des isothermes d’adsorption

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
K_L (mg/L)	q_m (mg/g)	R^2	n	K_f	R^2
0,247	15,4	0,9495	1,003	4,618	0,9991

D’après le tableau IV.2 les valeurs de coefficients de corrélation R^2 pour les deux modèles sont très importantes et proches de l’unité, Le modèle de Freundlich décrit mieux l’isotherme d’adsorption. Donc le modèle qui répond mieux à l’adsorption de VM par CA/ ZnO est le modèle de Freundlich.

IV.5. Modélisation des cinétiques de l'adsorption de VM sur CA/ZnO

IV.5.1. Modèle pseudo premier ordre

Pour le modèle de pseudo premier ordre, nous avons tracé la droite $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de temps pour la détermination K_1 . La Figure IV.16 présente l'application de l'isotherme de pseudo premier ordre.

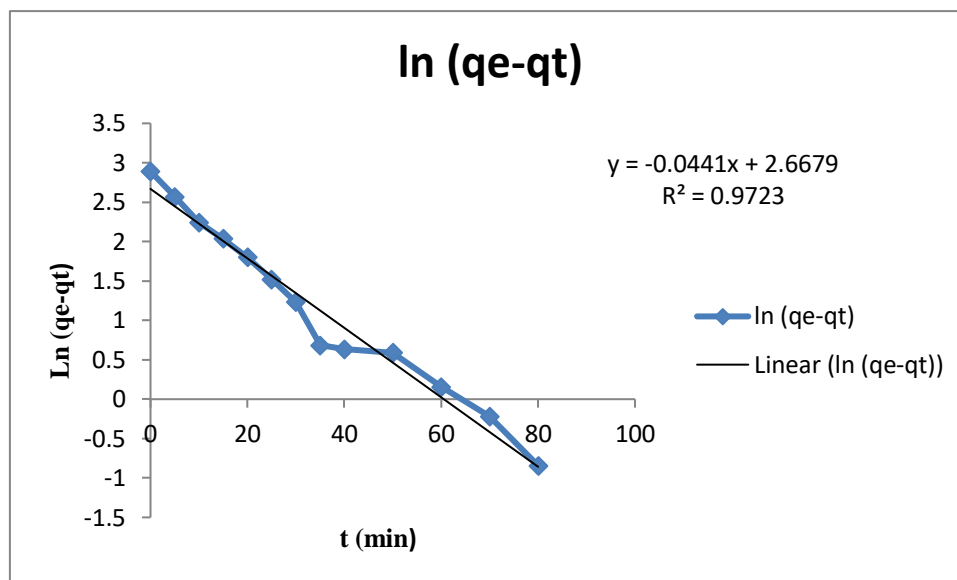


Figure IV.16 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre pour l'adsorption du VM sur CA / ZnO

IV.6. Modèle pseudo deuxième ordre

Pour le modèle pseudo deuxième ordre, Nous avons tracé la droite t/q_e en fonction de temps pour la détermination K_2 . La Figure IV.17 Pseudo deuxième ordre présente l'application de l'isotherme de Modèle pseudo deuxième ordre

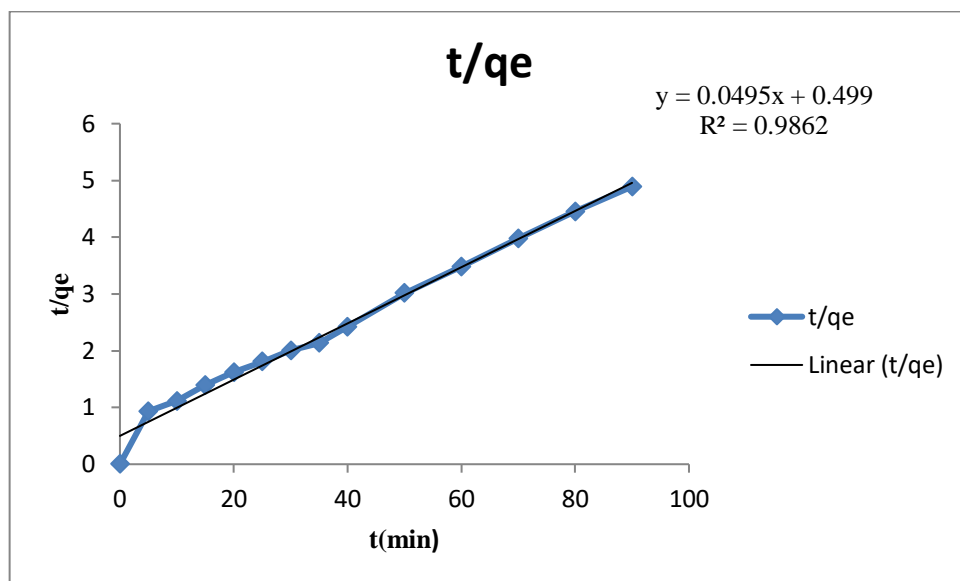


Figure IV.17 : Cinétique d’adsorption du pseudo deuxième ordre pour l’adsorption du VM sur CA / ZnO

Tableau IV.2 : Paramètres obtenus pour les deux modèles cinétique étudiés

s	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
	K_1 (l/min)	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2
Adsorbant						
CA / ZnO	0,0441	14.409	0,9723	0.004911	20.202	0,9862

Le tableau IV.2 montre que la valeur du coefficient de corrélation pour le Pseudo deuxième ordre est supérieur à celle du Pseudo premier ordre. Ceci indique que le modèle d’adsorption de Pseudo deuxième ordre est plus approprié pour décrire la cinétique du VM sur CA / ZnO.

Conclusion générale

Conclusion général

Dans le but de contribuer à la protection de l'environnement en général, et plus spécifiquement au traitement des eaux, notre travail s'est concentré sur la rétention du colorant vert de malachite par les grains de CA/ZnO. Notre objectif était de trouver une solution efficace et économiquement viable pour éliminer ce colorant polluant des eaux. En nous concentrant sur l'adsorption comme méthode de traitement, nous espérons apporter une contribution significative à la préservation de l'environnement et à l'amélioration de la qualité de l'eau.

La première partie de notre travail consiste à préparer les grains de CA/ZnO d'une taille de 0,5 mm, ainsi que la solution contenant le colorant vert de malachite.

Dans la deuxième partie, nous mettons l'accent sur l'étude de l'influence de certains paramètres sur le processus d'adsorption du colorant vert de malachite sur les grains de CA/ZnO. Nous examinons l'effet de la masse du biosorbant, de la concentration initiale du colorant, du pH, de la température, ainsi que du point de charge zéro sur la cinétique et l'efficacité de l'adsorption. Ces paramètres jouent un rôle important dans le processus d'adsorption et leur compréhension nous permettra d'optimiser les conditions de rétention du colorant pour obtenir les meilleurs résultats possibles.

Les résultats expérimentaux ont démontré que :

- L'augmentation de la masse de biosorbant entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption. L'étude de l'influence de la masse a donné comme résultat une masse optimal de 0.3g.
- L'augmentation de la concentration initiale de 10 à 30 mg/L entraîne une diminution de la capacité sorbée.
- L'augmentation de la température de 20 à 40°C entraîne une diminution de la capacité de sorption de 16,94 à 18,32 mg/g respectivement ce qui confirme que le processus du VM par CA/ZnO est exothermique. L'étude de l'influence du température a donné comme résultat une température optimal de 20°C .
- L'étude de l'influence du pH a donné comme résultat un pH optimal de 6, à température ambiante.
- Le pH PZC est égale à 5 ce qui signifie que la surface des grains de CA/ZnO est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à 5, et elle est chargée négativement lorsque le pH de la solution est supérieur à 5.

Conclusion général

- Les tests de MEB montrent qu'il y a une surface irrégulière et La surface de l'adsorbant CA/ZnO admet des pores de formes et de diamètres variés constituées essentiellement de micropores et de mésopores.

- Les expériences on montre que le CA/ZnO présente une cinétique d'adsorption rapide, et une capacité d'adsorption vis-à-vis du VM élevé.

Les résultats de notre étude peuvent être considérés comme particulièrement significatifs. Ils mettent en évidence l'importance de la valorisation des déchets organiques dans le but de préserver l'environnement.

En guise de perspective à cette étude, nous encourageons la mise en pratique des résultats obtenus en effectuant des essais de traitement sur des effluents industriels réels en utilisant les mêmes matériaux. Cela permettrait d'évaluer l'efficacité et la faisabilité de l'utilisation des grains de CA/ZnO pour le traitement des effluents industriels contenant des colorants. De telles expériences pratiques seraient essentielles pour valider les résultats obtenus en laboratoire et pour évaluer l'applicabilité de cette méthode à grande échelle.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : <http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/textile/96856#jljOh8e0b9d5PwXr.99>
(13 Mars 2023)
- [2] : **DOC]industrie algerienne du textile / habillement - C & H Fashion**
www.candh.dz/documents/documents/INDUSTRIE%20ALGERIENNE%20DU%20T...
(9 Avril 2023)
- [3] : <https://www.pubavenue.com/Blog/article/261/impact-industrie-textile-sur-environnement/> (22 Mars 2023)
- [4] : <https://www.youkan-recycled.fr/blogs/marque-ecoresponsable/impacts-industrie-textile-sur-environnement>(21 Janvier 2023)
- [5] : <https://la-goose.com/effet-pollution-industrie-textile/>(6 Mai 2023)
- [7] :**R. Manelle. Elimination des colorants de synthèse par adsorption sur des matériaux mésoporeux. Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, (2014),page 6**
- [8] :**S. Hammami, Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunisie el Manar, (2008), page 6**
- [9] :**N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat, Université Agadir, (2009). Page**
- [10] :**Zine El Abidine Ghodbane, Chouaib Ghorab, Etude cinétique de L'adsorption des colorants de synthèse sur un charbon actif , mémoire de master, université LARBI BEN M'HIDI Oum EL Bouaghi (2020), Page 13**
- [11] :**Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitements, Volume 24, N°3, 2011, p. 209-238.**
- [12] :**Fatiha Hachemi, Wahiba Mortad, Elimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot, Mémoire de MASTER UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN, (2019), page 8-9**
- [13] :**C., Bliefert, R ., Perraud. Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets, Editions de boeck, Bruxelles, (2004).**
- [14] :**W.G. KUO, Decolorizing Dye wastewater with Fenton's reagent, « water research », Volume 26, N°7, (1992) Pages 881-886**
- [15] :**Tariq Yahiaoui . Contribution à l'étude de l'élimination des colorants textiles par**

Références bibliographiques

adsorption sur des matériaux naturels traités, mémoire de MAGISTER, Université FERHAT ABBAS- SETIF-1- (2015), page 10-11

[16] : **khezami L ,2010** . total valorisation of redcedarsawmillswastesby instantaneous controlled pressure drop process .isolation of extractive and production of activatedcarbon from the solide residue .

[17]: **SediraN ,2012/2013**. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras.

[18] : **Bouaziz A ,2009**. Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotusmutilus*,EcoleNationale polytechnique.

[19] : **Oualid Baghriche**, (2005), Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, mémoire pour l'obtention du diplôme de magistère, universitéMentouri Constantine.

[20] : **Galindo C., Jacques P., Kalt A.J.**, (2001), Photochem. Phohotobiol, A. Chem., 141,p : 47-56

[21] : **C.H. Giles, D. Smith**, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765

[22]: **S, BENCHABANE., S, BENNACER**. *Etude Cinétique et Optimisation par la Méthode des Surfaces de Réponses de L'adsorption du Phénol sur le Charbon Actif*.Mémoire de Master : Université de Béjaia, 2016.

[23] : **S, HADJ**. *Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe*. Thèse de Doctorat : Université de Grenoble, 2012

[24] : **A, DABROWSKI., P, PODKOSCIELNY., Z, HUBICKI., M,BARCZAK**. *Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review*,Chemosphere, 2005, vol58, 1049-1070

[25]: **L, YANG**. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resinparticle, Water Research, 2003, vol37, 1535-1544

[26] : **H, HALIMI.,M,AYAD**. *Synthèse d'un charbon actif pour l'élimination des polluants en phase aqueuse par adsorption et photocatalyse*. Mémoire de Master : université de Jijel,2018

[27] : **N, YAHIAOUI**. *Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines*

Références bibliographiques

d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de Magister : Université de TiziOuzou, 2012

[28] : **A, TALIDI.** *Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée.* Thèse de Doctorat, Université Mohamed V, 2006

[29] : **I.I, SALAM., T. J, BANDOZ.** Journal of colloid and interface Science, 2005, vol264, 37-312.

[30]: **M, BAGANE.** Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, Annal de Chimie Science des Matériaux, Paris, 2000, vol25, 615-626.

[31] : **Gode F. and Pehlivan E.,** (2003). A comparative study of Twochelating ion exchangeresins for the removal of chromium (III) from aqueous solution, J. Hazard. Mater, 100, p : 231–243

[32]: **Gupta V.K., Mittal A., Jharec D. and Mittal J.,** (2012). Batch and bulk removal of hazardous colouring agent Rose Bengal by adsorption techniques using bottom ash as adsorbent, RSC Adv., 2, p: 8381–8389

[33]: **Perrat C.** (2001), Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA.

[34]: **Noureddine BARKA,** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse doctorat Université de Agadir, 2008

[35] : **Selmani, F.,** « Etude de l'adsorption en mélanges binaires des colorants cationiques sur une argile organophile pontée au titane. » Mémoire de magister, Université de Blida, (2011), pages 58-59

[36] : https://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/acide_chlorhydrique_hcl.php4 (Mars 2023)

[37] : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-hydroxyde-sodium> (17 Avril 2023)

[38]. **Delhaye, D.,** 2007. Détermination expérimentale des caractéristiques physiques et chimiques de particules de suie émises par des turboréacteurs d'avion. Thèse de Doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, France, 112 pages.

[39]. **Dukor R.K., Story G.M., Marcott C.,** 1999. A method for analysis of clinical tissue samples using FT-IR spectroscopic imaging: Spectroscopy of biological molecules: new directions. Edition Kluwer Academic Publisher.

Références bibliographiques

[40]. **Hesse M., Mier H., ZeehB.**, 1997. Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique. Edition Masson.

[41]. **Passerel M.**, 1987. Analyse X en dispersion d'énergie ; Microscopie à balayage. Faculté des Sciences et Technologie, Marseille (France).

[42]. **Maurice F., Meny L., Tixier R.**, 1978. Microanalyse et microscopie à balayage. Editions de Physique.

ملخص

الغرض من هذه الدراسة هو تصنيع مادة ماصة هجينة تعتمد على مادة منشطة (قشرة الجوز) و أشباه النواقل (أكسيد الزنك) من أجل تحلل صبغة الملكيت الأخضر بتقنية الامتزاز. أظهرت النتائج في هذه الدراسة أنه يمكن استخدام مادة ماصة هجينة تعتمد على مادة منشطة (قشرة الجوز) و أشباه النواقل (أكسيد الزنك) بشكل فعال كامتزاز منخفض التكلفة لإزالة صبغة الملكيت الأخضر من محلول مائي. يتأثر الامتزاز بالعديد من العوامل المتعلقة بالوسيط والامتزاز. تم تحليل العديد من المعلومات على وجه الخصوص: كتلة الممتزات ، ودرجة الحموضة. تم تحليل متساوي درجة حرارة الامتزاز بواسطة نماذج لنغمير و فراندليش. وجد ان عملية الممتزاز يمكن وصفها بواسطة متساوي الحرارة فراندليش هو 0,9991 و الحد القصوى لمقدار الامتزاز هو 15,4مغ/غ وفقا لنموذج لنغمير. الكلمات الرئيسية: الامتزاز ، الممتزات ، الصبغة ، متساوي الحرارة ، الخواص الحركية، مادة منشطة (قشرة الجوز) و أشباه النواقل (أكسيد الزنك)،

Résumé

L'objectif de cette étude est de développer un adsorbant hybride à base d'un matériau activé provenant de coquilles de noix et d'oxyde de zinc semi-conducteur, et d'évaluer son efficacité dans la dégradation du colorant cationique vert de malachite (VM) par adsorption. Les résultats obtenus révèlent que le CA/ZnO peut être utilisé de manière efficace et économique pour éliminer le colorant VM d'une solution aqueuse. Les essais d'adsorption ont montré que la capacité d'adsorption est influencée par différents paramètres, tels que la masse de l'adsorbant et le pH de la solution. Les isothermes d'adsorption ont été analysées en utilisant les modèles de Langmuir et de Freundlich. Selon le modèle de Langmuir, la quantité maximale d'adsorption est de 15,4 mg/g, et le processus d'adsorption peut être décrit par l'isotherme de Freundlich avec un coefficient de corrélation (R^2) de 0,9991.

Mots-clés : Adsorption, adsorbant, colorant, isotherme, cinétique, CA/ ZnO

Abstract

The objective of this study is to develop a hybrid adsorbent based on activated material from walnut shells and semiconductor zinc oxide, and to evaluate its effectiveness in degrading the cationic dye malachite green (MG) by adsorption. The results obtained reveal that CA/ZnO can be used efficiently and economically to remove the MG dye from an aqueous solution. Adsorption tests have shown that the adsorption capacity is influenced by different parameters, such as the mass of the adsorbent and the pH of the solution. Adsorption isotherms were analyzed using Langmuir and Freundlich models. According to Langmuir's model, the maximum amount of adsorption is 15.4 mg/g, and the adsorption process can be described by Freundlich isotherm with a correlation coefficient (R^2) of 0.9991.

Keywords: Adsorption, adsorbent, dye, isothermal, kinetics, CA/ ZnO