

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIORAT
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Année 2017

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MASTER

ETUDE DE LA CINETIQUE DE L'ADSORPTION DU
VERT DE MALACHITE SUR UN ADSORBANT A BASE
DE GRAINS DE CITROUILLE

Option :
Génie de l'Environnement

Par
Guesmia Cherifa Yasmine

DIRECTEUR DE MEMOIRE : A.F.Derradji Professeur Univ.BM-Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT : HAMDAOUI Oualid Professeur Univ .Badji Mokhtar – Annaba
EXAMINATEURS : FERKOUS Hamza MAB Univ .Badji Mokhtar – Annaba

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIORAT
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Année 2017

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MASTER

ETUDE DE LA CINETIQUE DE L'ADSORPTION DU
VERT DE MALACHITE SUR UN ADSORBANT A BASE
DE GRAINS DE CITROUILLE

Option :
Génie de l'Environnement

Par
Guesmia Cherifa Yasmine

DIRECTEUR DE MEMOIRE : A.F.Derradji Professeur Univ.BM-Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT : HAMDAOUI Oualid Professeur Univ .Badji Mokhtar – Annaba
EXAMINATEURS : FERKOUS Hamza MAB Univ .Badji Mokhtar – Annaba

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la volonté, le courage et la patience pour accomplir ce travail.

*Mes sincères remerciements s'adressent à mon Directeur de mémoire le Professeur **Ahmed Fawzi Derradji***

De m'avoir guidé durant ce travail, pour ses judicieux conseils, pour son aide, pour avoir dirigé la réalisation de ce travail avec patience.

Je remercie également les membres de jury, président et examinateur, d'avoir accepté de juger ce modeste travail.

*J'ai le grand honneur et l'immense plaisir de transmettre mes plus vifs remerciements à tous nos professeurs, <<particulièrement le professeur **Hamdaoui Oualid**, le professeur **Samar Mohamed El Hadi**, et notre chef de département monsieur **Saoudi Fethi**>> qui ont contribué tous à nous transmettre l'incalculable trésor qui est le savoir.*

Ce mémoire est le résultat d'un stage effectué au sein du laboratoire de recherche scientifique-département génie des procédés.

Je tiens à remercier également tous le personnel du laboratoire qui a contribué à la réussite de ce travail, pour sa grande disponibilité, ses encouragements, ses précieux conseils et pour toutes les connaissances qu'il m'a transmises qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, trouvent ici mes sincères reconnaissances.

Merci à tous

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ceux qui me comptent très chers

Ma mère et mon père

Qui n'ont pas cessé de m'encourager et de prier pour moi, dont leur prière et leur bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Que dieu puisse m'aider à les honorer, les servir et les combler.

*A Mon petit frère **Anis** Je lui souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.*

A mes chers amis d'Annaba : Saïfi et Haddad

*A toute la famille **GUESMIA & SOUAMES***

A tous mes enseignants durant mon parcours scolaire et universitaire.

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre I

I. Généralités sur les colorants.....	14
I.1 Historique des colorants	14
I.2.Définition.....	14
I.3.Utilisations des colorants.....	15
I.4.Classifications des colorants.....	15
I.5.Vert de malachite.....	19
I.6.Effets des colorants sur l'environnement.....	20
I.6.1 Les dangers évidents.....	20
I.6.2.Dangers à long terme.....	21
I.7.Procédés de Traitement des effluents chargés en colorants.....	22
Conclusion.....	22

Chapitre II

II. Introduction.....	24
II.1.Généralités sur l'adsorption.....	24
II.2.Classification des phénomènes d'adsorption.....	24
II.2. 1. Adsorption physique (ou physisorption)	24
II.2.1.Adsorption chimique (ou chimisorption)	24
II.3.Application.....	25
II.4.Adsorbants.....	26

II.5.Équilibres d'adsorption sur un solide.....	28
II.5.1.Cinétique d'adsorption.....	28
II.5.2.Description du mécanisme d'adsorption.....	28
II.5.3.Capacité d'adsorption.....	29
II.6.Isothermes d'adsorption.....	30
II.6.1.Classification des isothermes d'adsorption.....	30
II.6.2.Modélisation des isothermes d'adsorption.....	31
II.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	32
Conclusion.....	33

Chapitre III

Introduction.....	35
III.1. Matériel et produits utilisés.....	35
III.2. Méthodologie expérimentale.....	37
III.2.1.Préparation de l'adsorbant (grains de citrouille).....	37
III.2.2.Adsorption du colorant vert de malachite.....	37
III.3.Méthodologie des expériences d'adsorption du colorant vert de malachite par les grains de citrouille.....	39
III.3.1.Effet de la masse des grains de citrouille.....	40
III.3.2.Effet de la concentration initiale du colorant.....	40
III.3.3.Effet du pH.....	40
III.3.4.Effet de la température.....	40
III.3.5.Effet de la force ionique.....	40

III.3.6.Effet des matrices.....	41
III.3.7 le point de charge zéro.....	41
III.3.8 les fonctions de surface	41

Chapitre VI

Introduction.....	44
VI.1.Caractérisation structurale.....	44
VI.2.La courbe d'étalonnage.....	46
VI.3.Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption.....	47
VI.3.1.Effet de la masse.....	47
VI.3.2.Effet de la concentration initiale du colorant.....	48
VI.3.3.Effet du pH.....	50
VI.3.4.Effet de la température.....	51
VI.3.5.Effet de la force ionique.....	53
VI.3.6.Effet des matrices.....	54
VI.3.7 le point de charge zéro.....	55
VI.3.8 les fonctions de surfaces.....	56

Conclusion générale.

Références bibliographiques

Liste des tableaux

TABLEAUX	TITRES	PAGES
Tab.I-1	Principaux groupes Chromophores et Auxochromes.	14
Tab.I-2	Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite.	19
Tab.II-3	Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	24
Tab.VI-4.	Fonction acide de la surface de grain de citrouille	56

Liste des figures

FIGURES	TITRES	PAGES
Fig.I-1.	Structure chimique du colorant azoïque.	15
Fig.I-2	structure chimique de la molécule anthraquinone.	15
Fig.I-3	Structure chimique des phtalocyanines.	16
Fig.I-4	Structure chimique du colorant (C.I .Basic Green 4).	18
Fig.I-5	Structure chimique du colorant (C.I .AcidRed 27).	18
Fig.I-6.	Structure du vert de malachite (sel d'oxalate).	19
Fig.II-7	Mécanisme d'adsorption.	27
Fig.II-8.	Les isothermes d'adsorption en phase liquide.	30
Fig.II-8.	Les isothermes d'adsorption en phase liquide.	30
Fig.III-9.	structure chimique du vert de malachite.	37
Fig.III-10.	Classification des fonctions de surface	41
Fig.VI-11.	Aspect générale de la surface d'une particule des grains de citrouille (x18 et x100)	45
Fig.VI-12	Aspect générale de la surface d'une particule des grains de citrouille(x200, x400)	45
Fig.VI-13	Aspect générale de la surface d'une particule des grains de citrouille (x1000, x1500)	45
Fig.VI-15	Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes masses de sorbant ($C_0=10$ mg/L, $T^\circ=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,4$, $V=250\text{tr}/\text{min}$).	47
Fig.VI-16	Evaluation du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes masses de sorbant.	47
Fig.VI-17	Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes concentrations initiales ($T^\circ=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,4$, $m=0,7\text{g}/200\text{mL}$, $V=250\text{tr}/\text{min}$).	48
Fig.VI-18	.Evaluation du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes concentrations initiales	49
Fig.VI-18	Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différents pH initiaux ($C_0=10$ mg/L, $T^\circ=20^\circ\text{C}$, $m=0,7\text{g}/200\text{mL}$, $V=250\text{tr}/\text{min}$).	50
Fig.VI-19	Evaluation du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différents pH initiaux	50
Fig.VI-20.	Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes températures ($C_0=10$ mg/L, $m=0,7\text{g}/200\text{mL}$, $\text{pH}=5,4$, $V=250\text{tr}/\text{min}$).	51
Fig.VI-21	Evaluation du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes températures	52
Fig.VI-22	Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différents sels ($C_0=10$ mg/L, $T^\circ=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,4$, $m=0,7\text{g}/200\text{mL}$, $V=250\text{tr}/\text{min}$).	53
Fig.VI-23	Evaluation du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différents sels	53
Fig.VI-24.	Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps dans différentes matrices ($C_0=10$ mg/L, $T^\circ=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,4$, $m=0,7\text{g}/200\text{mL}$ $V=250\text{tr}/\text{min}$).	54

Introduction

générale

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières.

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante.

Dans cette optique, l'utilisation du grain de citrouille, déchet agricole, en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant vert de malachite du fait de sa toxicité et de sa très large utilisation, sur les grains de citrouilles choisis comme matériau sorbant à faible coût pour l'élimination des colorants présents dans les eaux. Cette étude est répartie en deux parties :

La première partie est une revue bibliographique consacrée à la pollution par les colorants industriels et leur classification, leurs effets sur l'environnement, aux différents procédés de traitement des effluents industriels contaminés par des colorants, à la description de l'adsorption comme étant une des méthodes de traitement et les facteurs influant sur les

cinétiques suivies. Une synthèse bibliographique de quelques travaux antérieurs sur la sorption du vert de malachite par les grains est également exposée.

Dans la deuxième partie, les principales caractéristiques des grains susceptibles d'être prises en compte lors de la sorption du vert de malachite sont déterminées. Les effets de certains paramètres opératoires sur la cinétique de sorption tels que la concentration initiale du colorant, la masse du sorbant, la température, la force ionique, le pH ainsi que les matrices naturelles, le point de charge zéro et certaines fonctions de surface sont étudiés.

Enfin, le mémoire est clôturé par une conclusion générale.

Chapitre I :

Les colorants

I. Généralités sur les colorants

I.1 Historique des colorants

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

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

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

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

I.2. Définition

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

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

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

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

Tab.I-1. Principaux groupes Chromophores et Auxochromes. [4]

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

I.3. Utilisations des colorants [3]

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

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

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

I.4. Classifications des colorants

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

I.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont

principalement les colorants azoïques, puis les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines.

I.4.1.1. Colorants azoïques

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

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. [5]

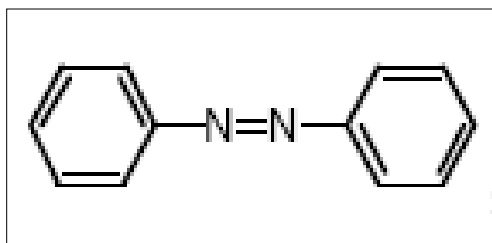


Fig.I-1. Structure chimique du colorant azoïque.

I.4.1.2. Colorants anthraquinoniques[3]

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

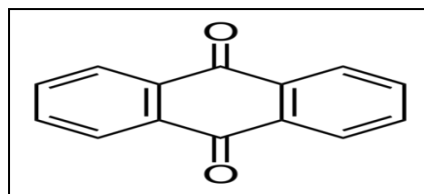


Fig.I-2. structure chimique de la molécule anthraquinone.

I.4.1.3. Colorants phtalocyanines [5]

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

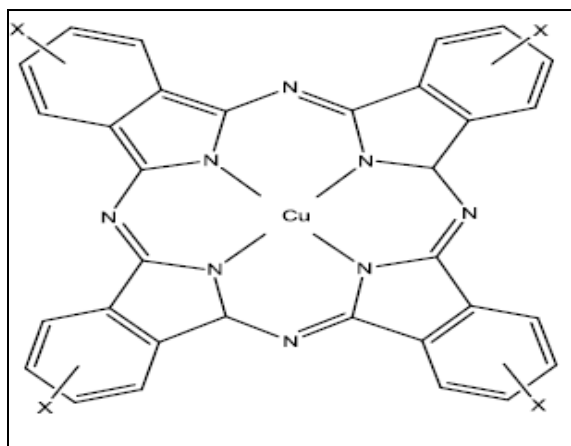


Fig.I-3. Structure chimique des phtalocyanines.

I.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

I.4.2.1. Colorants basiques ou cationiques [3]

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

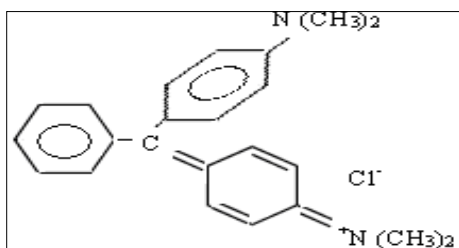


Fig.I-4.Structure chimique du colorant (C.I .Basic Green 4).

I.4.2.2. Colorants acides ou anioniques

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

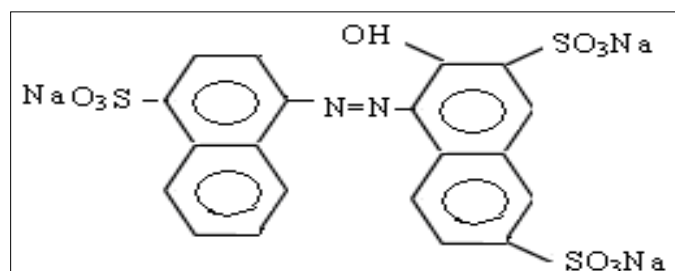


Fig.I-5.Structure chimique du colorant (C.I .AcidRed 27).

I.4.2.3 Colorants à complexe métallique

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

I.4.2.4. Colorants réactifs

Les colorants réactifs, les plus récemment découverts, permettent d'établir des liaisons covalentes entre eux et les fibres d'où la solidité des teintures réalisées. Les molécules de ces composés comportent des atomes labiles dont le départ permet la réalisation des liaisons covalentes avec les groupes appartenant aux fibres tels que les OH de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides.

I.5. Vert de malachite

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

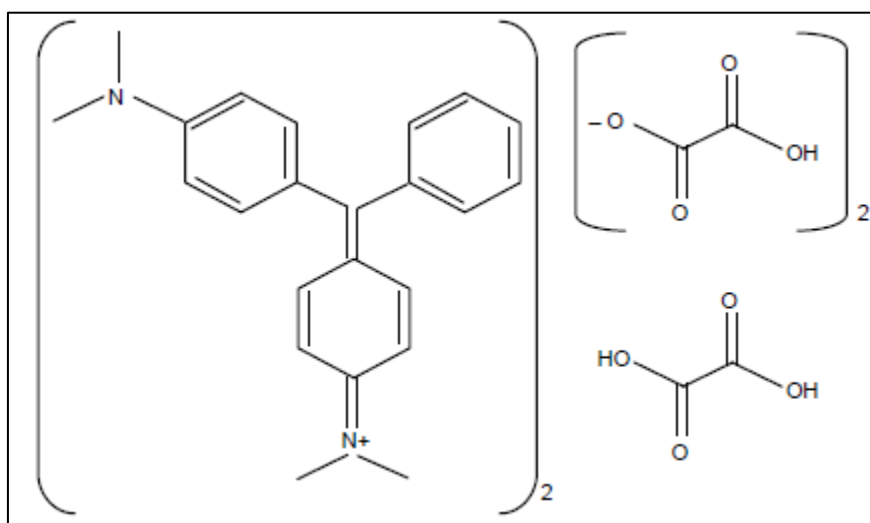


Fig.I-6.Structure du vert de malachite (sel d'oxalate).

Tab.I-2.Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite.

Formule brute		Propriétés physiques	
Nom	$C_5O_8H_{12}N_4O_8.C_2H_2O_4$	Masse molaire	929 g/mol
Numéro	[2437-29-8]	pKa	6,9
CAS		Solubilité	110 g/L H ₂ O (24 °C forme oxalate)
Apparence	cristaux verts foncés		

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

I.6.1 Les dangers évidents

- **Eutrophisation**

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

- **Sous oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation d'oxygène par les bactéries. La dégradation de 7 à 8 mg de matières organiques par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **Couleur, turbidité et odeur**

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

I.6.2.Dangers à long terme

- **Persistence**

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

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

- **Bioaccumulation**

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

- **Cancer**

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

- **Sous-produits de chloration**

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

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

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

Biologique :

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Physique :

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

Chimique :

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

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées. Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérigènes.

Chapitre II :

L'adsorption

II. Introduction

L'adsorption est une technique efficace de séparation des mélanges gazeux ou liquides dont les constituants sont différents par leur structure chimique, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés comme les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.[9]

II.1.Généralités sur l'adsorption

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.[10]

II.2.Classification des phénomènes d'adsorption [11-12]

Rappelons qu'il existe deux types d'adsorption qui se diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature.

II.2. 1. Adsorption physique (ou physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les *forces de Van der Waals*, un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

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

II.2.1.Adsorption chimique (ou chimisorption)

C'est une adsorption du type chimique, est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole.

La chimisorption se caractérise par:

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

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

Le tableau ci-dessous présente les différences entre les deux types d'adsorption,

Tab.II-3. Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol (faible)	10 à 100 Kcal/mol (élevée)
Température	Basse	Elevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Etat de surface	Formation de multicouches	Formation de monocouche

II.3.Application

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

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

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz;

- Le raffinage des produits pétroliers;
- La catalyse de contact;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;
- La décoloration des liquides;
- La chromatographie gazeuse.[13]

II.4.Adsorbants

Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores, certaines molécules ne peuvent être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur.

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées, ils ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g .

Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires).[14]

II.4.1.Caractéristiques d'un adsorbant

Beaucoup de substances chimiques de nature très différentes peuvent être utilisées comme adsorbants à condition de présenter certaines propriétés:

- **Insolubilité** : elle est pratiquement totale dans le solvant utilisé.
- **Inerte chimiquement** : avec les autres substances qu'on va adsorbées.
- **Surface spécifique** : la surface spécifique des adsorbants est leur surface par unité de masse. Elle est liée à leur granulométrie et à leur porosité. Une grande surface spécifique est en général souhaitable, elle permet d'obtenir de meilleures adsorptions. Elle dépend de la nature de l'adsorbant et de sa préparation.

L'adsorption du soluté sur l'adsorbant augmente (transfert de masse augmente), il ne faut pas trop réduire le diamètre de l'adsorbant (poudre) pour éviter les pertes par entraînement sous forme de poussières (pollution de l'atmosphère, maladie du personnel,...)

II.4.2. Critères de sélection des adsorbants

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères.

➤ **Cinétique**

La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements.

➤ **Sélectivité**

Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants.

➤ **Capacité**

Il s'agit des quantités adsorbées des constituants à éliminer.

➤ **Résistances mécanique, chimique et thermique**

Les adsorbants doivent être résistants à l'attraction, au changement de conditions opératoires et aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.

➤ **Coûts de fabrication**

Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

➤ **Régénérabilité**

Pour les procédés avec régénération, les adsorbants doivent être faciles à régénérer.[14]

II.5.Équilibres d'adsorption sur un solide

II.5.1.Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise optimale à un adsorbant dans un procédé d'adsorption.

Elle permet de mettre en évidence la spécialité des interactions physico-chimique entre le soluté et l'adsorbant et d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption.

II.5.2.Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure ci-dessous représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

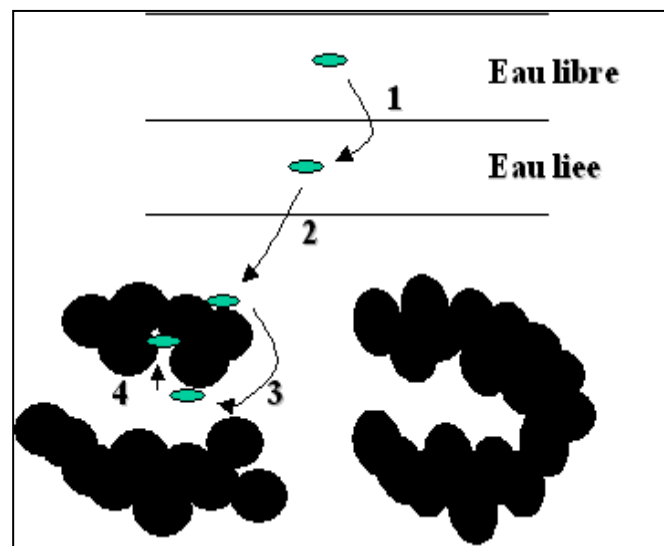


Fig.II-7.Mécanisme d'adsorption.

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

- 1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.[15]

II.5.3.Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un biosorbant définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec.[14]

L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbat, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption.

La capacité d'adsorption d'un solide dépend: [16]

- De la surface développée ou surface spécifique du matériau ;
- De la nature des liaisons adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction ;
- Du temps de contact entre le solide et les solutés.

La capacité d'adsorption augmente lorsque :

- La surface spécifique de l'adsorbant augmente ;
- Le poids moléculaire du soluté augmente ;
- Le pH diminue pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une augmentation de la solubilité des solutés.

$$Q_t = ((C_0 - C_t) / m_{\text{adsorbant}}) * V$$

Q_t : Capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g).

C_0 : Concentration initiale (mg/L) à $t = 0$.

C_t : Concentration du colorant (mg/g) à l'instant du processus d'adsorption.

$m_{\text{adsorbant}}$: masse d'adsorbant (g).

v : Volume de la solution (litre).

II.6. Isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, quand il correspond à un état d'équilibre (cas de la physisorption mais nécessairement de la chimisorption) est généralement présenté par une courbe d'isotherme d'adsorption (ou isotherme).

L'isotherme est une courbe qui représente la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant q_e (mg/g) en fonction de la concentration du soluté adsorbable en solution C_e (mg/L), à une température constante.[14]

II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

➤ Isotherme de type S

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

➤ Isotherme de type L

Langmuir normal, indique une adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles, dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

➤ Isotherme de type H

Ne commence pas par zéro mais a une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

➤ Isotherme de type C

Ligne droite croissante avec le zéro comme d'origine, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage, concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

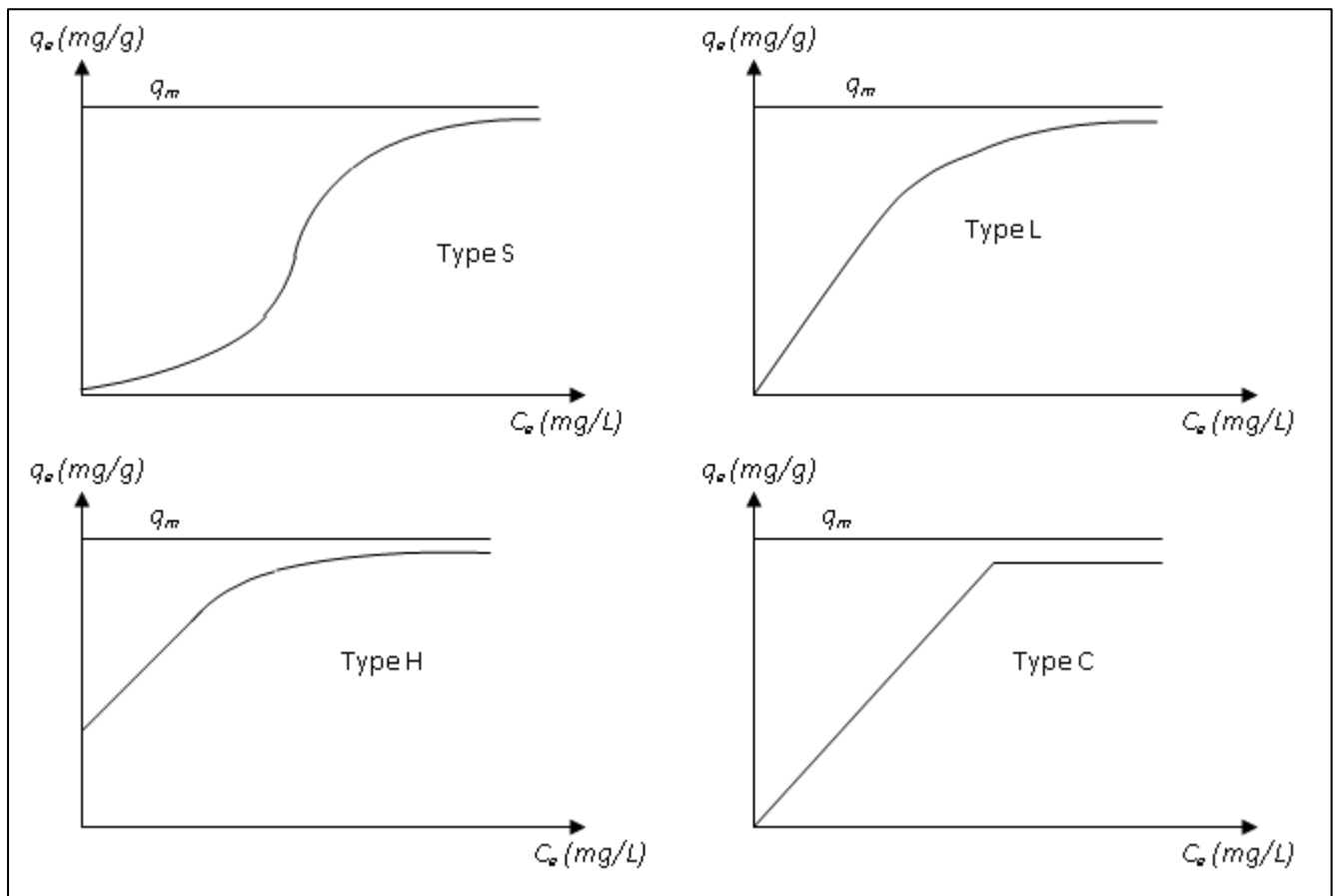


Fig.II-8. Les isothermes d'adsorption en phase liquide.

II.6.2.Modélisation des isothermes d'adsorption [17]

Un grand nombre de modèles d'isotherme d'adsorption ont été développés. Ici, nous présentons uniquement les modèles les plus courants.

II.6.2.1.Modèle de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir. L'équation de Langmuir est donnée par la relation:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b.C_e}{1+b.C_e}$$

où :

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

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

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

b : constante de Langmuir (L/mg).

Cette relation est linéarisable sous deux formes :

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

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \times \frac{1}{C_e}$$

- Selon la représentation de Weber (forme II) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} \times C_e$$

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

II.6.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est donné par la relation suivante:

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

où :

K_F : est un paramètre lié essentiellement à la capacité d'adsorption maximale ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$);

n : est un paramètre lié au coefficient dans énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation de cette équation donne l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} C_e$$

II.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption. L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger (Surface, volume, groupements fonctionnels ...). L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs.

La surface spécifique : l'efficacité d'adsorption est proportionnelle à la valeur de la surface spécifique.

La température : l'effet de la température est lié au type d'adsorption, l'efficacité d'adsorption est proportionnelle à la valeur de la température dans le cas d'une chimisorption, pour une physisorption l'adsorption est favorable à basses températures.

Nature d'adsorbat : ceci est dû à la dimension des molécules, et au poids du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne.

Le potentiel d'hydrogène pH : le pH de la solution agit sur les performances d'adsorption. L'adsorption est maximale au point isoélectrique, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée.

Résistances mécanique, chimique et thermique : les adsorbants doivent être résistants à l'attraction, au changement de condition opératoire et aux attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes

Conclusion

La pollution de l'environnement est un problème qui se pose à l'échelle mondiale, en effet, celle-ci est la conséquence de l'augmentation des rejets industriels dans la nature. Parmi ces rejets, ceux qui sont chargés en colorants, sont responsables de nuisances dans la mesure où la plupart d'entre eux sont toxiques et non biodégradables. Le traitement de ces rejets par les méthodes classiques est souvent inopérant, pour cette raison d'autres méthodes à faible coût sont employées pour leur destruction, parmi lesquelles : les procédés d'adsorption.

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Parmi les adsorbants les plus répandus, on trouve les charbons actifs et les argiles. Les grains de citrouille font l'objet de notre expérimentation afin de pouvoir montrer qu'eux aussi peuvent être très compétitifs.

Chapitre III :

Matériels et

produits

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption sur un support naturel, déchet agricole, grains de citrouille, pour l'enlèvement d'un colorant cationique, le vert de malachite, à partir de solutions aqueuses.

Les effets des conditions opératoires tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse des matériaux biosorbants, la vitesse d'agitation, le pH de la solution, la température, la force ionique, les matrices, sur la cinétique de sorption du vert de malachite sont examinés, ainsi que, le point de charge zéro et certaines fonctions de surface sont déterminées.

III.1. Matériel et produits utilisés

III.1.1. Petit matériel

Fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, thermomètre, agitateur magnétique (IKAMAG RH), pH-mètre (Adwa AD1030 PH/mV & Température mètre), balance (BOECO Germany).

III.1.2. Appareillage

a) Le spectrophotomètre

Un spectrophotomètre d'absorption UV visible (Biochrom libra S6) a été utilisé, Les différentes parties essentielles d'un spectrophotomètre sont :

- *Source lumineuse* :

La source lumineuse doit émettre des radiations sur toute l'étendue du spectre étudié.

Pour les spectrophotomètres d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet, la source lumineuse est une lampe d'hydrogène ou de deutérium qui émet des radiations continues entre 180 – 380 nm.

La lampe couvre donc la région analytique de l'ultraviolet entre 200 – 380 nm.

Pour les spectrophotomètres d'absorption visible, la source lumineuse est une lampe au tungstène, dont le spectre d'émission est continu entre 380–700 nm.

La région du spectre visible entre 380–700 nm est donc couverte.

- Fentes :

Les fentes ont pour rôle de diriger un faisceau de rayons lumineux parallèles vers la cellule contenant l'échantillon. La fente placée entre le sélecteur de longueur d'onde et la cellule a également pour rôle de réduire la largeur de la raie afin d'obtenir la meilleure résolution possible.

-Sélecteur de longueur d'onde :

Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette ou visible, le sélecteur de longueur d'onde est un réseau qui est une plaque de verre munie de stries parallèles, ayant la propriété de disperser la lumière en ses diverses composantes.

- Cuvettes :

Les cuvettes contenant les échantillons en solution doivent laisser passer la lumière dans la région étudiée.

Elles peuvent avoir différentes formes: carrées, rectangulaires ou cylindriques et leur largeur qui correspond à l'épaisseur du milieu traversé par la lumière, est variable, quoique la largeur standard soit de 1cm.

III.1.3. Produits utilisés

- Acide chloridrique (HCl)
- NaOH
- Na_2CO_3
- NaHCO_3
- Na_2SO_4
- NaCl
- Grains de citrouille (déchet agricole)
- Vert de malachite (colorant)

III.2. Méthodologie expérimentale

Dans le but de la valorisation des supports abondants, moins coûteux et efficaces pour la rétention de polluants récalcitrants, une espèce de colorants a été testée. Cette étude repose sur la proposition d'un support naturel : les grains de citrouille, Ce dernier a été utilisé dans l'adsorption d'un colorant basique : le vert de malachite. Ceci a aussi permis d'examiner la performance de ce procédé d'adsorption dans la dépollution de milieux aqueux.

III.2.1. Préparation de l'adsorbant (grains de citrouille)

Les grains de citrouille ont été lavés avec de l'eau de robinet puis avec de l'eau distillée pour enlever les impuretés résiduelles, les salissures et les parties solubles. Le processus de lavage a été répété à plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage limpide, puis les grains sont séchés dans une étuve à 50°C pendant 72-96 heures. Les grains sont broyés à l'aide d'un broyeur puis tamisés avec des tamis dont la granulométrie correspond à une taille de 0,5mm

Le matériau obtenu sera lavé une autre fois avec de l'eau distillée jusqu'à élimination des fines poussières et obtention d'une eau claire. La dernière étape de cette préparation consiste en un séchage des grains dans la même étuve utilisée précédemment et à la même température pendant la même période.

Après l'opération de séchage, les grains sont stockés jusqu'à leur utilisation.

III.2.2. Adsorption du colorant vert de malachite

a)-structure

Le vert de malachite (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 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). Outre comme colorant, Ces propriétés toxicité à large spectre ont été mises à profit pour être utilisé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes (des poissons et des œufs de poisson en pisciculture notamment).

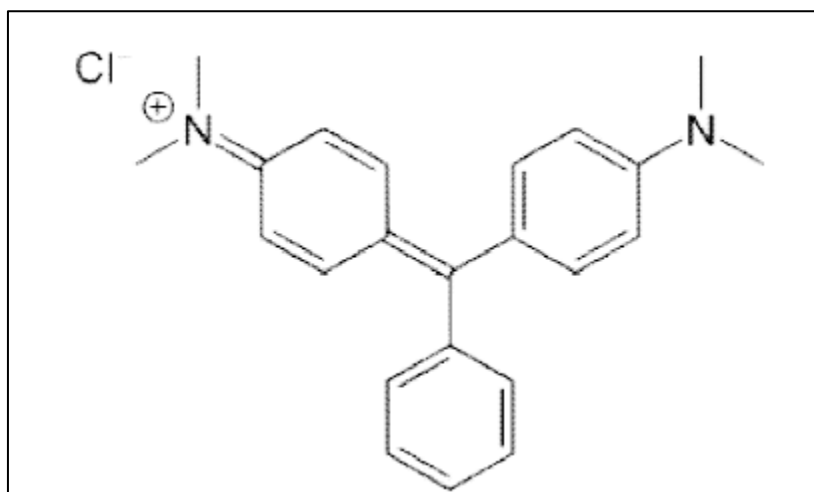


Fig.III-9.structure chimique du vert de malachite.

b)- Préparation de la solution mère du colorant « vert de malachite »

On dissout 100mg du vert de malachite dans 1000ml de l'eau distillée pour obtenir une concentration de 100mg/L, après une bonne agitation on obtient une solution homogène de couleur vert bleu foncé.

c)-Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale (λ_{max})

La longueur d'onde maximale d'adsorption (λ_{max}), a été déterminée par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de 10mg/L en colorant.

d)-vérification de la loi de Beer-Lambert

Lorsqu'un faisceau monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenu dans une cuve de face parallèle sur une largeur l (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu. Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance T : exprimée en % : $T = I / I_0 = e^{-\epsilon lc}$

Absorbance A : $A = \text{Log} (I_0 / I) = \epsilon lc$

Où:

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent de la solution.

ϵ : coefficient d'extinction molaire (L/mole.cm).

l : longueur du trajet optique (largeur de la cuve) (cm).

C : concentration de la solution à analyser.

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations, préparées à partir de la solution mère (100mg/L).

III.3.Méthodologie des expériences d'adsorption du colorant vert de malachite par les grains de citrouille

Le sorbat utilisé est un colorant basique : le vert de malachite (VM) sous forme de sel d'oxalate ; produit pur (Merck) ; de formule chimique brute $C_{52}H_{56}N_4O_{12}$ et de masse molaire 929 g/mole.

Une solution mère à 100mg/L a été préparée et les solutions filles de différentes concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère.

Le vert de malachite est dosé par spectrophotométrie d'absorption UV-visible à l'aide d'un Appareil Biochrom libra S6 une cuve en verre de 1 cm de trajet optique a été utilisée.

Nous avons réalisé le spectre d'absorption visible du colorant en solution aqueuse afin de déterminer une longueur d'onde maximale pour effectuer le dosage et suivre l'évolution de la concentration au cours de la sorption : il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle la substance présente un maximum d'absorption. La longueur d'onde utilisée pour le dosage du colorant du vert de malachite est 618 nm.

Le but du travail est de déterminer la quantité adsorbée expérimentale (mg/g) et le taux d'élimination E %

Pour calculer ces deux paramètres on fait appelle aux équations suivantes :

La quantité adsorbée : $Q = ((C_0 - C_e) / m_{\text{adsorbant}}) * v$

L'efficacité : $E \% = ((C_0 - C_e) / C_0) * 100$

III.3.1.Effet de la masse des grains de citrouille

L'effet de la variation de la masse sur la sorption du vert de malachite a été étudié en présence du biosorbant, les grains de citrouille, avec de différentes masse de (0,2g .0, 4g.0, 6g.0, 7g.et 0,8g) dans 200ml de solution avec une concentration initiale de 10mg/L sous une vitesse d'agitation de 250 tr /min pendant 4 heures à une température de 20°C.

III.3.2.Effet de la concentration initiale du colorant

Pour démontrer l'effet de la concentration du colorant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorant (10, 20, 30, 40 mg/L) sont mis en contact avec une masse de 0,7g d'adsorbant dans un volume de 200ml de solution, sous une agitation de 250 tr/min pendant 3 heures à une température de 20°C.

III.3.3.Effet du pH

Un volume de 200 ml de la solution de vert de malachite de concentration de 10mg/L est mis en contact avec 0,7g d'adsorbant (grains de citrouille), sous agitation de 250tr/min pendant 3h à une température de 20°C. On fait varier le pH des solutions de colorant (2, 4, 6, 7, 8) en tenant compte du pH initiale du colorant qui est de 4,5 on utilise l'acide chloridrique (HCl de 0,2 M), et le (NaOH de 0,1M) pour ajuster le pH.

III.3.4.Effet de la température

Afin d'examiner l'influence de la température sur l'adsorption on a utilisé une concentration initiale de 10 mg/L dans un volume de 200ml en contact avec les grains de citrouille de 0,7g sous agitation de 250 tr/min pendant 3h en variant la température de chaque solution de (10, 15, 20, 25, 30 °C).

III.3.5.Effet de la force ionique

Afin d'étudier la salinité du milieu sur la sorption du vert de malachite par les grains de citrouille, deux sels ont été utilisés, le NaCl et le Na₂SO₄ pour une concentration de 10⁻³M, dans un volume de 200ml et une concentration de 10mg/L de solution avec une masse de 0,7g d'adsorbant sous agitation de 250 tr/min pendant 3h à température de 20°C.

III.3.6.Effet des matrices

En utilisant l'eau de mer, eau de robinet, eau distillée, et l'eau minérale (Ifri) on étudie l'effet des matrices sur la sorption du vert de malachite par les grains de citrouille en présence de 0,7g d'adsorbant dans un volume de 200ml de concentration de 10mg/L de solution sous agitation de 250 tr/min pendant 3h à température de 20°C.

III.3.7 le point de charge zéro

Le point de charge zéro (PZC) est déterminé en mettant en contact 0,5g des grains de citrouille dans 10mL d'eau préalablement dégazée afin d'éliminer le CO₂ libre, le mélange est mis sous agitation pendant 48H. Le pH de la solution est mesuré et cette valeur correspond au point de charge zéro.

Suivant la procédure décrite précédemment, le pH_{PZC} est égale à 6,6 ce qui signifie que la surface des grains de citrouille est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à 6,6 , et elle est chargée négativement lorsque le pH de la solution est supérieur à 6,6.

III.3.8 les fonctions de surface

Le dosage des fonctions acides des sorbants peut être effectué selon la méthode de Boehm [19] qui repose sur la force acido-basique des fonctions de surface. L'échantillon à étudier est mis en contact avec une solution de l'une des quatre bases de force différentes : NaHCO₃, Na₂CO₃ et NaOH.

On dose alors l'excès de base en retour par une solution d'acide chlorhydrique HCL 0,1N.

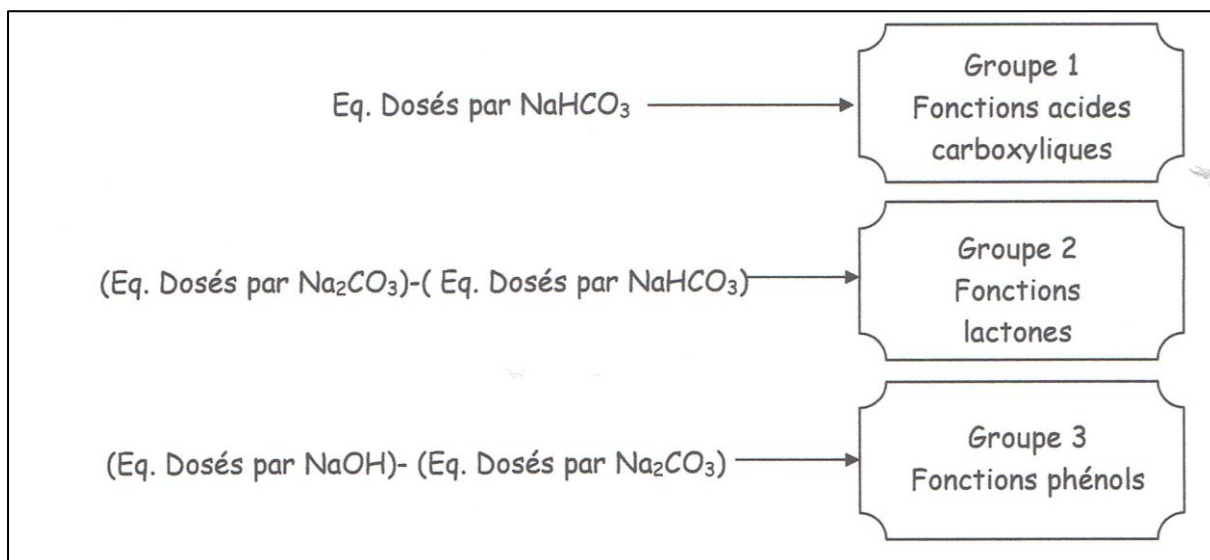


Fig.III-10.Classification des fonctions de surface.

Protocole expérimentale :

- Préparation de 100ml des quatre solutions suivantes : NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH et d'acide chlorhydrique HCL à une concentration de 0,1N.
- 1g de grain de citrouille est induit dans chaque solution.
- Les solutions sont agitées pendant 72h afin de s'assurer qu'un maximum de groupement de surface a réagi.
- Dosage des quatre solutions (le solide a été retiré au préalable), les solutions basiques sont dosées par le HCL .

Chapitre VI :

Résultats et

discussions

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 de citrouille comme matériel naturel adsorbant, 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.

VI.1.Caractérisation structurale

VI.1.1.Morphologie (Microscopie Electronique à Balayage M.E.B)

Des observations à la microscopie électronique à balayage ont été réalisées à différents agrandissements. Ces observations permettent de préciser la structure apparente des grains de citrouille.

La photographie de la figure VI-11 Grossissement 18 et 100, montre l'aspect général de la surfaces des grains de citrouille laquelle présente une rugosité assez importante.

Domaine 3 et 500 μm respectivement sur les photographies de la figure VI-12 grossissement 200, 400 et 700 respectivement, nous observons une vue plus détaillée de la surface des grains de citrouille. Celle-ci permettent de mettre en évidence l'existence de nombreuses et remarquables cavités dont les tailles sont situées dans le domaine de 100 à 300 μm .

Les photographies de la figure VI-13, grossissement 1000 et 1500 respectivement, montrent que la surface des grains de citrouilles est constituée de pores liés entre eux de façon désordonnées.

L'association de ces photos permet d'affirmer que la structure de grains de citrouille offre une importante surface poreuse favorable pour la sorption du vert de malachite.

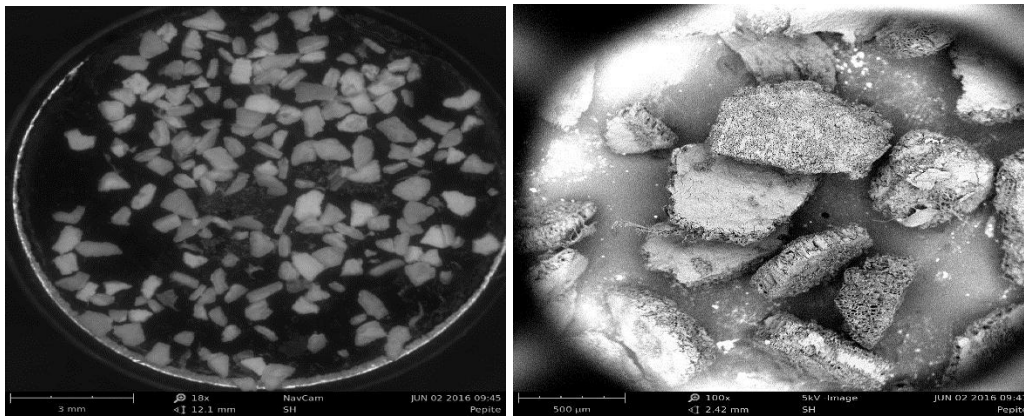


Fig.VI-11. Aspect générale de la surface d'une particule des grains de citrouille (x18 et x100)

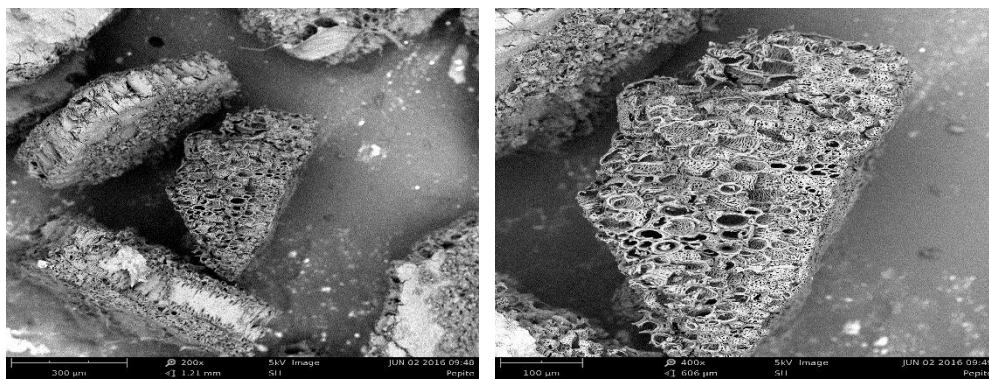


Fig.VI-12. Aspect générale de la surface d'une particule des grains de citrouille(x200, x400)

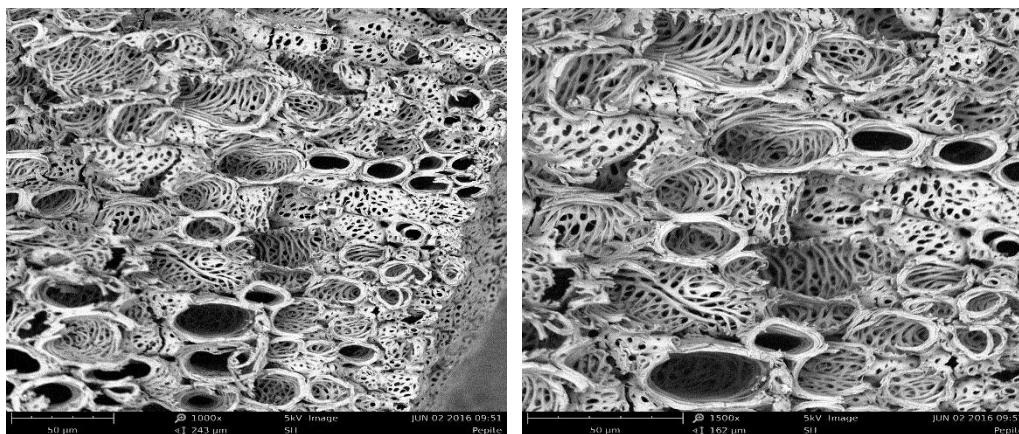


Fig.VI-13. Aspect générale de la surface d'une particule des grains de citrouille

(x1000, x1500)

VI.2.La courbe d'étalonnage

Nous avons établi une courbe d'étalonnage qui nous a permis de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est respectée.

Dans ce but, nous avons mesuré, à la longueur d'onde maximale ($\lambda=618\text{nm}$), les absorbances des échantillons de solutions du colorant de différentes concentrations préparées à partir de la solution mère (100mg/L).courbe obtenue est montrée sur la figure VI-14 .

Les résultats expérimentaux montrent que la loi de Beer-Lambert est respectée dans le domaine 0-10mg/L de concentration en colorant. La courbe d'étalonnage établie nous permet de calculer les coefficients d'extinction molaire. L'équation de Beer-Lambert s'écrit $A= \epsilon.C.l$ avec un coefficient de régression ($R^2=0,9986$). La concentration en colorant C est exprimée en mg/L.

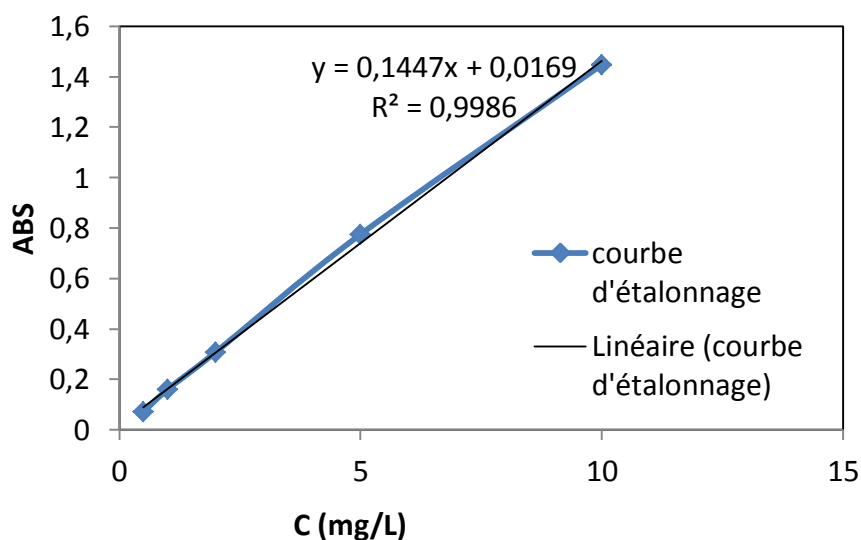


Fig.VI-14.La courbe d'étalonnage du vert de malachite à 618nm.

VI.3.Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption

VI.3.1.Effet de la masse

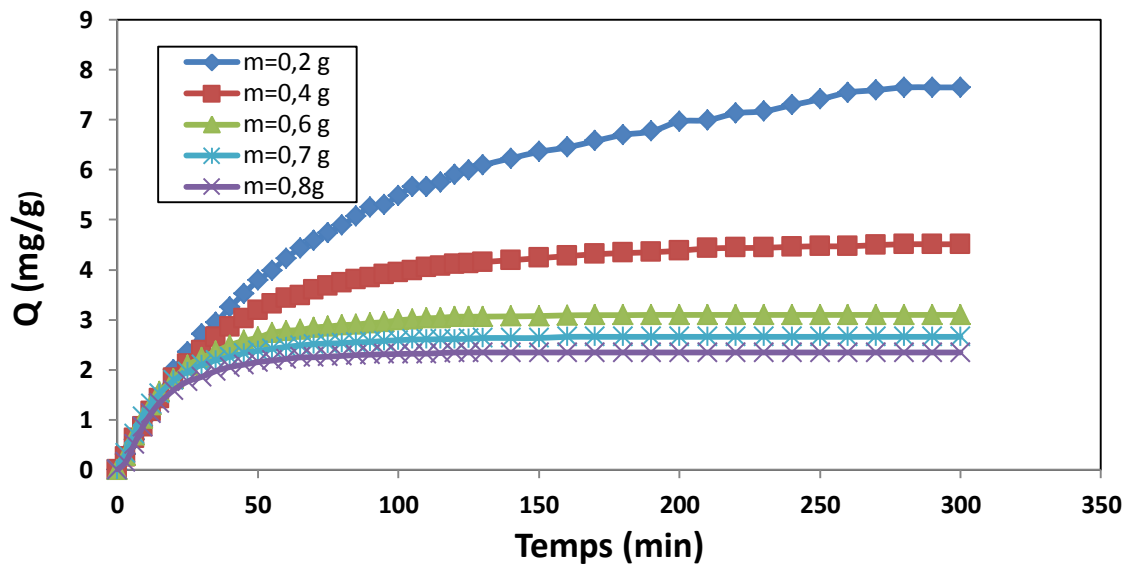


Fig.VI-15.Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes masses de sorbant ($C_0=10\text{ mg/L}$, $T^\circ=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,4$, $V=250\text{tr/min}$).

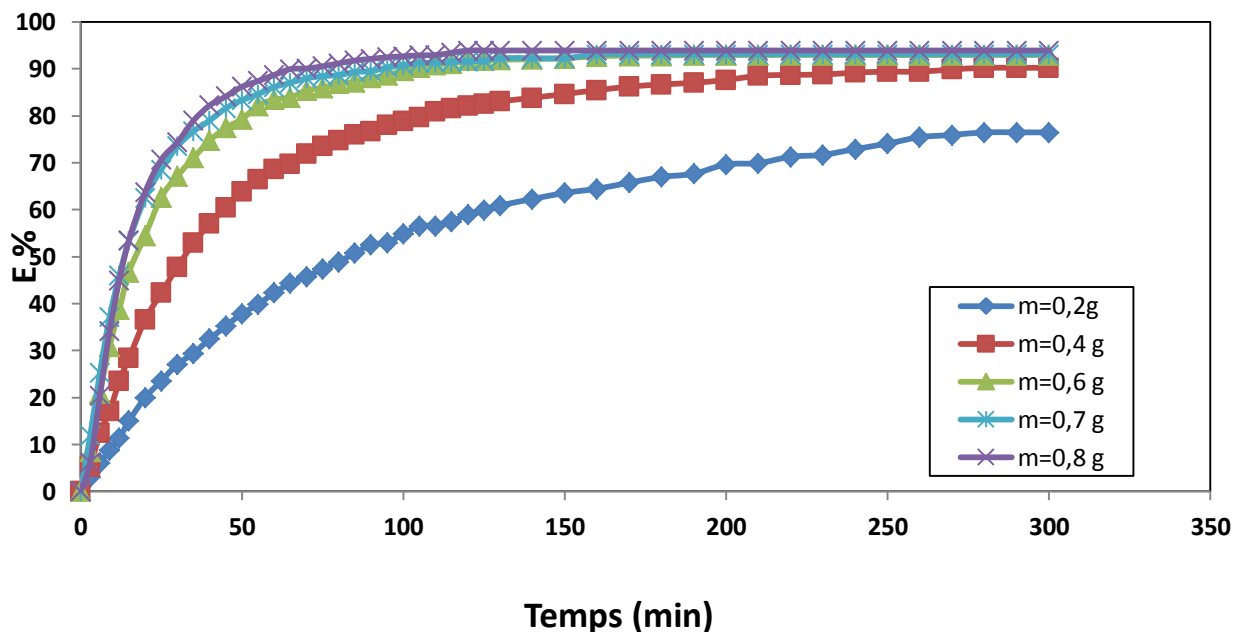


Fig.VI-16.Evaluation du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes masses de sorbant.

L'effet de la masse sur la sorption de V.M par les G.C a été étudié en variant la masse du biosorbant.

Comme nous pouvons le constater, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse du biosorbant utilisé de 0,2 à 0,8 g entraîne une diminution de la capacité de sorption de 7,64 à 2,34 mg/g respectivement et une diminution de la concentration du colorant en solution de 2,35 à 0,60 mg/L 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 d'adsorption comme il est montré dans la figure VI-16

VI.3.2. Effet de la concentration initiale du colorant

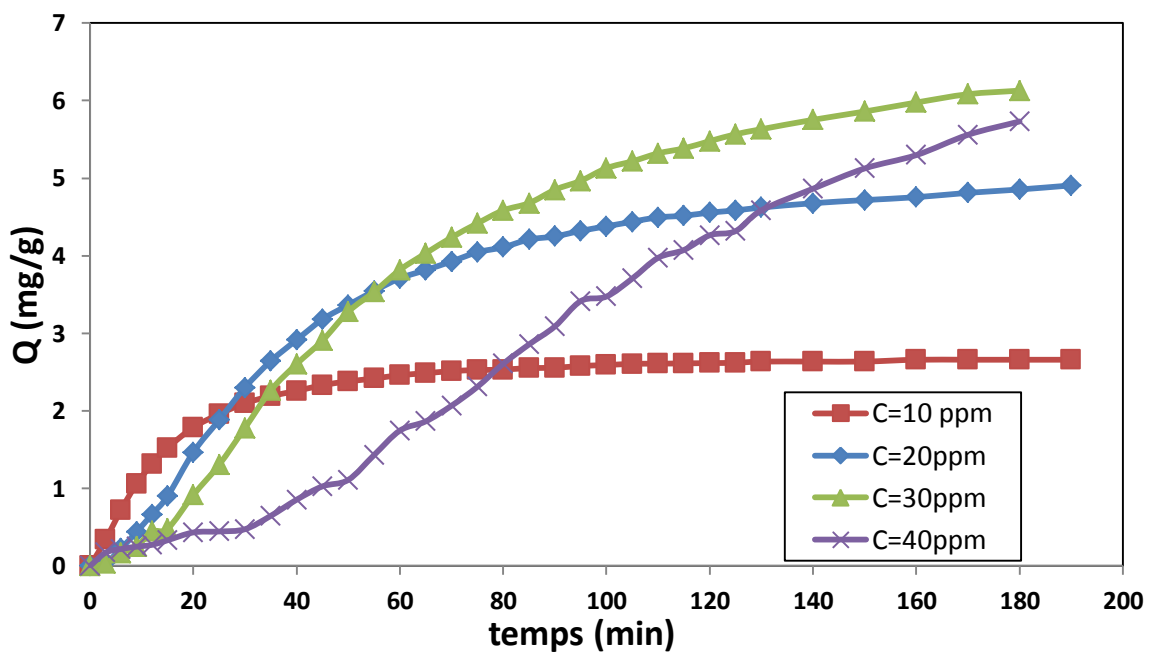


Fig.VI-17. Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes concentrations initiales ($T^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5,4$, $m=0,7\text{g}/200\text{mL}$, $V=250\text{tr}/\text{min}$).

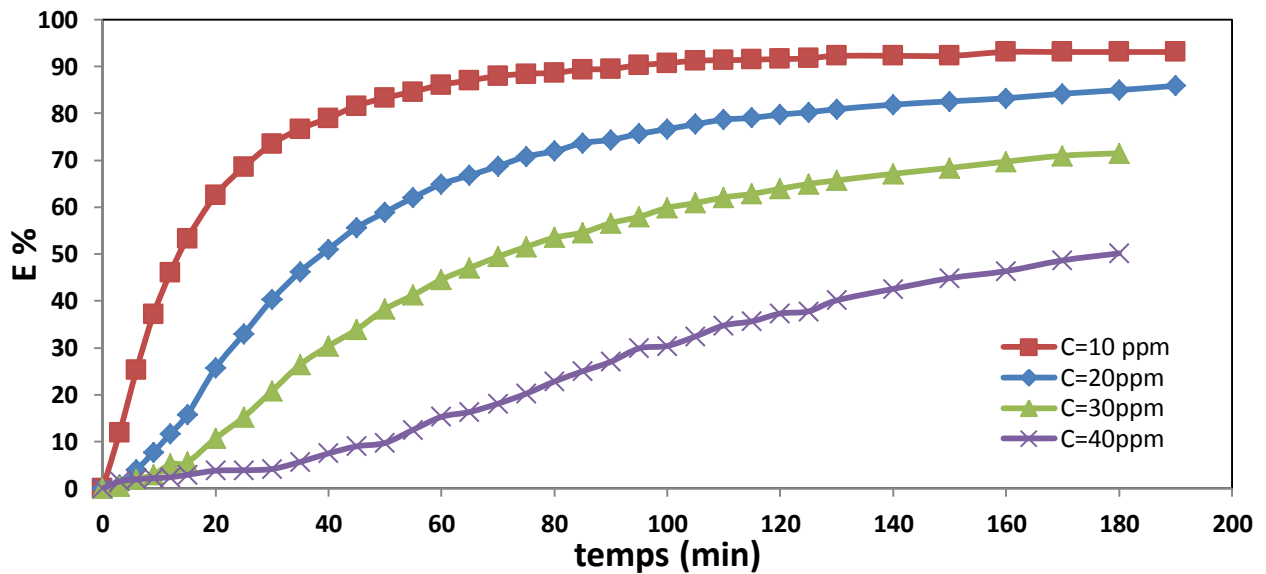


Fig.VI-18. Evaluation du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes concentrations initiales

L'effet de la concentration initiale sur la sorption de V.M par les G.C a été étudié en variant la concentration initiale des solutions colorées.

On remarque que le temps d'équilibre est indépendant de la concentration et que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la concentration.

Ce phénomène peut être expliqué par la force motrice qui augmente avec l'augmentation de la concentration.

VI.3.3.Effet du pH

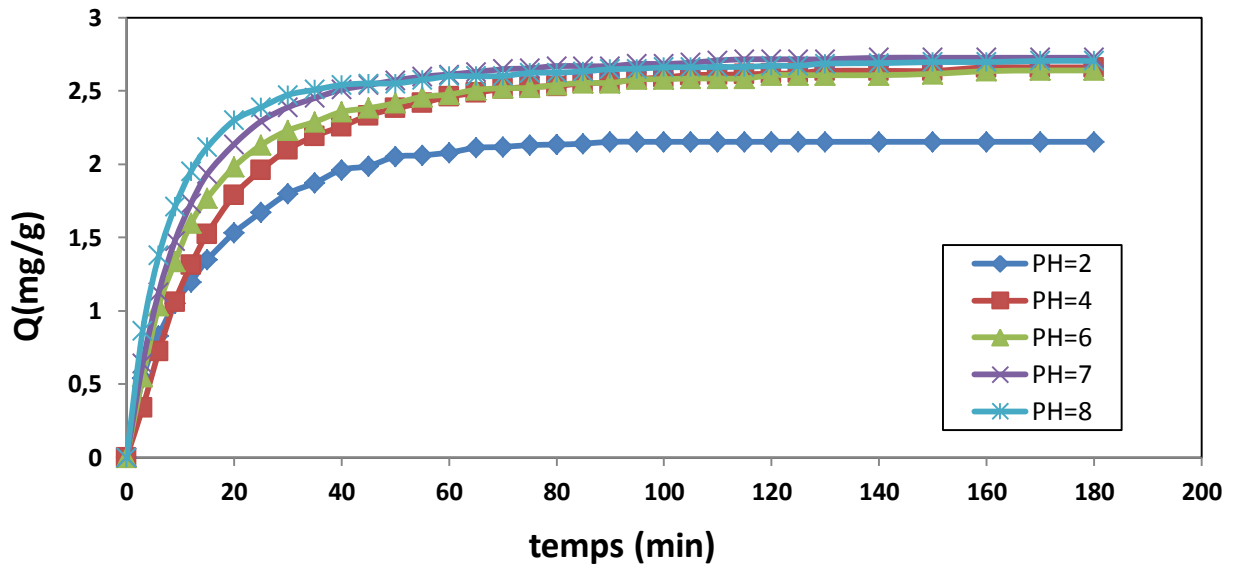


Fig.VI-18.Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différents pH initiaux ($C_0=10$ mg/L, $T^\circ=20^\circ\text{C}$, $m=0,7\text{g}/200\text{mL}$, $V=250\text{tr}/\text{min}$).

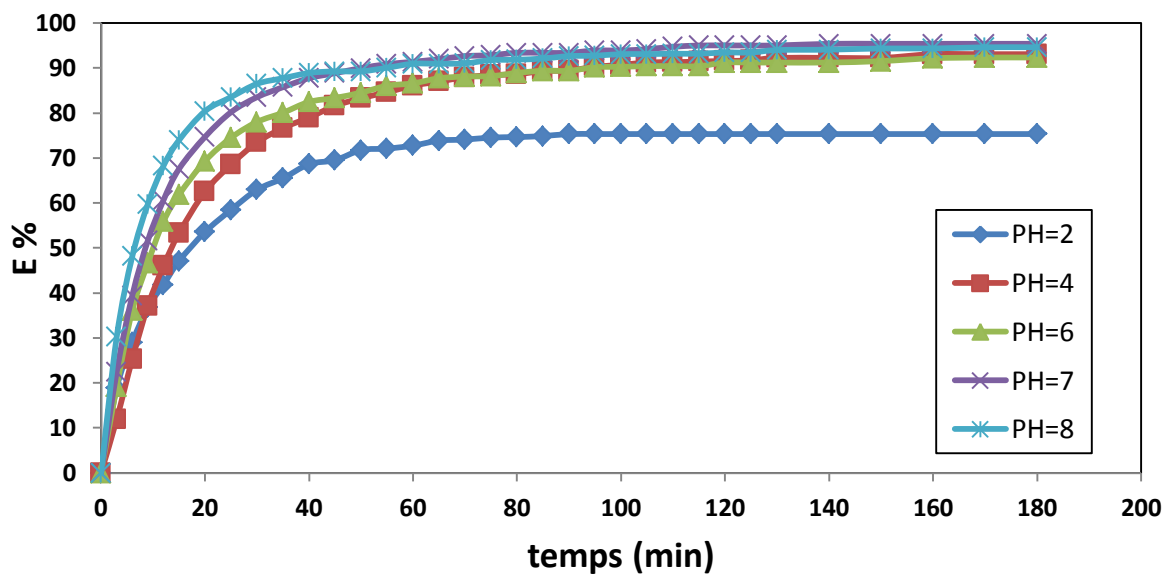


Fig.VI-19.Evaluation du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différents pH initiaux

L'effet du pH sur la sorption de V.M par les G.C a été étudié en variant les valeurs de pH des solutions colorées

Les résultats présentés sur les figures VI18- 19 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 de 2,15 à 2,70 mg/g respectivement ce qui se traduit par un pourcentage d'élimination de 75,33% à 94,63 % respectivement. Lorsque le pH augmente (milieu basique), les résultats peuvent être expliqués par la surface des grains qui sont chargées négativement (présence de OH⁻) 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.

VI.3.4.Effet de la température

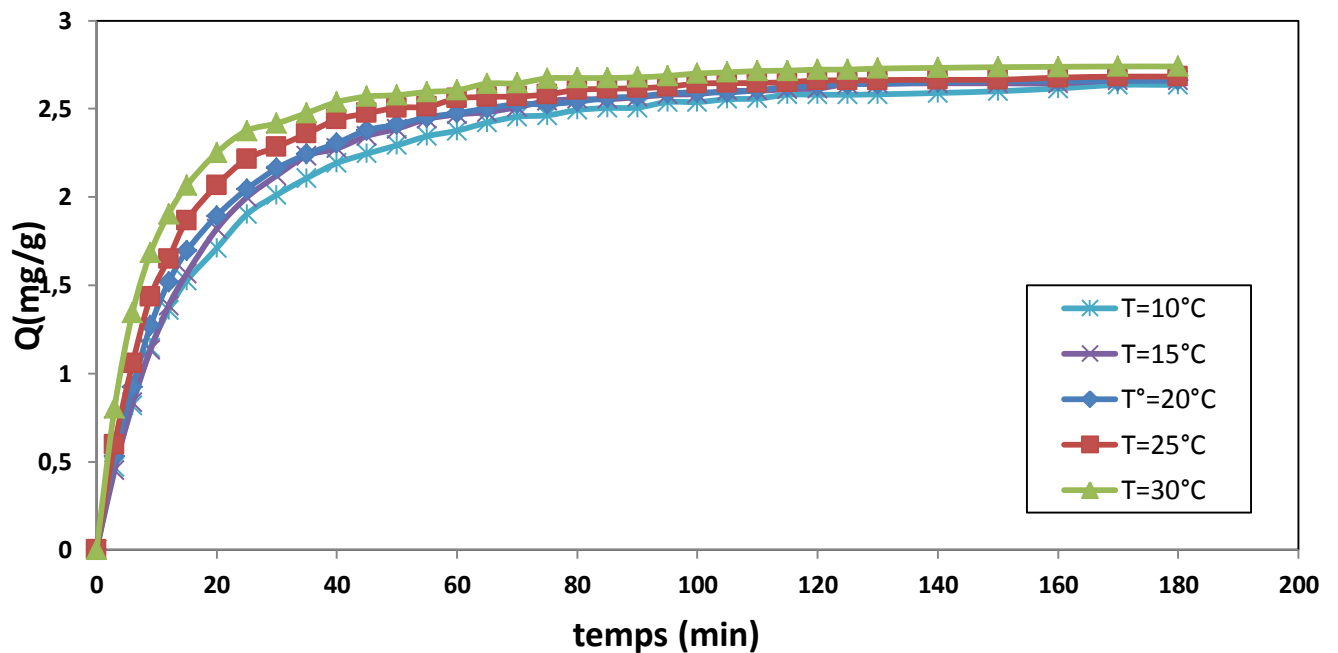


Fig.VI-20.Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différentes températures ($C_0=10$ mg/L, $m=0,7$ g/200mL, $pH=5,4$, $V=250$ tr/min).

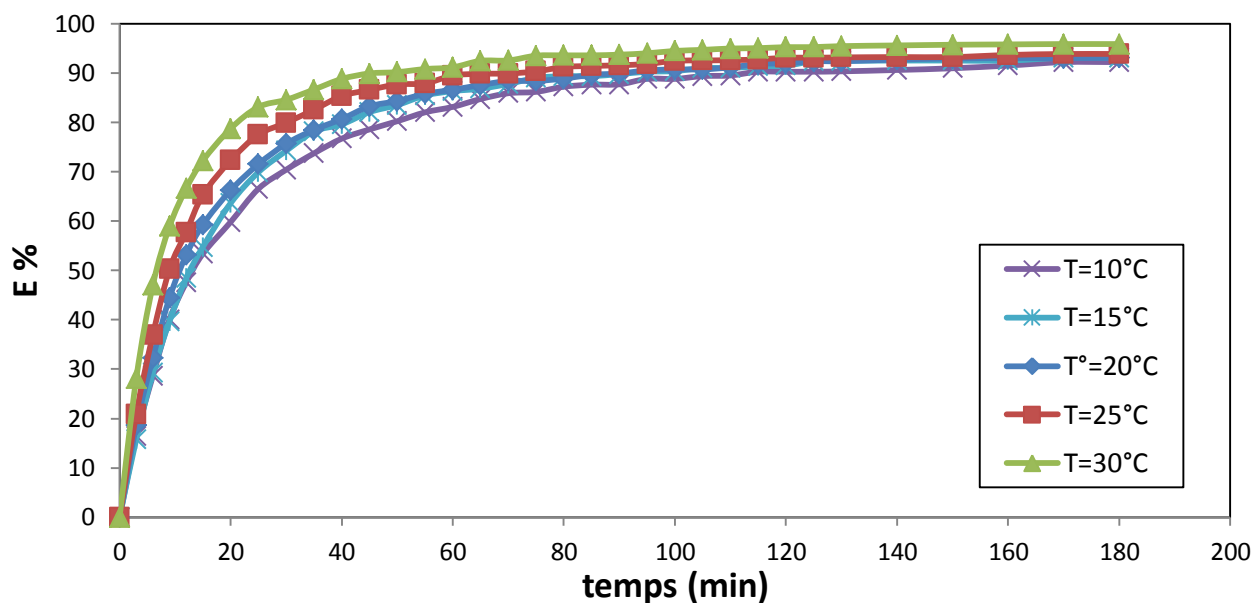


Fig.VI-21. Evaluation du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes températures

L'effet de la température sur la sorption de V.M par les G.C 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 hausse de la température. Cette augmentation reste cependant peu significative entre les températures choisies de 10 à 30°C. En effet on a une augmentation de la quantité d'adsorption de 2,63 à 2,74 mg/g ce qui correspond à un pourcentage d'élimination du colorant de 92,24% à 95,90

On peut conclure que la sorption du vert de malachite est favorisée par les hautes températures, ce qui montre globalement que le mécanisme de sorption est endothermique, le fait que la sorption du vert de malachite soit favorisée par l'augmentation de la température indique que la mobilité des molécules du colorant augmente avec l'élévation de la température et peuvent se fixer efficacement sur la surface des grains de citrouille.

VI.3.5.Effet de la force ionique

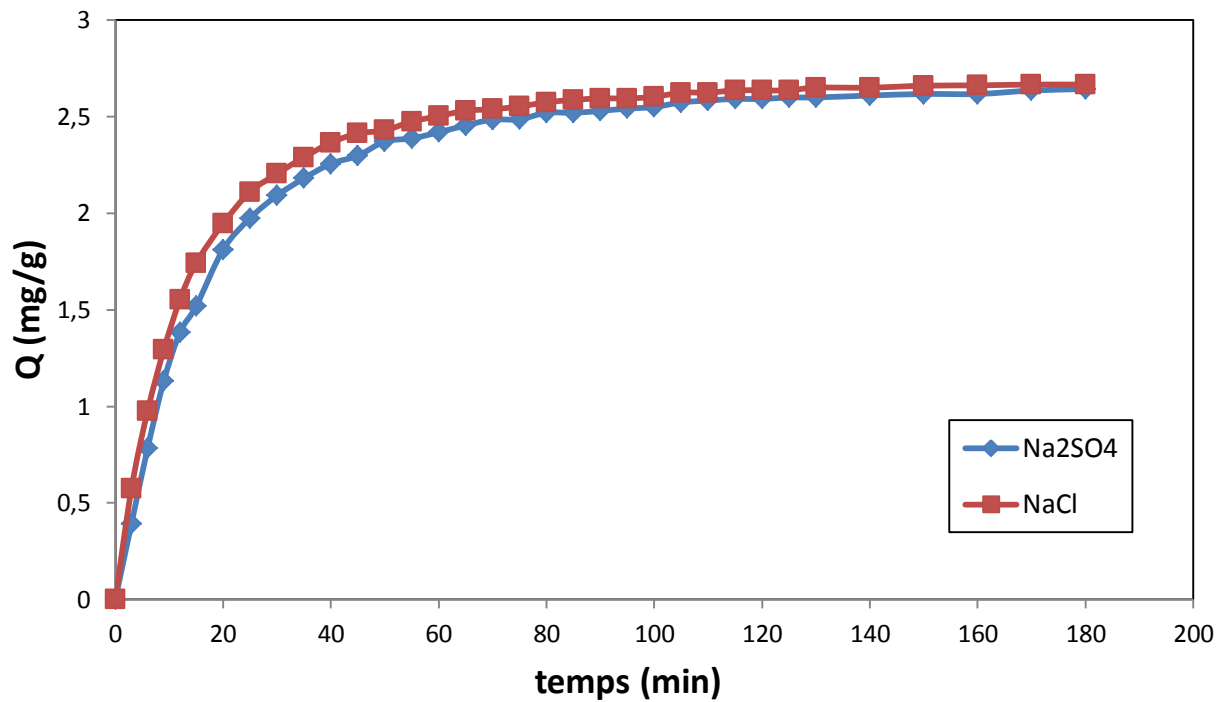


Fig.VI-22.Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps pour différents sels

($C_0=10$ mg/L, $T^\circ=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,4$, $m=0,7\text{g}/200\text{mL}$, $V=250\text{tr}/\text{min}$).

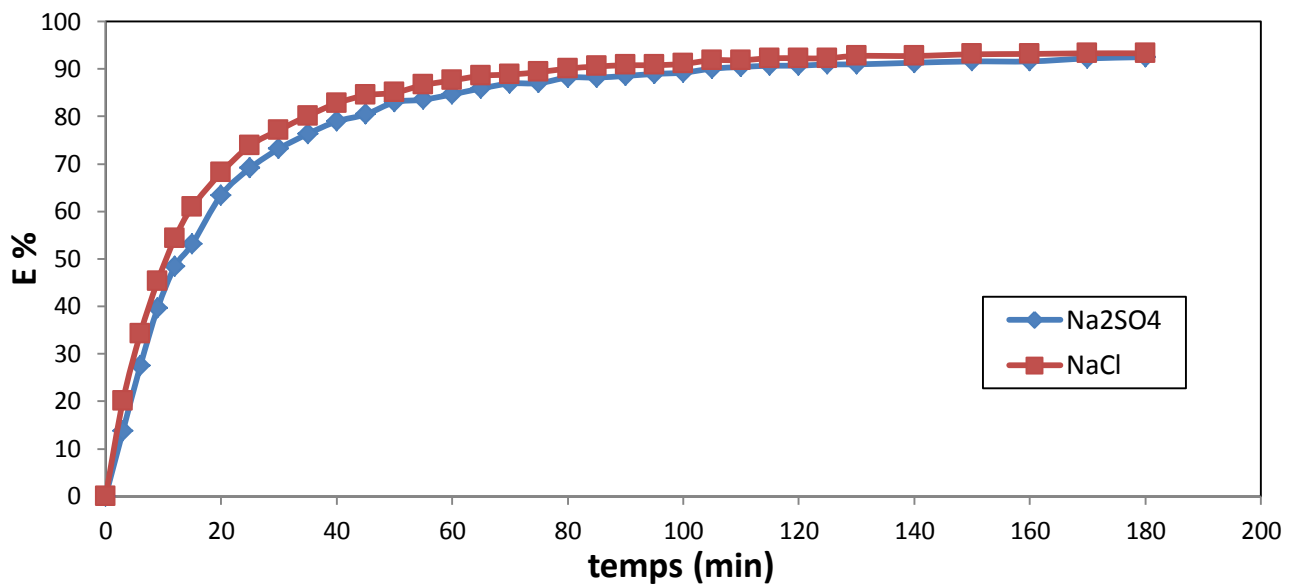


Fig.VI-23.Evaluation du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différents sels

L'effet de la force ionique sur la sorption de V.M par les G.C a été étudié en utilisant deux sels Na_2SO_4 et NaCl .

D'après les graphes on remarque qu'il n'y a pas une grande différence de sorption entre les deux sels utilisés avec une même concentration (10^{-3} M), puisque cette dernière est relativement faible par rapport à sa concentration dans de l'eau de mer, donc on conclut que les ions Na^+ se trouvent en faible quantité et n'occupent pas tous les sites actifs des grains. Par contre si on a une forte concentration des sels utilisés on aura une compétition entre les ions Na^+ et les ions du vert de malachite pour occuper les sites de sorption.

De plus, le sel forme des écrans qui bloquent les interactions électrostatiques entre le sorbant et le sorbat, ce qui engendre une réduction de la quantité sorbée avec l'augmentation de la concentration des sels

VI.3.6.Effet des matrices

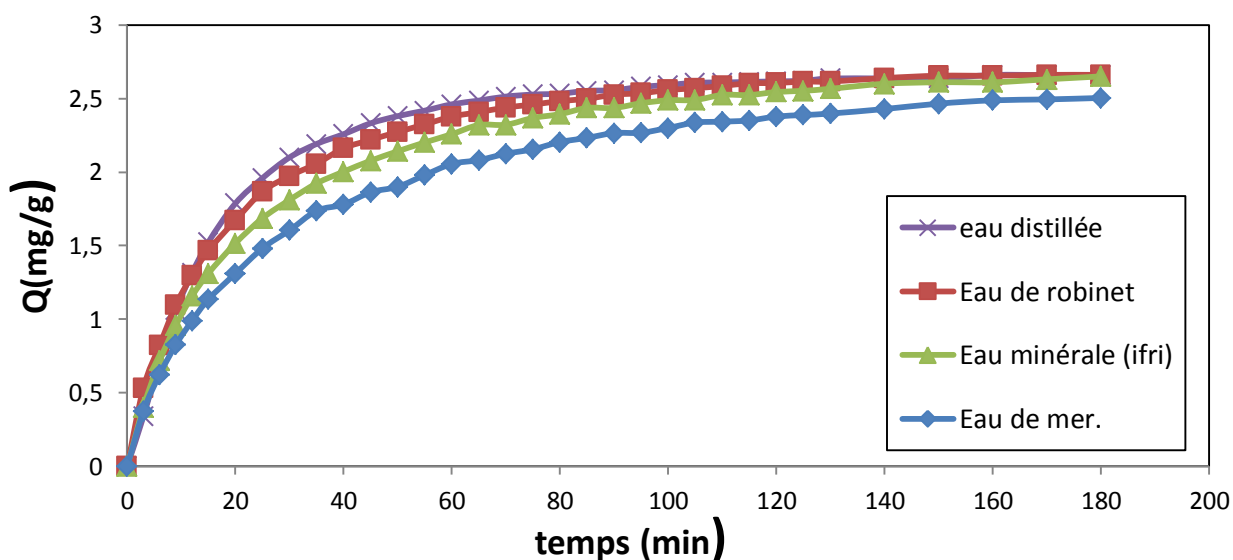


Fig. VI-24. Evolution de la quantité sorbée en fonction du temps dans différentes matrices ($C_0=10$ mg/L, $T^\circ=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,4$, $m=0,7\text{g}/200\text{mL}$ $V=250\text{tr}/\text{min}$).

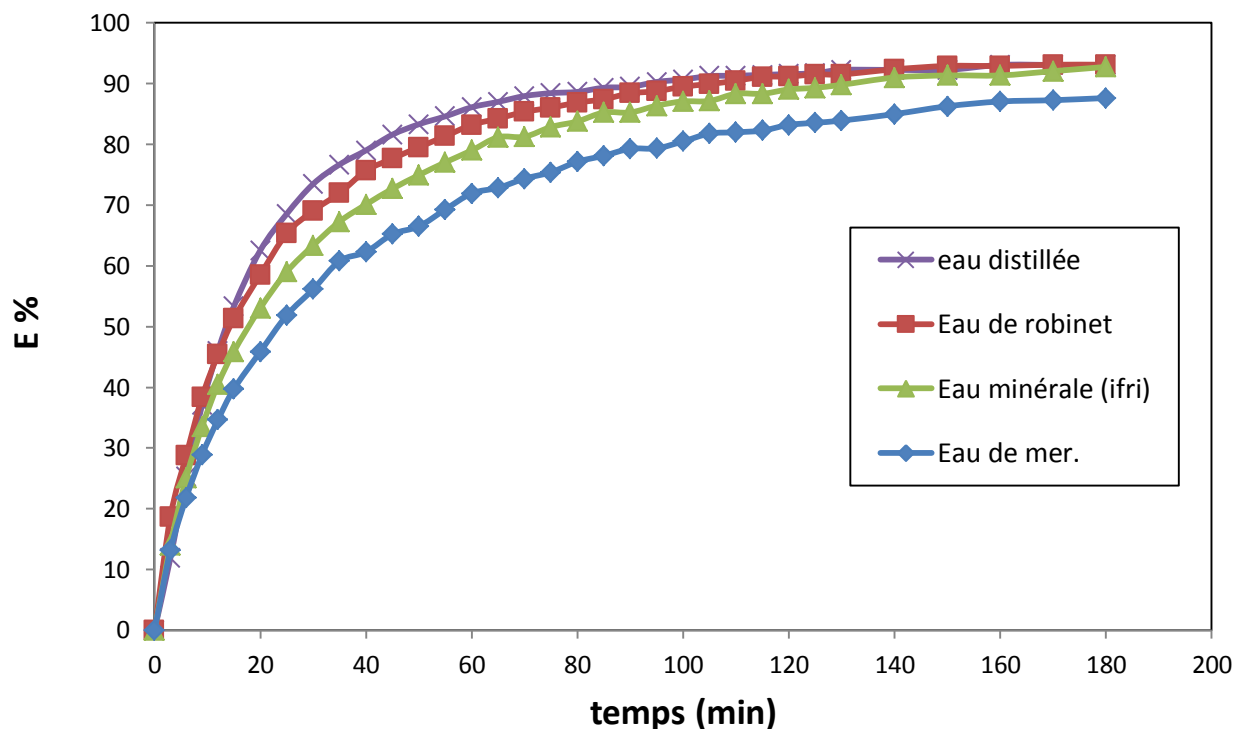


Fig.VI-25.Evaluation du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps dans différentes matrices

La sorption de V.M par les G.C a été étudiée en variant les matrices (eau distillée, robinet, minérale(Ifri) et eau de mer).

D'après les graphes présentés on remarque que la quantité sorbée dans l'eau distillée augmente par rapport aux autres milieux considérés à cause du manque de sels (une eau pure), par contre la capacité d'adsorption diminue dans l'eau de mer en raison des charges des sels portés qui occupent les sites d'adsorption.

VI.3.7 le point de charge zéro

Après avoir fait l'expérience et mesuré le pH de la solution, on a obtenu une valeur de $\text{pH}=6,6$

Ce qui signifie que la surface des grains de citrouille est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à 6,6, et elle est chargée négativement lorsque le pH de la solution est supérieur à 6,6.

VI.3.8 les fonctions de surfaces

Tab.VI-4. Fonction acide de la surface de grain de citrouille

Concentration en fonction de surface	meq/g
Carboxylique	0,024
Lactone	0,0205
phénol	0,024
Fonction de surface acide	0,0685

Les résultats des fonctions de surface des grains de citrouille montrent que les groupes carboxyliques et les groupes phénol sont prédominants parmi les fonctions acides.

Conclusion générale

Dans le but de porter une contribution à la protection de l'environnement en général, et aux traitements des eaux en particulier, nous avons orienté ce travail vers la rétention d'un colorant, le vert de malachite par les grains de citrouille.

La première partie consiste à préparer, les grains de citrouille en poudre de 0,5mm, et le vert de malachite en solution.

La deuxième partie l'accent est mis sur l'étude de l'influence de certains paramètres (la masse du biosorbant, concentration initiale du colorant, pH, température et la force ionique), le point de charge zéro et les fonctions de surface.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- L'augmentation de la masse de biosorbant entraîne une diminution de la capacité d'adsorption.
- L'augmentation de la concentration initiale de 10 à 40 mg/L entraîne une augmentation de la capacité sorbée qui est expliqué par le phénomène de la force motrice.
- L'augmentation de la température de 10 à 30°C entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 2,63 à 2,74 mg/g respectivement ce qui confirme que le processus du VM par les GC est endothermique.
- L'étude de l'influence du pH a donné comme résultat un pH optimal de 8, à température ambiante.
- Le pH_{PZC} est égale à 6,6 ce qui signifie que la surface des grains de citrouille est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à 6,6 , et elle est chargée négativement lorsque le pH de la solution est supérieur à 6,6.
- Les résultats des fonctions de surface des grains de citrouille montrent que les groupes carboxyliques et les groupes phénol sont prédominants parmi les fonctions acides.

On peut dire que les résultats de notre étude, peuvent être qualifiés d'importants notamment qu'ils mettent l'accent sur la valorisation des déchets agricoles pour la préservation de l'environnement.

Comme perspective à cette étude, nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'essai de traitement d'effluents industriels réels avec les mêmes matériaux utilisés.

Référence bibliographique

Reference bibliographique

[1] BOUASLA. C. 2012. Thèse doctorat : Minéralisation des composés organiques par divers procédés d'oxydation avancée. Université Badji-Mokhtar- Annaba.

[2] DJEMEL.A. 2013. Mémoire de Master II : Dégradation du colorant « Bleu de Méthylène» par les procédés d'oxydation avancée (Fenton, photo-Fenton et électro-Fenton). Université de Badji-Mokhtar- Annaba.

[3] PERRIN, R.,SCHARFF, J.-P, 2002, Chimie industrielle, 2 ème édition, PARIS, p 661,668 et 669..

[4] HAMMAMI.S. 2008. Thèse doctorat : Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Université Paris-Est et Tunis El Manar.

[5] LEMLEKCHI.W. 2012. Thèse de doctorat : Élimination de pollution des eaux industrielles par différentes procédés d'oxydation et de Co-précipitation. Université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou

[6] A. Peters, H.Freeman.Color chemistry. The designant synthesis of organic dyes and pigments. Elsevier, Amesterdam, 1991.

[7] .ZAWLOTZKI GUIVACRCH E. 2004. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques Thèse de doctorat, *Université de Marne-la-Vallée*, Septembre.

[8] BARKA.N.2008. Thèse doctorat : L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Université Ibn Zohr-Agadir.

[9] Technique de l'ingénieur. Trait 2génie des procédés, adsorption, aspect théorique.

[10] <http://fr.wikipedia.org/adsorption>.

[11] S.U.Khan, fundamental aspect of pollution control and environment science 5(1980), Elsevier, New York.

[12] W.J.Weber, B.M.Vanvliet, in: activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H.Suffet, M.J.Mc.Guire 1.

[13] Wang, X. Yao, Z., Wang J. Guo W. Li, G., 2008. degradation of reactive brilliant red in aqueous solution by ultrasonic cavitation. Ultrasonic sonochemistry.

[14] GUECHI El-Khamssa, 2013, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, these de doctorat, université badji mokhtar-annaba.

[15] Brossard, I., 1970. Technologie des textiles 4^{ème} Edition Dunod. Paris, p254.

[16] Nouri, L., 2007. Elimination des ions métalliques à partir de solution aqueuse par le son de blé : influence de l'irradiation ultrasonore. Mémoire de magister, université badji mokhtar-annaba.

[17] lafrance, P., Mazet, M., 1986. représentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée de l'équation de Langmuir, *wat.res*, 20, 123-129.

[18] Moreau, S., 2003. <l'adsorption et l'environnement>. ENS.

[19] Boehm H P. chemical identification of surface groups. *Advances in catalysis* 16, 179-274, 1966