

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI, TIZI OUZOU



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER
SPECIALITE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE PHYSIQUE

Présentée par : *HADID Nouara et LAMOURI Souhila*

Sujet :

**Complexe à base de Cuivre et de Carboxylate. Synthèse et
Application à la dépollution.**

Devant le jury d'examen composé de :

M^{me} ANNANE Kahina	MCA	UMMTO	Présidente
M^{me} KICHOU Noura	MCA	UMMTO	Rapporteur
M^{me} TEFERGHINIT Manel	Doctorante	USTHB	CO-Rapporteur
M^{me} HOCINE OUAHIBA	MCB	UMMTO	Examinatrice

Soutenue le 01 /10/2022

Remerciements

Nous remercions tout d'abord le **Bon Dieu**, qui nous a donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie physique de l'université de **Mouloud MAMMERY** de Tizi-Ouzou.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à **Mme N.KICHOU**, maitre de conférence A à l'Université de **Mouloud MAMMERY** de Tizi-Ouzou, d'avoir acceptée de nous encadrer durant la réalisation de cette étude. Sa générosité, son aide, sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion et finaliser ce travail.

Nous tenons à remercier également notre co-encadreur **M^{me} Manel TAFERGUENNIT doctorante à l'Université d'U.S.T.H.B D'ALGER** qui a collaboré de près à la réalisation de ce travail.

Nous sommes très reconnaissantes à **Mme ANNANE KAHINA maitre de conférences A** à l'Université de **Mouloud MAMMERY** de Tizi-Ouzou d'avoir honoré ce jury, en acceptant sa présidence.

Nous voudrions aussi remercier **Mme HOCINE OUAHIBA maitre de conférences B** à l'Université **Mouloud MAMMERY** de Tizi-Ouzou, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.

Enfin, on n'oublie jamais de remercier d'une façon particulière **Tous (famille et amis)** ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

A mes Chers et Adorables Parents qui sont à l'origine de mon être et qui ont été toujours là pour moi, que le bon Dieu les protège et me donne la force pour les satisfaire.

A mes chères Sœurs MESSAD, KAHINA, SEMINA, MALIKA et leurs enfants

A mes chers Frères Amar et Koceila

Sans oublier ma belle famille mon cher mari ma belle mère, mon beau père, mes belles sœurs et beaux frères

A mes deux grand-mère qui ne cessent pas de prier pour moi, que le bon Dieu nous les garde

A tous mes chers Amies de la faculté que j'ai omis de citer

A ma binôme Nouara

A tous ceux qui me sont chers

Souhila

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

A mes Chers et Adorables Parents qui sont à l'origine de mon être et qui ont été toujours là pour moi, que le bon Dieu les protège et me donne la force pour les satisfaire.

A mes chères Sœurs Djedjiga, Fatima et leurs enfants

A mes chers Frères Amar, Merzouk et Smail

*Sans oublier ma belle famille, mon cher mari, mes chers enfants *Daoud et Nada*, ma belle sœur et mes beaux frères*

A tous mes chers amis de la faculté que j'ai omis de citer

A ma binôme Souhila

A tous ceux qui me sont chers

Nouara

Liste des tableaux

N^o	TITRES	PAGES
1	Principales vibrations de sorbate de potassium	20
2	Protocole de synthèse du complexe cuivre-sorbate de potassium par précipitation	23
3	Principales vibrations de sorbate de potassium.	24
4	Résultats des tests physico- chimiques de complexe C1	26
5	Données IR caractéristiques de complexe C1	27
6	Données d'étalonnage du violet de méthyl MV et bleu de méthyl MB	31
7	Paramètres de cinétique du modèle pseudo second ordre appliqué pour l'adsorption du VM et BM par C1	34
8	Paramètres de cinétique du modèle de diffusion intra-particulaire appliqué pour l'adsorption du VM et BM par C1	35
9	Les paramètres calculés au moyen du modèle de Freundlich pour l'adsorption.	41

Liste des figures

FIGURES	TITRE	PAGES
1	Forme oxydante et réductrice du BM	6
2	Les trois structures du méthyle violet	7
3	Espèces ioniques de l'orange de méthyle et dans les milieux acides et basiques	8
4	Structure du rouge congo	9
5	Types d'adsorption	12
6	Différentes étapes du transfert d'un adsorbant d'une phase liquide vers une phase solide	12
7	Structure d'Infra Rouge du sorbate de potassium.	24
8	Spectres UV-Visible du sorbate de potassium dans le méthanol.	25
9	Mode de coordination métal-carboxylate.	26
10	Spectre IR du complexe C1	27
11	Spectre UV de complexe	28
12	Structure proposé pour le complexe	28
13	Spectres UV-Visible correspondants aux images photographiées précédemment; a, b, c et d représentent les spectres lors de l'utilisation du complexe C1 comme adsorbant pour les colorants OM, VM, RC et BM respectivement.	30
14	Courbe d'étalonnage du bleu de méthyl (BM) et violet de méthyl (VM).	31
15	Effet du temps de contact sur le taux et la capacité d'adsorption du BM en présence du complexe C1.	32
16	Effet du temps de contact sur le taux et la capacité d'adsorption du VM en présence du complexe C1.	32
17	Modèle cinétique du pseudo premier ordre appliqué à l'adsorption du BM par C1.	33

18	Modèle cinétique du pseudo second ordre appliqué à l'adsorption du BM par C1.	33
19	Modèle cinétique du pseudo premier ordre appliqué à l'adsorption du VM par C1.	33
20	Modèle cinétique du pseudo second ordre appliqué à l'adsorption du VM par C1.	33
21	Modèle diffusion intra-particulaire appliqué à l'adsorption du BM par C1	34
22	Modèle diffusion intra-particulaire appliqué à l'adsorption du VM par C1.	34
23	Effet de la quantité du complexe C1 sur le taux d'adsorption et la capacité d'adsorption du BM.	36
24	Effet de la quantité du complexe C1 sur le taux d'adsorption et la capacité d'adsorption du VM.	36
25	Effet de la concentration initiale sur le taux et la capacité d'adsorption du BM par le complexe C1	37
26	Effet de la concentration initiale sur le taux et la capacité d'adsorption du VM par le complexe C1	37
27	Effet du pH sur le taux d'adsorption et la capacité d'adsorption du BM par le complexe C1	38
28	Effet du pH sur le taux d'adsorption et la capacité d'adsorption du VM par le complexe C1.	38
29	Isotherme de Langmuir adapté à l'adsorption du VM par C1	39
30	Isotherme de Langmuir adapté à l'adsorption du BM par C1	39
31	Isotherme de Freundlich adapté à l'adsorption du VM par C1	40
32	Isotherme de Freundlich adapté à l'adsorption du BM par C1.	40

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Généralités

I. Aperçu sur les colorants	
I.1. Définition d'un colorant	4
I.2. Classification des colorants	4
I.3. Choix du colorant étudier	5
I.4. Les méthodes de traitement des eaux vis-vis des colorants	9
II. L'adsorption.....	10
1. Définition du phénomène d'adsorption	10
2. Types d'adsorption.....	11
3. Cinétiques d'adsorption	12
4. Modélisation du processus d'adsorption	14
4.1. Modèles d'une isotherme d'adsorption	14
4.2. Analyse statistique de la fonction d'erreur des modèles isothermes	16
5. Effet des conditions Initiales sur l'adsorption.....	16
6. Facteur influençant sur l'adsorption.....	17
7. Utilisation des complexes de coordination comme adsorbants.....	18

CHAPITRE II : Synthèse et Caractérisation des complexes

1. Synthèse de complexe C1.....	23
2. Caractérisation de sorbate de potassium	23

2.1- Etude par spectroscopie IR.....	23
2.2. Étude par spectrophotométrie UV-visible du sorbate de potassium	25
3. Caractérisation de Complexe.....	25
3.1. Étude par spectrophotométrie IR de complexe	26
3.1.1. Mode de coordination Métal-carboxylate	26
3.1.2. Spectres IR de complexe	27
3.2. Spectrophotométrie UV-visible de complexeC1.....	27
3.3Structure proposée du complexe	28

CHAPITRE III : *Application a l'adsorption des colorants industriels*

1. Test d'adsorption en présence des colorants cationiques et anioniques.....	29
2. Étude de l'adsorption des colorants cationique par le complexe C1	30
2.1 Courbe d'étalonnage	30
2.2 Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par le complexe C1.....	31
2.2.1Modélisation des données cinétiques de l'adsorption des colorants par C1	33
2.3. Effet des conditions Initiales sur l'adsorption des colorants cationiques	36
2.3.1. Effet de la masse du complexe sur l'adsorption	36
2.3.2. Effet de la masse du complexe C1 sur l'adsorption.....	36
2.3.3. Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption par C1	37
2.3.4. Effet du pH sur l'adsorption des colorants cationiques	38
2. 4. Isothermes d'adsorption des colorants cationiques	38
2.4.1. Modèle de Langmuir	39
4.2 Modèle de Freundlich.....	40
Conclusion	42

Références bibliographiques

Introduction générale

L'une des causes de la crise de l'eau, qui se développe lentement dans le monde entier, est la présence de divers contaminants. À la suite du développement de la civilisation humaine, la pollution causée par le rejet et/ou l'utilisation d'une large gamme de produits chimiques a atteint des proportions importantes. Les contaminants dans l'eau douce peuvent être, les effluents de l'industrie textile, pharmaceutique, alimentaire, du cuir, de la peinture et du vernissage, et de plus les effluents non traités ou partiellement traités dans les stations d'épuration. Selon la littérature, cinq grandes industries sont connues pour être responsables de la présence d'effluents de teinture dans l'environnement : le textile industrie (54%), industrie de la teinture (21%), industrie du papier et de la pâte à papier (10%), tannerie et l'industrie de la peinture (8 %) et enfin l'industrie de la fabrication de colorants (7 %)[1].

Après le processus de teinture des textiles, les eaux usées concentrées en colorant qui en résultent sont souvent rejetées dans la nature sans aucun traitement. De ce fait, le mécanisme de transfert d'oxygène et le processus d'autoépuration des masses d'eau environnementales peuvent être dérangés par ce phénomène [1]. Les eaux usées de l'industrie de la peinture sont un effluent difficile à traiter, non seulement en raison de sa forte demande biologique et chimique en oxygène, teneur en solides en suspension et autres substances dangereuses, mais aussi en raison des dommages esthétiques qu'il cause à l'apparence visuelle [1]. Ces substances sont souvent d'origine synthétique et ont une structure moléculaire aromatique complexe, ce qui augmente leur stabilité chimique et microbiologique, d'où leur élimination difficile de l'eau. La présence de colorants dans les eaux naturelles n'a pas retenu beaucoup d'attention au cours des 30 dernières années, et n'est entré que récemment dans la législation environnementale. Conformément à cette loi, les industries utilisatrices de teinture doivent s'assurer que les eaux usées rejetées par leurs usines respectent les « International Dye Industry Normes » de qualité des rejets d'eaux usées qui ont été adoptées du programme Zéro rejet de produits chimiques dangereux (ZDHC)[1].

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des contaminants à partir des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Comparée à de nombreuses techniques précédemment rapportées pour l'élimination des colorants des eaux usées, l'adsorption se distingue comme une technologie hautement compétente en raison de ces techniques simples, faciles, rentables, efficaces et respectueuses à l'environnement[1]. Le charbon actif et les zéolites sont les adsorbants les plus communément employés, mais ils restent très onéreux. Cela limite leur utilisation dans les pays en voie de développement[2]. Les recherches se sont alors orientées vers des

procédés de traitement faisant appel à des matériaux moins coûteux, plus efficace et sélectif dans l'adsorption des colorants, et d'une importance significative d'un point de vue environnemental[2]. Dans ce contexte, les matériaux hybrides inorganiques-organiques, telles les structures métallo-organiques, sont d'excellents candidats[3], grâce à leurs structures adaptées et accordables au piégeage de nombreux cations et d'anions dans leurs réseaux, et à la variabilité facile de leurs compositions chimiques, obtenues via différentes méthodes de synthèse, les composés métallo-organique ont suscité un grand intérêt et ont trouvé des applications potentielles dans de nombreux domaines, notamment le stockage et la séparation des gaz, la catalyse, l'administration de médicaments, la détection et l'adsorption des polluants[3].

Au cours de la dernière décennie, l'efficacité des composés métallo-organiques pour l'adsorption de colorants organiques dans les systèmes liquides a été reconnue. Comme indiqué dans la littérature, avec une vaste sélection de ligands et des centres métalliques tels que : Co(II), Cu(II), Zr(IV), Zn(II), Mo(VI), Fe(III), Al(III), Cd(II)[2], ainsi que des centres métalliques de lanthanides[2,3], des composés métallo-organiques ont été construits et ont été étudiés comme adsorbants, il s'est avéré qu'uniquement certains d'entre eux peuvent être utilisés[2,3].

Le présent travail a pour objectif d'évaluer les propriétés adsorbantes d'un complexe métallo-organique à base de Cuivre (II) et d'un ligand carboxylique (sorbate du potassium), vis-à-vis d'une gamme de colorants industriels tels que le Bleu de méthylène, Violet de méthyle, Orange de méthyle (OM) et le Rouge de Congo.

A partir de ce modeste travail, le pouvoir adsorbant de ce matériau pour une application directe à l'élimination des colorants industriels sera optimisé et amélioré.

En plus d'une introduction et une conclusion, ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques, les techniques de dépollution adaptées aux effluents chargés de ces colorants, la technique d'adsorption et ses modèles, l'utilisation des complexes métallo-organiques comme adsorbants et les techniques de caractérisation employées dans ce travail.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse du complexe métallique et à sa caractérisation par la spectroscopie IR, spectrophotométrie UV-visible.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés à l'adsorption des colorants industriels par le complexe métallique synthétisé. Ensuite, l'étude de l'adsorption des colorants sélectionnés a été effectuée en variant plusieurs paramètres afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption, suivi d'une modélisation de la cinétique et des équilibres d'adsorption qui contribue à la compréhension du comportement des colorants polluants à l'interface adsorbant / solution polluante.

Chapitre I

Généralités

Un colorant est une espèce chimique solide qui se dissout dans le milieu où elle est introduite (forme un mélange homogène) et modifie sa couleur. Ils sont présents par exemple dans les encres, les aliments (en tant qu'additifs alimentaires) et les matières plastiques. Ils ne doivent pas être confondus avec les pigments. Ces derniers modifient aussi la couleur des substances auxquelles ils sont mélangés mais ils ne s'y dissolvent pas, contrairement aux colorants [4].

I. Aperçu sur les colorants :

I.1. Définition d'un colorant

Selon la convention internationalement acceptée de la base de données *Color Index International*, les colorants sont définis comme des substances intensément colorées qui confèrent une couleur à un substrat par absorption sélective de la lumière[5]. Ces derniers sont listés en fonction de noms et de numéros génériques. Pour chaque nom de colorant, *Colour Index International* liste les fabricants, la forme physique, les utilisations principales, avec des commentaires et des fascicules de mises à jour sont publiés régulièrement.

I.2. Classification des colorants :

Comme la quantité et la variété des colorants ont augmenté au cours de l'histoire, il est devenu indispensable de les classer. Il existe plusieurs classifications différentes, en fonction de leur structure, source, couleur, solubilité et méthodes d'application. Fondamentalement, la classification la plus courante est basée sur leur structure chimique et leur application[6].

Cette classification combine le groupement par nature ionique (charge des particules lors de la dissolution en milieu aqueux) à l'application. En conséquence, on peut parler de colorants non ioniques et ioniques ; ces derniers étant cationiques et anioniques dans la nature. Ils sont classés selon la méthode d'application comme réactifs, directs (colorants anioniques), basique (colorants cationiques) ou dispersés et cuve (colorants non ioniques).

a. Colorants anioniques :

- **Colorants réactifs**

Les colorants réactifs contiennent des groupes réactifs tels que la vinylsulfone, la chlorotriazine, la trichloropyrimidine et la difluorochloropyrimidine, qui se lie de manière covalente avec la fibre pendant le processus de teinture. En revanche, leur tendance à passer par les systèmes de traitement rend leur élimination très difficile [7].

- **Colorants directs**

Les colorants directs sont encore les plus largement appliqués dans les processus de teinture et d'impression de l'industrie textile. Étant donné que ces colorants ne nécessitent

aucun type de fixation, ils sont appelés colorants directs.

Les colorants directs sont connus pour être faciles à utiliser, avec une large gamme de couleurs et de nuances, mais ont une faible résistance au lavage; c'est ce qui les chasse du marché par rapport aux réactifs[8].

- **Colorants Acides**

Les colorants acides, comme leur nom l'indique, contiennent une ou plusieurs fonctions acides (SO_3H et COOH) dans leurs molécules[9]. Ils ont une excellente stabilité chimique et photochimique, c'est pourquoi leurs effluents industriels ont une composition complexe et une faible biodégradabilité. Cela les rend difficiles à éliminer par des moyens conventionnels[9].

b. Colorants Cationiques :

Les colorants basiques appartiennent au groupe des colorants cationiques car ils forment un colorant cationique coloré, sel en solution aqueuse. Plus tard, ces sels cationiques réagissent avec la surface anionique du substrat (acrylique, papier et nylon). Les cations résultants sont électrostatiquement attirés par les substrats chargés négativement[10].

c. Colorants non ioniques

- **Colorants Dispersés :**

Les colorants dispersés sont des colorants insolubles dans l'eau ; leur structure est petite et non ionique avec des groupes fonctionnels polaires attachés, tels que $-\text{NO}_2$ et $-\text{CN}$. Ils sont appliqués aux hydrophobes fibres à partir d'une dispersion aqueuse. Ils sont principalement utilisés pour la teinture des polyesters car ils peuvent interagir avec les chaînes polyester en formant des particules dispersées[11].

- **Colorants de cuve :**

Les colorants de cuve sont les principales sources de pollution dans les eaux usées du textile et autres effluents industriels, ils sont largement utilisés dans la teinture des tissus de coton cellulosique. Ce type de colorants sont insolubles dans l'eau. Leur principale application est la fibre cellulosique, notamment la coloration du coton.

I.3. Choix des colorants étudiés:

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés aux colorants ioniques, qui sont utilisés en industrie et généralement connus par leur toxicité. Nous avons retenu 4 types différents de colorants ioniques comme contaminants cibles, dont deux cationiques : violet de méthylène (VM) et bleu de méthylène (BM) et deux anioniques : orange de méthyle (MO) et rouge Congo (RC). Nous décrivons dans la partie qui suit la structure et les domaines d'utilisation des colorants choisis ainsi que leurs toxicités.

a. Bleu de méthylène (BM) :

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant basique hétérocyclique aromatique, cationique ayant un maximum d'absorption de 663 nm, nommé selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) comme suit [chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénothiazine chlorure de tétraméthylthionine]. Il est très soluble dans l'eau, et forme ainsi une stable solution avec de l'eau à température ambiante. Sa formule moléculaire de $C_{16}H_{18}N_3ClS$, ayant un poids moléculaire de $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$. BM a une couleur bleu foncé caractéristique à l'état oxydé et est incolore dans forme réduite [12]. Les deux formes de BM sont représentées sur la (figure 1).

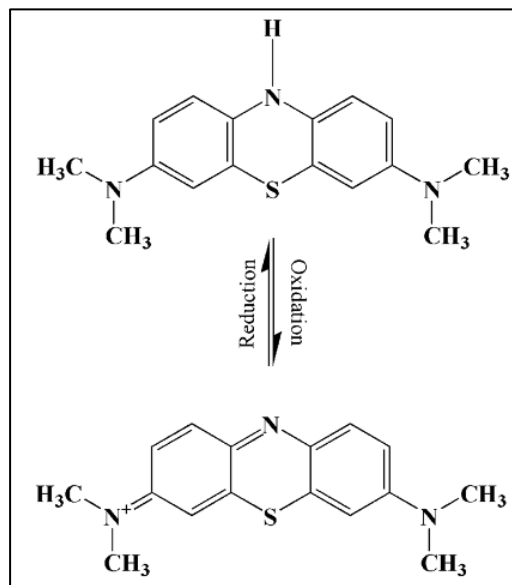


Figure 1 : Forme oxydante et réductrice du BM [12].

- **Utilisation :**

Le colorant bleu de méthylène est le colorant le plus répandu dans l'industrie textile et est considéré comme l'un des colorants vestimentaires les plus populaires. De plus, il a de nombreuses applications potentielles dans les industries de pharmacie, du papier, de l'alimentation et aussi dans le domaine de la médecine, il est appliqué comme agent thérapeutique efficace pour traiter l'anémie, le paludisme et la maladie de Barrett [12].

- **Toxicité :**

Les industries textiles libèrent généralement une grande quantité de colorants BM dans les sources d'eau naturelles. A une certaine concentration, le BM devient une menace pour la santé des êtres humains en raison de sa toxicité, il présente plusieurs risques tels que les problèmes respiratoires, troubles abdominaux, troubles digestifs et les troubles mentaux [12].

b. Violet de méthyle (VM) :

Le violet de méthyle est une famille de composés organiques principalement utilisés comme colorants. Le terme violet de méthyle englobe trois composés qui diffèrent par le nombre de groupes méthyle attachés au groupe fonctionnel amine (**Figure 2**). Trois structures distinguées sont connues : Violet de méthyle 6B ($C_{23}H_{26}ClN_3$), Violet de méthyle 2B ($C_{24}H_{28}ClN_3$) et Violet de méthyle 10B ($C_{25}H_{30}ClN_3$) [13]. Elles sont toutes solubles dans l'eau, l'éthanol, le di-éthylène glycol et le di-propylène glycol.

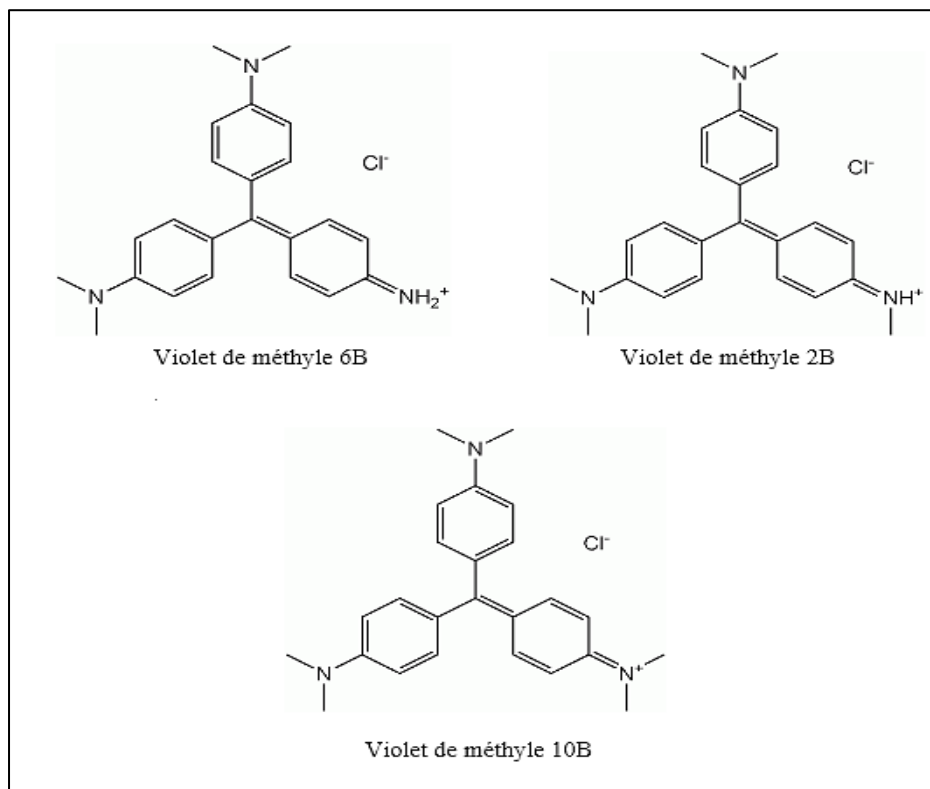


Figure 2: Les trois structures du méthyle violet [13].

- **Utilisation :**

Son utilisation principale est comme colorant violet pour les textiles et pour donner des couleurs violet foncé à la peinture et à l'encre, il est également utilisé comme indicateur d'hydratation pour le gel de silice [13]. L'utilisation médicale du colorant a été largement remplacée par des médicaments plus modernes, bien qu'il soit toujours répertorié par l'Organisation Mondiale de la Santé [13].

- **Toxicité :**

Il peut causer des sévères irritations de la peau, des voies respiratoires, tractus gastro-intestinal et des irritations des yeux [14].

c. Orange de méthyle (OM) :

L'orange de méthyle ou Sodium 4-[[4-(diméthylamino) phenyl]diazényl]benzene-1-sulfonate, selon l'IUPAC, possède un groupe azo (-N=N-) attaché à deux cycles aromatiques substitués. Il donne une variation de couleur claire et distincte à différentes valeurs de pH, La modification du système conjugué par la protonation de la double liaison provoque un changement du maximum d'absorption. Il donne une couleur rouge en milieu acide (pH < 3,1) , une couleur orange en milieu acide faible (pH >4,4) et une couleur jaune en milieu basique. Sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3S^-,Na^+$ lorsqu'il est sous forme de sel. Le couple acide/base correspondant est $NH_2-Phen-N=N-Phen-SO_3^- / NH_2^+-Phen-N-NH-Phen-SO_3^-$. Le pK_a de ce couple est 3,39. La structure de OM est donc sensible au pH [15].

Comme le montre la **figure3** , le méthyle orange est présent sous forme d'hydrazine dans un milieu acide avec la réduction du groupe azoïque. Cet ion dipolaire a une charge positive sur le groupe $-N(CH_3)^{2+}$ et une charge négative sur le $-SO_3^-$ avec des centres nucléophiles sur les cycles phényle. En milieu basique cependant, la forme azoïque est l'espèce prédominante avec charge négative sur le groupe $-SO_3^-$ [15].

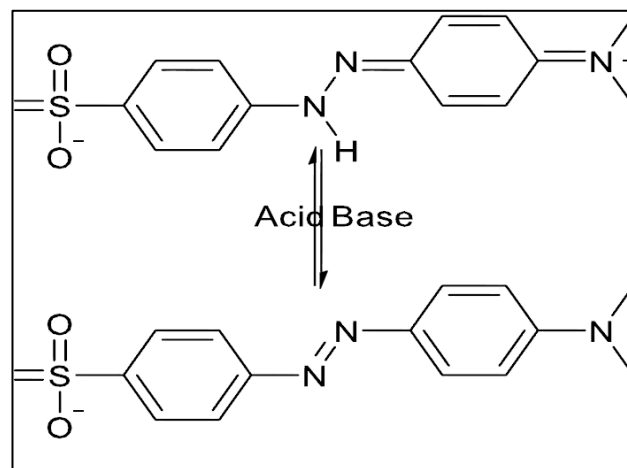


Figure 3: Espèces ioniques de l'orange de méthyle dans un milieu acide et basique [15].

- **Utilisation :**

Ce colorant est utilisé comme indicateur pour le titrage. C'est un composé fortement coloré utilisé dans la teinture et l'impression [15].

- **Toxicité :**

Le OM peut provoquer une irritation de la peau, il peut causer une irritation gastro-intestinale et une irritation des voies respiratoires en cas d'inhalation [15].

d. Rouge de Congo :

C'est un colorant anionique direct diazoïque, qui contient des groupes fonctionnels $-NH_2$ et $-SO_3$. Ce colorant existe sous forme de solide cristallin rouge brunâtre et est stable dans l'air avec une forte solubilité dans l'eau [16]. Son nom selon l'IUPAC est l'acide 1-naphtalènesulfonique, 3,3-(4, 4-biphénylènebis(azo))bis(4-aminodisodium) sel. Il est également appelé Direct rouge -28 et Cotton rouge[16]. Sa formule structurale est représentée à la figure 4.

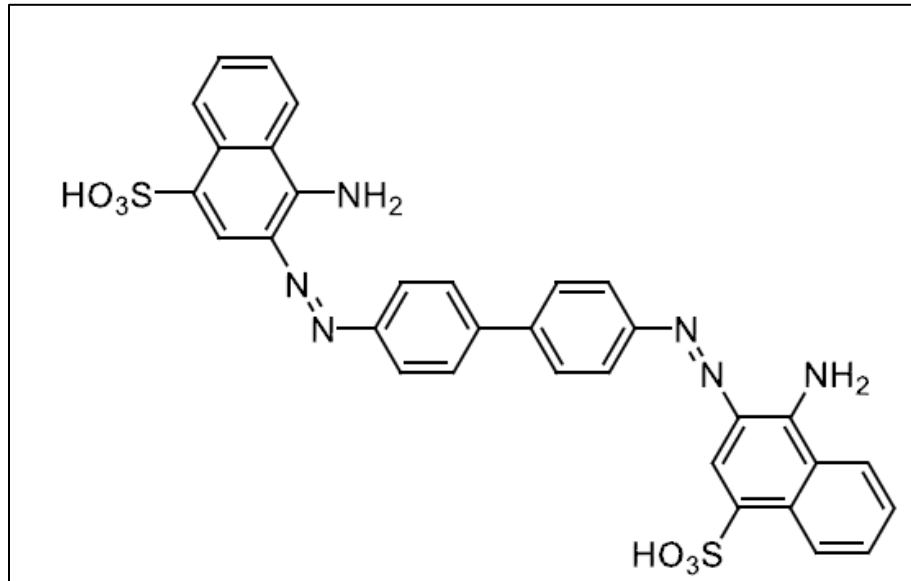


Figure 4 : Structure du rouge congo [16]

- **Utilisation :**

La couleur du Rouge Congo passe du bleu foncé à pH 2,0 -4,0 au rouge à pH 12,0. Cependant, l'intensité de la couleur rouge est différente du rouge d'origine à pH 10,0 – 12,0. C'est pourquoi il est généralement employé comme indicateur de pH, il est utilisé dans le test de l'acide chlorhydrique libre contenu dans l'estomac[16]. Il a une forte affinité avec les fibres de cellulose et est donc employé dans les industries textiles.

- **Toxicité :**

La décomposition de l'OM donne des produits cancérigènes et affecte les systèmes vivants reproducteurs. De plus, il agit comme irritant gastro-intestinal et sur les facteurs sanguins tel que la coagulation et induit des problèmes respiratoires[16].

I.4. Les méthodes de traitement des eaux vis-vis des colorants :

L'importance d'éliminer les colorants est motivée par un certain nombre de facteurs; ils sont nocifs pour la santé, souvent mutagènes et cancérigènes, inhibent l'activité photosynthétique en milieu aqueux, et même à de très faibles teneurs (<1 ppm), ils sont très

visibles dans les masses d'eau, la couleur étant le paramètre le plus évident affectant la qualité de l'eau.

Au cours des dernières années, de nombreuses recherches ont été menées pour trouver la technologie de purification des eaux usées de teinture. Même si un large éventail de méthodes ont été étudiées depuis 30 ans, seules quelques-unes sont véritablement mises en œuvre par les industries de nos jours en raison des limites qu'elles possèdent.

Les technologies de décoloration peuvent être divisées en trois catégories principales : les méthodes physiques, chimiques et biologiques.

1. Les techniques physiques : l'adsorption, la séparation par membrane, l'osmose inverse, l'échange d'ions, minéralisation par ultrasons, procédés de nano-remédiation et de photo-Fenton.
2. Les méthodes chimiques : réduction catalytique, coagulation/floculation, réduction électrochimique, photolyse/réduction photochimique, processus d'oxydation avancée, irradiation ultraviolette et l'ozonation.
3. Les méthodes biologiques: remédiations microbiennes (bactéries, algues, champignons, mycoremédiation, dégradation enzymatique et phytoremédiation).

Parmi les différentes techniques disponibles, la technique d'adsorption s'est révélée la plus efficace et la plus respectueuse de l'environnement [17-18]. Dans ce travail, l'adsorption a été choisie comme technique d'élimination des colorants sélectionnés précédemment.

I. L'adsorption :

Le terme adsorption a été utilisé pour la première fois en 1881 par le physicien allemand Heinrich Kayser. Aujourd'hui, l'emploi de la technique d'adsorption est omniprésent dans l'industrie mais aussi dans des applications domestiques[19]. Citons le traitement des liquides comme par exemple l'élimination de composés organiques, d'odeurs dans l'eau destinée à la consommation humaine, ou l'épuration des eaux usées urbaines. Pour le traitement de l'air, l'adsorption est appliquée pour les séparations gazeuses et l'élimination ou la récupération de solvants organiques évaporés dans l'air[19].

1. Définition du phénomène d'adsorption :

C'est un processus de transfert de masse dans lequel une substance (adsorbat) passe d'une phase gazeuse ou liquide pour former une couche sur la surface et dans les pores d'une phase condensée solide (l'adsorbant). Il s'agit généralement des molécules, des atomes ou même des ions d'un gaz, liquide ou solide à l'état dissous qui sont attachés à la surface[20]. Le phénomène inverse par lequel les molécules ou atomes/ ions se détachent est la désorption[20].

En adsorption, la couche d'adsorbat séparant la phase liquide de la phase solide est appelé couche interfaciale, cette couche s'étend sur toute la surface de l'adsorbant qui lui est offerte et a une épaisseur relativement faible[20]. On distingue cinq interfaces selon la nature des phases mise en jeu : gaz/solide, gaz/liquide, liquide /liquide, liquide/solide et solide/solide.

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux phénomènes d'adsorption au niveau de l'interface liquide/solide.

2. Type d'adsorption :

Selon la force de l'interaction, tous les processus d'adsorption peuvent être classés en adsorption chimique et physique.

a. L'adsorption chimique :

L'adsorption chimique ou chimisorption est lente et irréversible. Elle est très spécifique et s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. Elle est due à la formation des liaisons chimiques covalentes et permanentes entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons attractives de nature chimique provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons et par conséquent la destruction de molécules d'adsorbats et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption met en jeu une énergie de transformation chimique élevée supérieure à 80 kJ/mol et donc une désorption très difficile [21].

b. L'adsorption physique :

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène réversible, rapide et peu spécifique qui résulte de l'attraction entre les molécules composant la surface de l'adsorbant et les molécules du soluté de la phase fluide (adsorbat). Les forces attractives mises en jeu sont de nature physique, et comprennent les forces de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques. Ces forces des interactions peuvent être estimées par l'énergie d'adsorption produite qui est inférieure à 40 kJ/mol et qui est considérée faible expliquant ainsi la désorption totale d'adsorbats. L'adsorption physique n'entraînant pas de modification de la structure du solide et des molécules adsorbées [21].

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches tandis que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

La figure 5 présente les deux types d'adsorption [21].

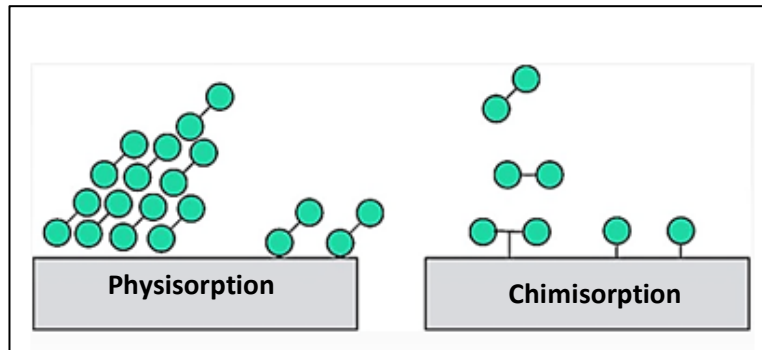


Figure 5: Types d'adsorption

3. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. C'est un paramètre très important pris en considération lors du choix d'un adsorbant.

Le transfert d'un adsorbat d'une phase liquide vers un site d'adsorption d'une phase solide fait intervenir quatre étapes à savoir la diffusion externe, la diffusion interne, la diffusion de surface et l'adsorption[21].

La figure 6 regroupe ces quatre étapes.

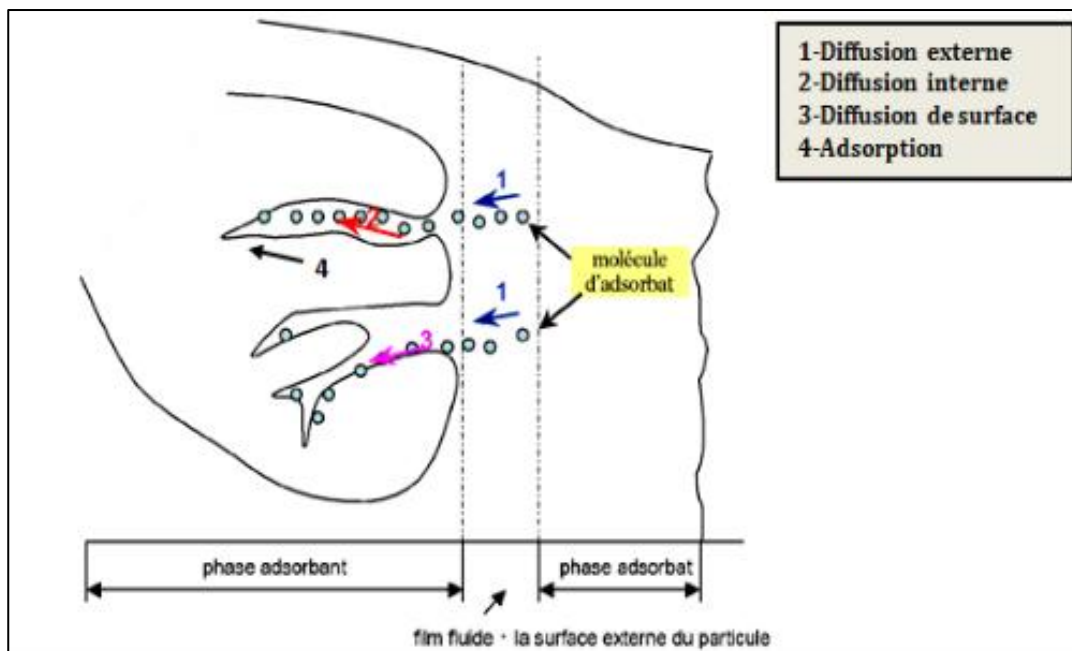


Figure 6: Les différentes étapes du transfert d'un adsorbat d'une phase liquide vers une phase solide

- **Diffusion externe :** C'est le transfert de masse externe et correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution vers la surface externe des particules,
- **Diffusion interne :** Consiste au transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.

- **Diffusion de surface** : La molécule adsorbant peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre, soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra-particulaire, soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent.
- L'adsorption sur les sites actifs se fait au niveau de la surface interne de l'adsorbant.

Pour modéliser la cinétique d'adsorption, plusieurs modèles ont été développés pour décrire le transfert des solutés vers la surface et les pores de l'adsorbant tels que le modèle du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo second ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire [21].

a. Modèle pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre :

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes d'adsorption. Les ordres concernant l'adsorption des colorants les plus cités dans la littérature sont :

$$\text{Pseudo-premier ordre : } \log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \dots (1)$$

$$\text{Pseudo-second ordre : } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots (2)$$

Où q_e et q_t sont les capacités d'adsorption (mg.g^{-1}) à l'équilibre et à l'instant « t » respectivement.

k_1 : la constante de vitesse du pseudo-premier ordre ($\text{g.mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

k_2 : la constante de vitesse du pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Le tracé de $\log(q_e - q_t)$ vs. t donne la droite avec la pente égale à $-\frac{k_1}{2.303}$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\log(q_e)$. De même, les constantes du modèle de pseudo-second ordre peuvent être déterminées en traçant la droite $\frac{t}{q_t}$ vs. t .

Lorsqu'un système obéit au modèle du pseudo premier ordre, le mécanisme d'adsorption est souvent régi par le mode de diffusion alors que le modèle du pseudo-second ordre est basé sur l'hypothèse que le mécanisme d'adsorption est de nature chimique mettant en jeu des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre le solide et le soluté. L'interaction et la rétention du soluté serait donc forte.

b. Modèle de diffusion intra particulaire ou « diffusion interne » :

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse (le colorant dans notre cas) sur une phase solide (le complexe) suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres, ou simultanées. La première représente la migration du soluté de la phase

aqueuse vers la surface du solide. La deuxième représente la diffusion à travers les espaces interarticulaires (diffusion externe). La troisième concerne la diffusion intraparticulaire, et la quatrième est l'étape où se déroulent les interactions de surface entre les groupements de l'adsorbant et les groupements actifs du colorant [22]

Il est à noter que la première étape peut être maîtrisée à partir d'une bonne agitation, alors que la dernière est plutôt rapide, ce qui laisse supposer que les processus de diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent l'adsorption.

Le modèle de diffusion intraparticulaire est décrit par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int}t^{0.5} + \beta \dots (3)$$

Où q_t est la capacité d'adsorption (mg.g^{-1}) à l'instant « t », $K_{int}(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{0.5})$ est la constante de diffusion intraparticulaire et $\beta (\text{mg.g}^{-1})$ est une constante liée à l'épaisseur de la couche de frontière [23].

Si le tracé de $q_t = f(t^{0.5})$ passe par l'origine ($\beta = 0$), la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitante dans le processus d'adsorption. Dans le cas contraire ($\beta \neq 0$), le tracé peut présenter une multilinéarité indiquant que plusieurs étapes, telles que la diffusion de la couche frontière ou d'autres processus, peuvent avoir lieu, contrôlant le taux d'adsorption [23].

4. Modélisation du processus d'adsorption:

4.1 Modèles d'une isotherme d'adsorption :

Ces derniers temps, parallèlement à l'évolution de la technologie informatique, l'utilisation de la modélisation isotherme linéaire a été l'un des outils les plus appliqués pour définir les modèles d'adsorption les mieux adaptés, car elle quantifie la distribution des adsorbats, analyse le système d'adsorption et vérifie la cohérence des hypothèses théoriques du modèle d'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat. Toutefois, dans le domaine des traitements des eaux colorées, les chercheurs ont tendance à commencer par modéliser leurs équilibres d'adsorption en utilisant le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich, principalement pour avoir des résultats préliminaires, ensuite, selon ces résultats, d'autres modèles seront appliqués afin d'avoir une meilleure corrélation. Pour notre étude, nous avons deux modèles : le modèle de Langmuir et Freundlich, ces derniers sont appliqués dans le but de déterminer si il s'agit d'adsorption en monocouche ou multicouche. Ces deux modèles donnent dans la plupart des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption.

• **Modèle de Langmuir :**

La théorie du modèle de Langmuir ou modèle de « monocouche » suppose que le processus d'adsorption a lieu par formation d'une seule couche d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant, tout les sites d'adsorption dans la surface de l'adsorbant ont la même affinité envers les molécules d'adsorbant (sites homogènes). De plus, les interactions entre les molécules d'adsorbant sont négligeables[24].

Le modèle de Langmuir est représenté par l'équation suivante[24] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$$

Où C_e est la concentration d'équilibre (mg.L^{-1}), q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}), K_L est la constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir, et q_m est la quantité maximale que peut adsorber le matériau en question (mg.g^{-1}). Les valeurs de q_m et K_L sont déterminées à partir de l'intersection avec l'axe des ordonnées et la pente de la droite $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$.

L'adsorption de Langmuir est également utilisée pour quantifier et comparer la capacité d'adsorption de divers adsorbants. Shuang Lin et al[25] ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur une structure organométallique (MOF) à base de cuivre-benzènetricarboxylates; leurs données d'équilibre ont été bien décrites par le modèle isotherme de Langmuir.

• **Modèle de Freundlich:**

L'isotherme de Freundlich suppose que l'adsorption est multicouche et que la surface de l'adsorbant contient des sites d'adsorption hétérogènes [24]. Elle peut s'exprimer par la relation suivante:

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

La représentation graphique de $\ln q_e = f(\ln C_e)$ est une droite dont la pente est $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. La valeur de n indique le degré de linéarité entre la solution de l'adsorbant et le processus d'adsorption[24]. Elle est décrite comme suit[24] :

- $n=1$: l'adsorption est linéaire [24].
- $n < 1$: Le processus d'adsorption se fait avec des interactions chimiques[24].
- $n > 1$: Le processus d'adsorption se fait avec des interactions physiques [24].
- $0 < 1/n < 1$: Le processus d'adsorption est favorable [24].

- $1/n > 1$: Un processus d'adsorption coopérative se déroule [24].

Santhi et al [26] ont étudié l'adsorption du rouge de méthylène à partir de solutions aqueuses à l'aide d'un charbon actif de graines d'Attier bien que plusieurs modèles d'isothermes aient été appliqués, les données d'équilibre étaient mieux représentées par les isothermes de Freundlich en raison des coefficients de corrélation élevés.

4.2. Analyse statistique de la fonction d'erreur des modèles isothermes

Au cours des dernières années, un grand nombre des fonctions d'erreur sont utilisées pour évaluer la validité des modèles mathématiques d'adsorption avec des résultats expérimentaux en trouvant l'isotherme la plus appropriée. En outre, plusieurs chercheurs ont tendance à utiliser deux à trois voire quatre fonctions d'erreur afin d'avoir le résultat le plus approprié et de confirmer le modèle qui décrit le mieux les processus d'adsorption étudiés.

Dans cette étude, deux méthodes d'analyse d'erreur ont été utilisées soit : le coefficient de corrélation « R^2 » et la somme résiduelle des carrés « RSS », qui sont décrites par les équations suivantes [27]:

$$R^2 = \frac{\sum (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}{\sum (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2 + (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}$$

$$RSS = \sum_{i=1}^n |q_{e,exp} - q_{e,calc}|$$

Le coefficient de corrélation « R^2 » qui fournit une bonne correspondance et celui dont la valeur est proche de 1 [27]. Par contre, les petites valeurs proches de 0 de la somme résiduelle des carrés « RSS » font référence à un meilleur matching avec les résultats expérimentaux [27], tandis que les nombres plus grands font référence à la différence du résultat empirique par rapport au résultat expérimental [27].

5. Effet des conditions Initiales sur l'adsorption

L'efficacité de l'adsorption en phase liquide, et le fonctionnement optimal du processus de traitement de l'eau, dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques qui dépendent fortement du type de polluant et sa structure chimique, et les propriétés de l'adsorbant utilisé, à savoir les interactions adsorbant/adsorbant, la surface chimie et structure poreuse de l'adsorbant, granulométrie, nature de l'adsorbant, présence d'autres ions dans la solution aqueuse, le pH, la température, la pression et le temps de contact.

Toutefois, l'optimisation de certains paramètres opératoires est nécessaire afin de faciliter l'application à l'échelle industrielle. Les facteurs influençant les plus étudiés sont cités comme suit : la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du colorant et le pH de la solution aqueuse[5].

- Influence du pH

Le pH du milieu joue un rôle capital dans le processus d'adsorption. Il impose directement la charge superficielle des solides et celle du soluté. En outre, pour l'application à l'échelle industrielle au traitement des eaux résiduaires, il est important de connaître le pouvoir adsorbant des matériaux au pH imposé par ces eaux[5].

- Influence de la concentration initiale :

La concentration initiale de colorant peut-être l'un des facteurs les plus importants influençant le processus d'adsorption, car il affecte indirectement l'efficacité de l'élimination du colorant en réduisant ou augmentant la disponibilité des sites de liaison sur la surface de l'adsorbant. L'efficacité de décoloration (E) et la quantité maximale de colorant liés à l'équilibre (q) sont directement liées à la concentration initiale du colorant [5].

$$q_0 = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

où : E (%) - efficacité ; q (mg/g) - quantité de colorant lié à l'équilibre ;

C_0 (mg/L) - concentration initiale de colorant ; C_e (mg/L) - concentration d'équilibre de colorant ; m (g)-masse d'adsorbant ; et V (L) - volume de solution aqueuse.

En examinant l'effet de la concentration initiale de colorant, trois tendances peuvent être observées :

- l'efficacité d'élimination diminue lorsque la concentration initiale augmente[5] ;
- l'efficacité d'élimination augmente à mesure que la concentration initiale augmente[5] .

6. Facteur influençant sur l'adsorption :

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs facteurs qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant[21]. Ils sont classés en trois catégories :

a. Facteurs caractérisant l'adsorbant :

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité d'adsorption d'un élément est fonction de [21] :

- L'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- La structure et la taille des molécules de l'adsorbats : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat,
- Sa solubilité : une substance soluble est mieux adsorbée,
- Sa concentration.

b. Facteurs caractérisant l'adsorbant :

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques[21].

- La surface spécifique : la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Un excellent adsorbant doit posséder une grande surface spécifique.
- La polarité : La polarité des molécules est souvent causée par une déformation stérique due aux forces du champ électrique. Les adsorbants peu polaires ou non polaires adsorbent des substances non polaires (cas du charbon actif) [21].
- La porosité : La plupart des adsorbants d'importance pratique sont des solides poreux. L'importance de ce paramètre est surtout relative à la sélectivité géométrique des molécules à adsorber[21].

c. Facteurs caractérisant le milieu :

• **Température du milieu**

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, elle est donc favorisée par des températures basses (adsorption physique) [21].

• **Le pH du milieu**

Le pH est un paramètre important dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Le suivi de l'évolution de la charge de la surface de l'adsorbant est fonction du pH du milieu et a permis de constater que la charge de la surface passe par un état neutre, le pH correspondant à cet état est appelé pH du point de charge nulle (pH_{pzc})[21].

7. Utilisation des complexes de coordination comme adsorbants :

a. Définition d'un complexe de coordination :

Les composés de coordination consistent en un ou plusieurs métaux accepteurs d'électrons (acide de Lewis) liés à un ou plusieurs ligands donneurs d'électrons (base de Lewis).

Les complexes de coordination sont également appelés complexes métalliques ou simplement complexes. Le terme complexe fait référence à la nature composite des composés de coordination, en ce sens qu'ils peuvent être considérés comme composés de plusieurs

parties de ligand et d'ions métalliques qui peuvent être restaurées en rompant les liaisons covalentes coordonnées maintenant l'ensemble du complexe

Comme pour toute structure chimique, les complexes de coordination forment les structures de manière à stabiliser au mieux le centre métallique et les ligands grâce à la formation de liaisons métal-ligand, tout en évitant les interactions déstabilisantes comme les répulsions stériques. Selon l'élément métallique et sa valence, il peut y avoir diverses géométries de coordination : linéaire, trigonale plane, en forme de T, tétraédriques, plan carré, pyramidal carré, trigonal bipyramidale, octaédrique, trigonal prismatique, pentagonale et bipyramidale.

b. Historique: Des complexes de coordination vers les matériaux métallo-organiques

Le terme complexe de coordination est né lors de l'observation de Alfred Werner en 1893 les ions métalliques semblaient former des liaisons non seulement avec des ligands anioniques pour neutraliser leur charge, mais aussi avec des espèces supplémentaires, qui semblaient inutiles puisque la neutralité était déjà atteinte [28]. Ce travail a été à l'origine de la modernité de la chimie de coordination et a considérablement élargi le domaine de la chimie inorganique.

En effet, en comprenant la géométrie de coordination privilégiée autour d'un ion métallique, des méthodologies de synthèse pour lier des ligands spécifiques était désormais possible, conduisant ainsi à une énorme croissance de la chimie de coordination et des progrès de synthèse de nouveaux complexes et matériaux, allant des simples complexes métal-ligand aux matériaux composés de réseaux infinis de centres métalliques, lié à des molécules organiques, on parle désormais d'une nouvelle branche de la chimie de coordination, celle des matériaux métallo-organique [28].

Aujourd'hui, les matériaux métallo-organique suscitent un intérêt mondial en raison de leur grande surface et structure méoporeuse. Ils ont été largement utilisés dans la séparation des gaz, la séparation membranaire, l'électrochimie, la catalyse, la photocatalyse et l'adsorption [29]. Dans le processus d'adsorption, des études ont rapporté que les matériaux métallo-organique montraient d'excellents résultats sélectifs et des capacités d'adsorption vis-à-vis de différents types de matières organiques. Sur la base de la géométrie et de la nature liante des précurseurs, différents types de matériaux métallo-organique ayant des structures en 2D ou de réseaux étendus en 3D ont été préparés et utilisés pour diverses applications [30].

C. Choix du ligand :

La fabrication des matériaux métallo-organique se concentre davantage sur l'élucidation des conditions de synthèse et des précurseurs nécessaires pour les générer. Pour

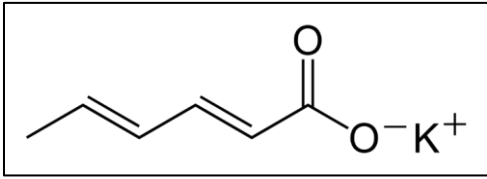
cela les ligands de pontage sont un élément structurant important, et ils sont choisis de telle sorte qu'ils agissent uniquement en tant que ligands et maintiennent leur intégrité structurale pendant la synthèse.

En utilisant des ligands carboxylates, par exemple, les atomes d'oxygène des carboxylates sont les points à partir de laquelle la structure du matériau métallo-organique s'étendra. En réalité, différentes structures des métallo-organiques ont été obtenues en complexant des ligands carboxylates avec le zinc [31], l'argent [32], le fer [33] ou bien le cuivre [30].

Le choix s'est porté sur un sel carboxylate : Sorbate de potassium puisqu'il est couramment utilisé en industrie et donc accessible commercialement.

Le tableau 7 résume les principales propriétés de sorbate de potassium

Tableau 1 : Principales propriétés de sorbate de potassium[34] .

Nom chimique	(2E,4E)-hexa-2,4-diénoate de potassium
Formule chimique	C ₆ H ₇ KO ₂
Structure chimique	
Température ambiante	270 C°
pKa	4.75
Poids moléculaire	150.218 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	58,2g/100 ml à 25 °C
Utilisation	<p>- utilisé comme conservateur alimentaire, son code est E202, pour inhiber les moisissures et les levures dans de nombreux aliments, tels que le fromage, le vin, le yogourt, les viandes séchées, le cidre de pomme, les fruits déshydratés, les boissons gazeuses et les boissons aux fruits et les produits de boulangerie.</p> <p>- utilisé dans de nombreux produits de soins personnels pour inhiber le développement de micro-organismes pour la stabilité de conservation.</p>

Toxicité	<p>Sous forme pure, est un irritant cutané, oculaire et respiratoire. En tant qu'additif alimentaire, utilisé comme conservateur à des concentrations de 0,025 à 0,100 %, ce qui, dans une portion de 100 g, donne un apport de 25 à 100 mg. En effet une fois introduit dans le corps, l'acide sorbique, et son sel le sorbate de potassium étant des acides gras insaturés et des sels d'acides gras insaturés, participent au métabolisme normal des graisses dans le corps humain et sont oxydés en dioxyde de carbone et enfin en eau. Ils ne s'accumulent pas dans le corps humain[34].</p>
-----------------	---

Il est soluble dans de nombreux solvants organiques polaires tels l'éthanol, le méthanol, et presque insoluble dans les solvants organiques apolaires tels le DMSO, la DMF et le benzène[34].

d. Choix du métal :

Le choix des centres métalliques pour l'intégration avec les ligands est ultime pour les constructions des structures métallo-organiques, et les métaux de transition sont les candidats les plus fréquents à cet égard [30]. Le cuivre étant un métal essentiel à la vie, il peut adopter deux degré d'oxydation et se trouver ainsi sous la forme Cu^+ ou Cu^{2+} .

e. Application des composés cuivre-carboxylates dans l'adsorption :

Les résultats des études munies sur les complexes cuivre- carboxylate ont montré de multiples applications couvrant la catalyse d'oxydation des alcools ou de phénols, activation des liaisons C–C, catalyseur d'oxydation de l'eau, activité fongique et microbienne et comme source de lumière bleue dans les feux d'artifice[35]. En revanche, leurs propriétés adsorptives ont été exploité qu'au cours de cette dernière décennie.

En 2010, Lin et ses collègues [36] ont préparé une série de composés tridimensionnels de cuivre avec des ligands tétra-carboxylate basés sur la structure de roue à aubes. Ces matériaux métallo-organiques ont montré une utilité pour l'inclusion de l'hydrogène et aussi d'un colorant nommé Bleu Brillant R-250 (BBR-250)[36].

Cependant, ce n'est que quelques années plus tard, qu'on commence à s'intéresser aux carboxylates insaturés tel le ligand sélectionné pour cette étude..

Dans cette optique, nous allons synthétiser un matériaux de carboxylate de cuivre , dont la synthèse respecte les principes de la chimie verte , en choisissant l'eau comme solvant.

Ce matériau vise une application environnementale à savoir, l'élimination des colorants industriels.

8. Techniques de Caractérisations :

a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Seule la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 4000 à 400 cm^{-1} est habituellement explorée. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons. On distingue deux modes de vibrations:

- Les vibrations d'élongation (stretching), dites vibration de valences. Elles ont lieu quand deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. Ces vibrations sont observées habituellement dans le domaine d'énergie élevée.

- Les vibrations de déformation (bending) correspondent à une modification de l'angle de liaison.

Les mesures sont effectuées sur un appareil IR Affinity-1S fourier SHIMADZU.

b. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption ultraviolette - visible nous renseigne sur le mode de coordination de l'ion central avec le ligand. Cette méthode est fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsque cette dernière absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV/Visible modèle SHIMADZU 4200.

Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par un balayage entre 200 et 900 nm. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées.

CHAPITRE II

Synthèse et Caractérisation des complexes

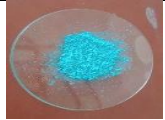
Dans ce chapitre, nous rapportons la synthèse d'un complexe à base du ligand choisi (le sorbate de potassium) et un ion métallique bivalent le Cu (II). Le complexe est isolé par précipitation et caractérisé par spectroscopie IR et spectrophotométrie UV-visible.

1. Synthèse de complexe C1

Dans cette étude, Le complexe est synthétisé dans un rapport (1/2) (métal/ligand). A 10 mmoles de sel dissoutes dans un minimum d'eau, sont ajoutées 20 mmoles de ligand dissoutes au préalable dans un minimum de solvant organique ou mélange de solvants. Le produit, est récupéré par filtration sous vide. Le complexe ainsi obtenu est lavé à l'eau distillée tiède.

Le protocole de synthèse de ce complexe est résumé dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Protocole de synthèse du complexe cuivre-sorbate de potassium par précipitation

Sel métallique (mg)	Nombres de mol (mol)		Masse		Temps (heures)	PH		R%	Couleur du complexe	Couleur de la poudre	Notation du complexe
	Métal	Ligand	Métal	Ligand		Avant	Après				
[Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O]	0,5.10 ⁻³	10 ⁻³	0,241g	0.3g	5	2.50	4.50	65	Bleu		C1

2. Caractérisation du ligand (sorbate de potassium):

2.1- Étude par spectroscopie IR

Selon la littérature, le spectre des carboxylates tel que le sorbate (**figure 7**) affiche deux bandes intenses caractéristiques aux vibrations asymétriques et symétriques des liaisons C=O, décrivant la résonance entre les deux oxygènes [37].

L'attribution de chaque bande à un mode de vibration par calcul théorique, a été confirmée par quelques données de la littérature.

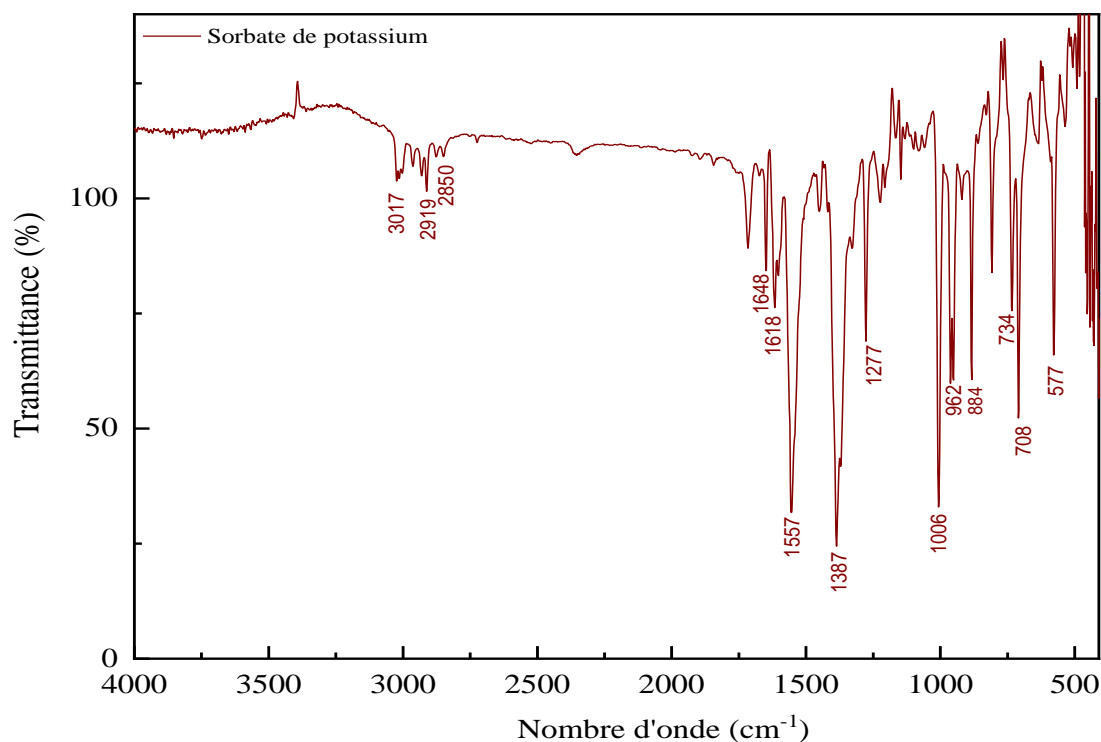


Figure 7 : Spectre IR de sorbate de potassium

Le tableau ci-dessous récapitule les principales vibrations de ce ligand.

Tableau 3 : Principales vibrations de sorbate de potassium.

Assignement		Fréquence (cm ⁻¹)	Intensité	Littérature
Type de vibration	Angle/liaison concerné			
Déformation	β sym COO ⁻	708	moyenne	640 -845 [38]
Élongation, déformation dans la chaîne carbonée	C (sp ³) - C(sp ²), CCC HCC, CCC	1006	Forte	1000-1250 [39]
		1277	faible	
		1274	moyenne	
Élongation Symétrique	COO ⁻	1387	Forte	1360-1450 [40]
Déformation asymétrique	HCH du CH ₃	1449	Moyenne	1430-1470 [41]
Élongation asymétrique	COO ⁻	1557	Forte	1540-1650 [40]
Élongation asymétrique	C=C-C=C	1618	Moyenne	1600 [42]
Élongation symétrique	C=C-C=C	1648	Moyenne	1650 [42]
Élongation symétrique dans	CH	2850	Faible	2285-2860

CH ₃				[43]
Élongation asymétrique dans CH ₃	CH	2919	Faible	2975- 2950 [43]
Élongation dans CH ₂ =CH-CH=CH ₂	CH	3017	Faible	3010-3040 [41]

2.2. Étude par spectrophotométrie UV-visible de sorbate de potassium :

Le spectre UV-Visible de sorbate de potassium est réalisé dans le méthanol (Figure 08). Il enregistre une seule bande intense à 250 nm correspondante à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. L'épaule de $n \rightarrow \pi^*$ n'apparaît pas, le fait que le doublet non liant de l'oxygène du groupement COO⁻ est engagé dans la conjugaison [45].

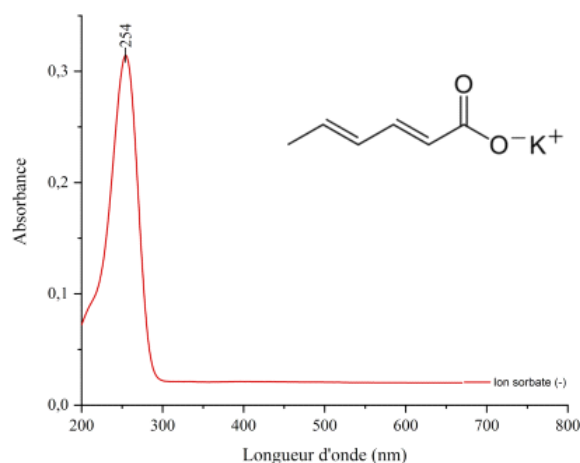


Figure 08: Spectres UV-Visible du sorbate de potassium dans le méthanol.

3. Caractérisation de Complexe C1

Le complexe a été isolé sous forme de poudre. Il est stable à l'air et à température ambiante. La faible valeur de la conductivité molaire indique la nature non électrolytique de ce complexe [46].

Les tests de solubilité ont été réalisés dans l'eau et dans des solvants organiques polaires et apolaires. Nous récapitulons dans le **tableau 4** certaines des propriétés physico-chimiques de complexe C1.

Tableau 4: Résultats des tests physico- chimiques du complexe C1.

Complexe	Pf (°C)	Solubilité							Conductimétrie $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ (DMSO)
		Ether	Eau	Méthanol	Ethanol	Chloroforme	Acétone	DMSO	
C1	240° C	PS	I	S	PS	S	S	S	24

I : insoluble, S : soluble, PS : partiellement soluble

3.1. Étude par spectrophotométrie IR du complexe C1

3.1.1. Mode de coordination Métal-carboxylate

Le sorbate de potassium appartient à la famille des carboxylates. La littérature rapporte que les carboxylates forment des liaisons ioniques avec les cations métalliques alcalin et alcalino-terreux : K, Na, Li [44]. Cependant avec les métaux divalents tels Zn, Cu, Co, Ni ... la liaison peut avoir un caractère covalent ou ionique. Cela peut se déduire à partir des spectres IR en comparant les fréquences de vibrations des liaisons C-O :

- Si la différence entre les fréquences symétrique et asymétriques (Delta) du composé métallique est suffisamment proche de celle du sel de carboxylate, cela indique un caractère ionique (I) [44].
- Si elle est supérieure cela indique une coordination monodentate (II),
- Si elle est inférieure, elle indique une liaison pontante (III),
- Si elle est suffisamment inférieure, elle indique une liaison bidentate (IV).

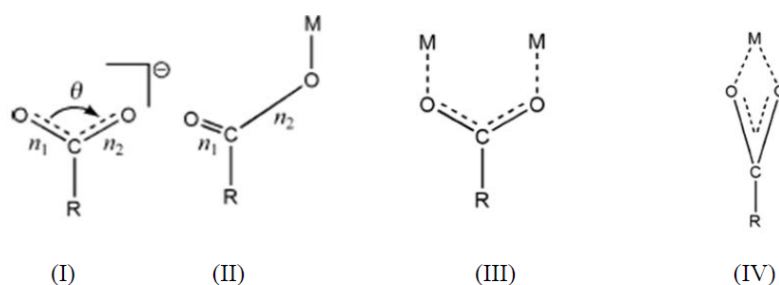


Figure 09 : Mode de coordination métal-carboxylate.

3.1.2. Spectres IR du complexe C1

La comparaison de spectre IR de complexe C1 isolé (**figures 10**) à celui de ligand permet de noter le déplacement de certaines bandes et l'apparition de nouvelles vibrations qui correspondent aux molécules d'eau et les liaisons Métal-ligand. Le tableau 5 englobe les principales bandes de ce complexe.

Tableau 5 : Données IR caractéristiques de complexe C1

Complexe	Bande symétrique(C-O) Cm^{-1}	Bande Asymétrique Cm^{-1}	La variation ($v_{\text{asym}}-v_{\text{sym}}$)	La nature de la coordination	Liaison M-O	Elongation d'OH dans (H_2O)
C1	1403	1562	159	Pontante	466	3500

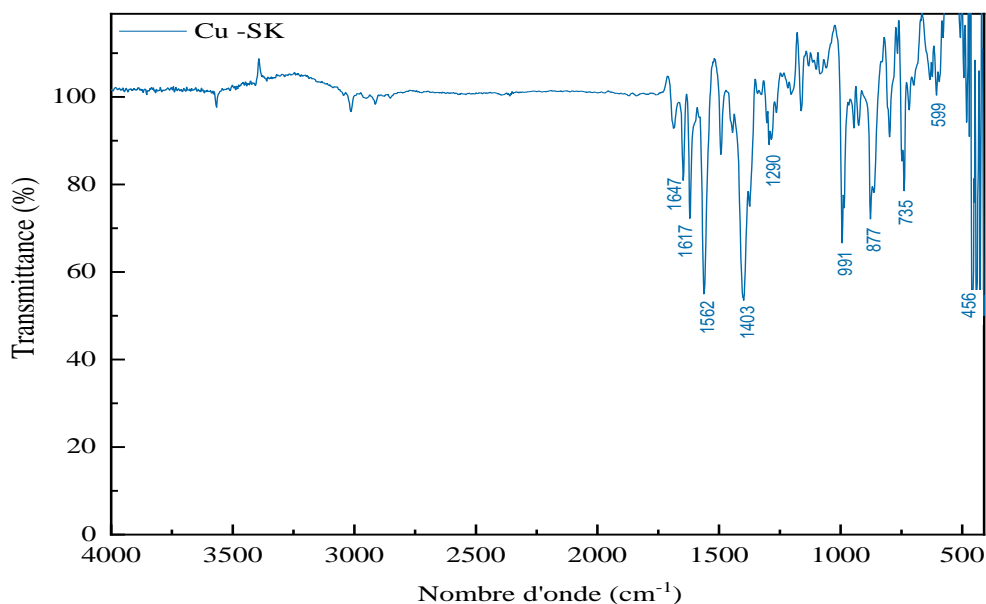


Figure 10: Spectre IR du complexe C1

3.2. Spectrophotométrie UV-visible de complexe C1

Une analyse qualitative est effectuée sur ce complexe. Le spectre UV-visible est enregistré dans le méthanol.

➤ **Complexes C1 :**

Le spectre de C1 est réalisé dans le méthanol (**figure 11**)

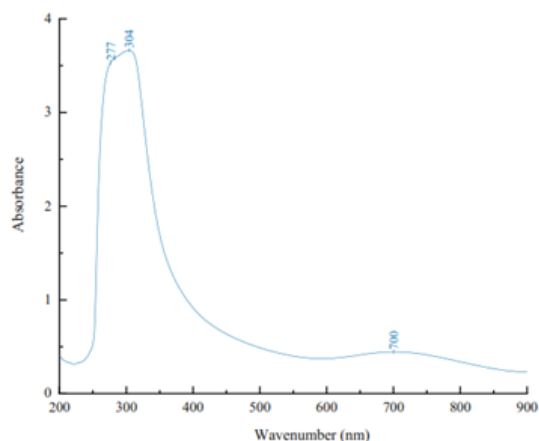


Figure 11: spectre UV de complexe

Ce spectre présente la bande caractéristique du ligand à 277 nm. Deux nouvelles bandes sont apparues à 312 nm et 700 nm, respectivement, la première est attribuée aux bandes de transferts de charge Ligand- métal (LMCT).

L'autre est assignée aux transitions d-d, indiquant probablement une complexation du cuivre (II) dans une géométrie pentagonale.

3.3. Structure proposée :

Sur la base de toutes les données, la structure probable décrivant le chélate est illustré dans la (**figures12**) [47.48]:

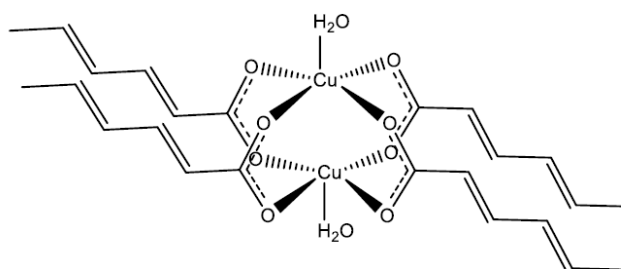


Figure 12 : Structure proposé pour le complexe C1

CHAPITRE III

*Application à l'adsorption des
colorants industriels*

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la capacité de notre complexe à adsorber les colorants industriels. Des tests d'adsorption ont été menés sur des colorants anioniques et cationiques. Une fois les colorants sont sélectionnés, plusieurs paramètres ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales de rétention de ces colorants.

Au début, une courbe d'étalonnage a été établie avant l'analyse d'adsorption du complexe C1 vis-à-vis les colorants sélectionnés. Une étude cinétique a été réalisée afin de quantifier le temps nécessaire de mise en équilibre et de spécifier le mécanisme d'adsorption qui se déroule, pour cela les pseudo-premier-ordre, pseudo second ordre ainsi que le modèle de diffusion intra particulaire ont été étudiés. Ensuite l'adsorption des colorants a été optimisée en variant les conditions initiales telle la masse de l'adsorbant (Le complexe C1), la concentration initiale du colorant et le pH du milieu. Et enfin, nous avons déterminé les isothermes d'adsorption qui ont été ensuite modélisés par les deux principaux modèles à savoir celui de Langmuir, de Freundlich.

1. Test d'adsorption en présence des colorants cationique et anioniques :

Dans ces tests, l'adsorption de complexe vis-à-vis des colorants a été évalué en utilisant une masse de 40 mg de chaque complexe pour des solution de 10 ml de colorant, à savoir l'orange de méthyl (OM) et le rouge Congo (RG) (anioniques), le violet de méthylène (VM) le bleu de méthylène (BM) (cationiques), de concentration 10 mg.L^{-1} . Les mélanges (complexe-colorant) ont été laissés sous agitation pendant 24 heures. Des mesures d'absorbance ont été faites sur les mêmes solutions de colorant (avant et après 24heures). Les spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde ont été regroupé dans la (**figure 13**). Il faut savoir qu'une diminution d'absorbance à la longueur maximale de chaque colorant indique l'adsorption de ce dernier par le complexe C1. Les longueurs d'ondes maximales pour chaque colorant sont citées comme suit : 463 nm pour OM, 590 nm pour VM, 497 nm pour RC et 664 nm pour BM. On remarque que le complexe C1 a tendance à adsorber les colorants de nature cationiques, les colorants anioniques quant à eux sont restés intacts.

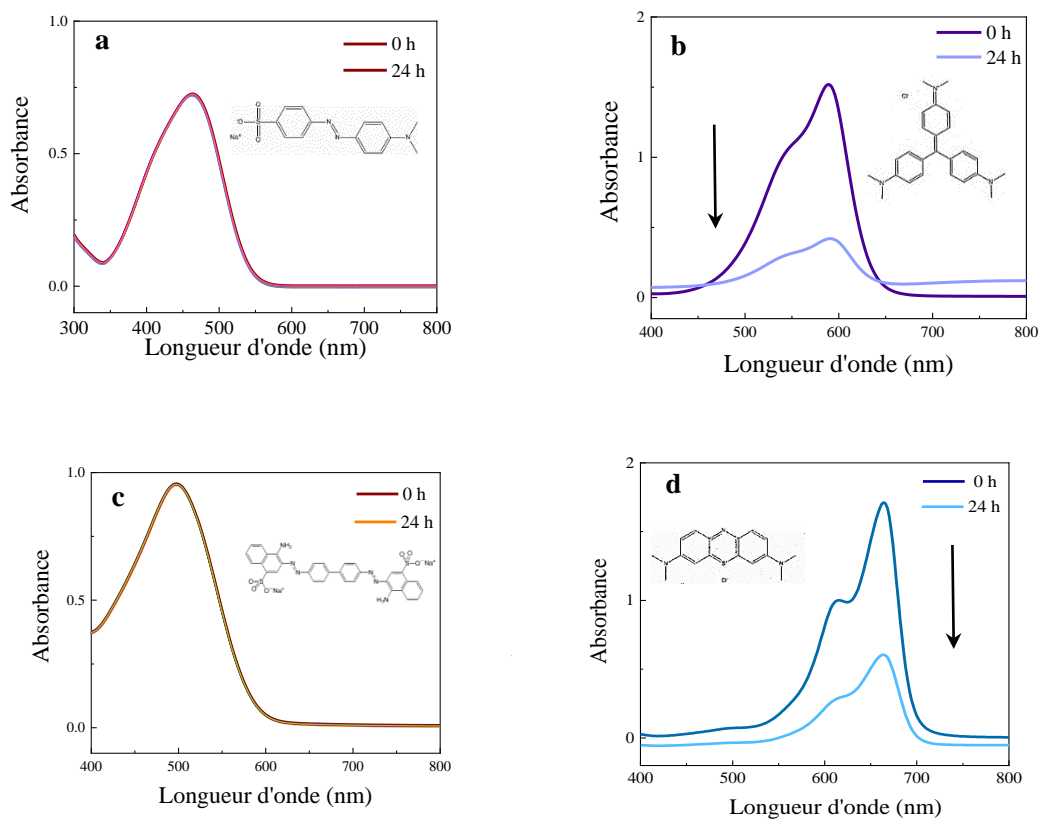


Figure 13 : Spectres UV-Visible lors de l'utilisation du complexe C1 comme adsorbant pour les colorants **a**: OM, **b**: VM, **c**: RC et **d**: BM .

2. Étude de l'adsorption des colorants cationique par le complexe C1 :

2.1 Courbe d'étalonnage :

Les courbe d'étalonnage pour le violet de méthylène VM et le bleu de méthylène BM ont été tracé à la longueur d'onde maximale d'absorbance soit 590 nm pour VM et 664 nm pour le BM, après dilutions successives comme le montre le **tableau 6**.

Tableau 6: Données d'étalonnage du violet de méthyl MV et bleu de méthyl MB

Concentration (mg.L ⁻¹)	Absorbance MV	Absorbance MB
10	1.84	1.817
1	0.23	0.251
0.1	0.083	0.11
0.01	0.073	0.094

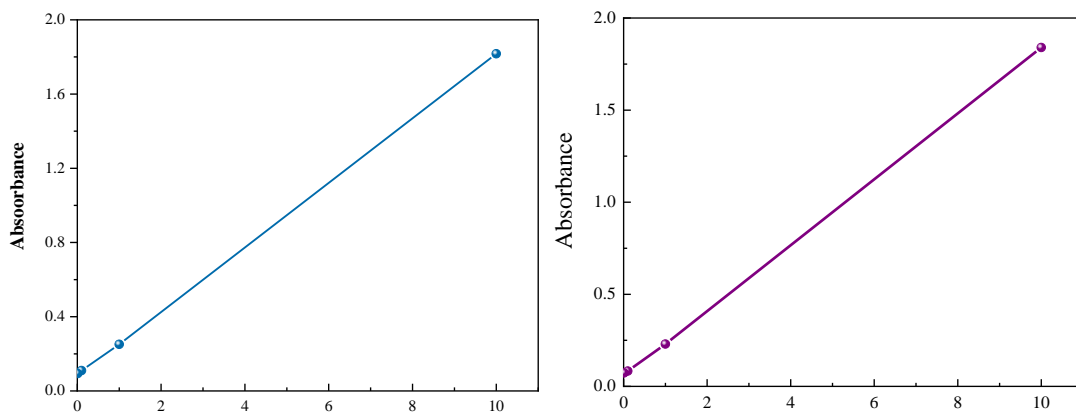


Figure 14 : Courbe d'étalonnage du bleu de methyl(a) et violet de methyl (b).

D'après les courbes d'étalonnage du violet de méthylène et du bleu de méthylène, la pente est de 0,161 et 0.174, respectivement. Ainsi, dans la présente étude la concentration du violet de méthylène et du bleu de méthylène C (mg.L⁻¹) est calculée en utilisant les équations (1) et (2), comme suit :

$$C = \frac{A}{0.161} \dots (1)$$

$$C = \frac{A}{0.174} \dots (2)$$

2.2.Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par le complexe C1 :

L'adsorption du violet de méthylène (VM) et le bleu de méthylène (BM) par le complexe C1 a été étudié en fonction du temps dans des conditions neutres (pH=7). Une telle étude représente une étape cruciale pour déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre de l'adsorption des colorants et d'en déduire les principaux paramètres régissant sur la

cinétique d'adsorption. En effet, une rétention rapide sera favorable au recours à ces adsorbants pour une application dans le traitement des eaux.

L'étude de la cinétique d'adsorption du VM et BM par le complexe C1a été réalisée avec une masse de 200 mg pour 100 mL de colorant. Les concentrations initiales utilisées sont égales à 10 mg.L^{-1} pour chaque colorant, les concentrations résiduelles après ajout du complexe à chaque instant « t » ont été calculées à l'aide de la courbe d'étalonnage puis utilisées pour la détermination du pourcentage et de la capacité d'adsorption au fil du temps. Les résultats sont illustrés dans les **figure15** et **16**.

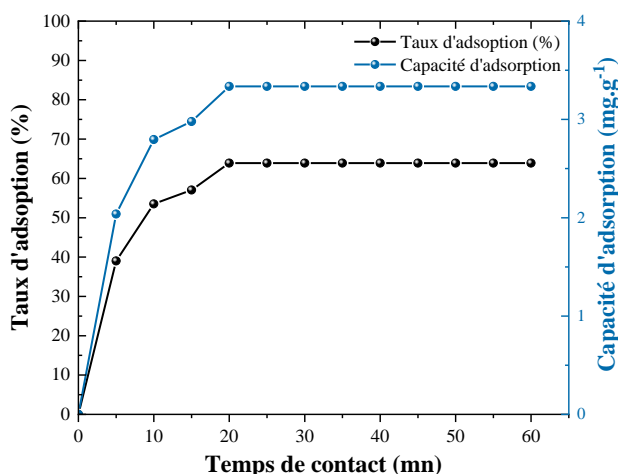


Figure 15 : Effet du temps de contact sur le taux et la capacité d'adsorption du BM en présence du complexe C1.

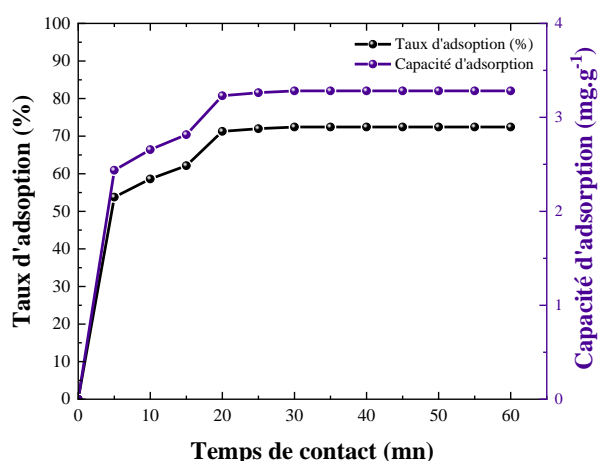


Figure 16 : Effet du temps de contact sur le taux et la capacité d'adsorption du VM en présence du complexe C1.

En parcourant les graphes, nous pouvons constater que le processus d'adsorption des deux colorants peut être divisé en deux étapes : une adsorption rapide du colorant sur la surface de l'adsorbant entre 0 minute à 5 minutes, suivit d'une adsorption assez lente de 5 minutes jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Le temps d'équilibre est atteint après 30 min de contact pour l'adsorption du VM et après 20 min pour l'adsorption du BM. Cette différence est probablement liée à la structure des molécules du colorant. De plus, la capacité maximale d'adsorption des deux colorants cationiques par le complexe C1 est relativement faible (3.28 mg.g^{-1} pour le VM et 3.33 mg.g^{-1} pour le BM) probablement due de la faible surface spécifique de cet adsorbant, cette dernière est une caractéristique fréquemment rencontrée chez les adsorbants métallo-organiques, qui en rigueur de leurs faible capacité d'adsorption, montrent généralement un taux d'adsorption assez satisfaisant [49] tel notre complexe. Les taux à l'équilibre d'adsorption du VM et BM sont

égaux à 72.4 % et 63.8%, indiquant que le colorant VM s'adsorbe mieux que le BM dans ces conditions initiales de concentration.

2.2.1. Modélisation des données cinétiques de l'adsorption des colorants par C1:

- **Modèle cinétique pseudo première ordre et pseudo second ordre :**

Les deux modèles cinétiques de pseudo-premier-ordre et pseudo-second ordre ont été appliqués dans le but de spécifier le mécanisme d'adsorption des deux colorants VM et BM par le complexe C1. Les figures 17, 18, 19, 20 montrent la représentation du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre et pseudo-second ordre, de l'adsorption du VM et BM, respectivement.

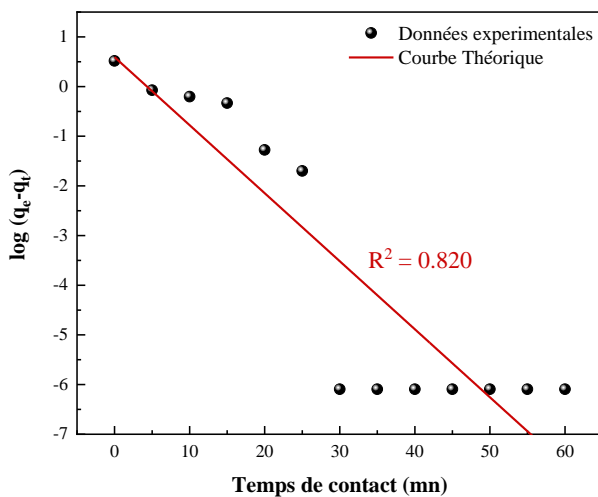


Figure 17 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre appliqué à l'adsorption du BM par C1.

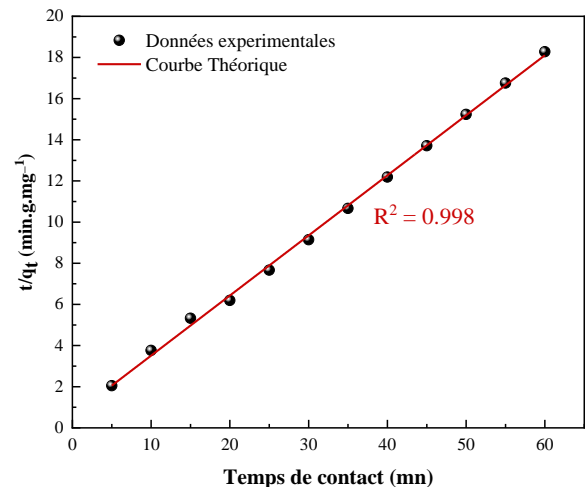


Figure 18: Modèle cinétique du pseudo second ordre appliqué à l'adsorption du BM par C1.

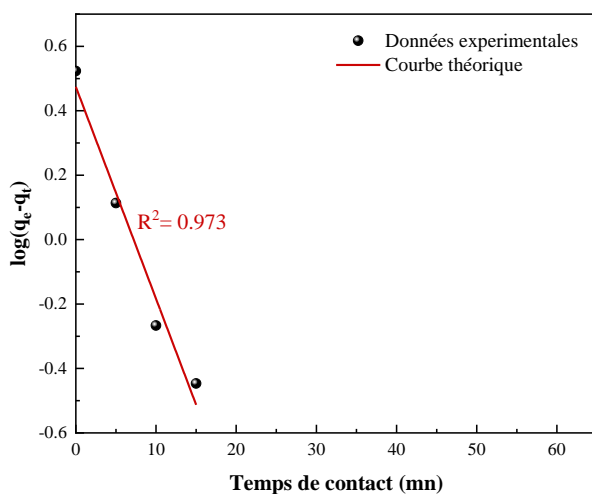


Figure 19 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre appliqué à l'adsorption du VM par C1.

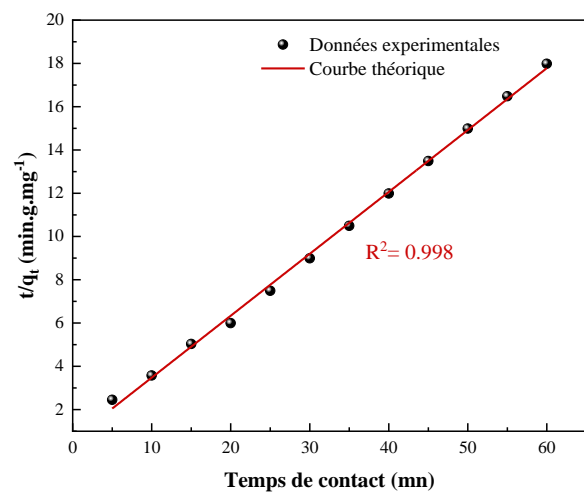


Figure 20 : Modèle cinétique du pseudo second ordre appliqué à l'adsorption du VM par C1.

On observe que l'adsorption de ces deux colorants par le complexe C1 s'accorde mieux avec le modèle cinétique pseudo-second ordre. Le **tableau 7** regroupe les différents paramètres cinétiques calculés. Les résultats obtenus confirment que le modèle pseudo second ordre est applicable pour décrire l'adsorption du VM et du BM par le complexe C1. Les coefficients de corrélation pour les deux colorants sont de l'ordre de 0,998 et les quantités d'adsorption déterminées par ce modèle sont très proches de celles trouvées expérimentalement pour les deux colorants.

Tableau 7 : Paramètres de cinétique du modèle pseudo second ordre appliqué pour l'adsorption du VM et BM par C1.

Colorant	$q_{e,exp}(mg \cdot g^{-1})$	Pseudo second ordre		
		$q_{e,cal}(mg \cdot g^{-1})$	$k_2(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
BM	3.336	3.490	1.332×10^{-1}	0,998
VM	3.282	3.425	1.143×10^{-1}	0,998

Selon la littérature, le modèle pseudo second ordre suggère qu'une étape de chimisorption se déroule durant le processus d'adsorption entre l'adsorbat et l'adsorbant [50,51] dans notre cas le colorant et le complexe C1.

- **Modèle de diffusion intra-particulaire :**

Le tracé du modèle de diffusion intra-particulaire lors de l'adsorption des deux colorants par le complexe C1 est représenté sur la figure 21 et la figure 22.

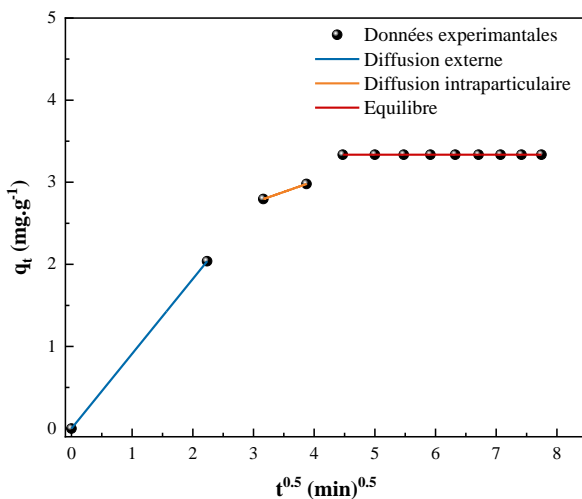


Figure 21:Modèle diffusion intra-particulaire appliqué à l'adsorption du BM par C1.

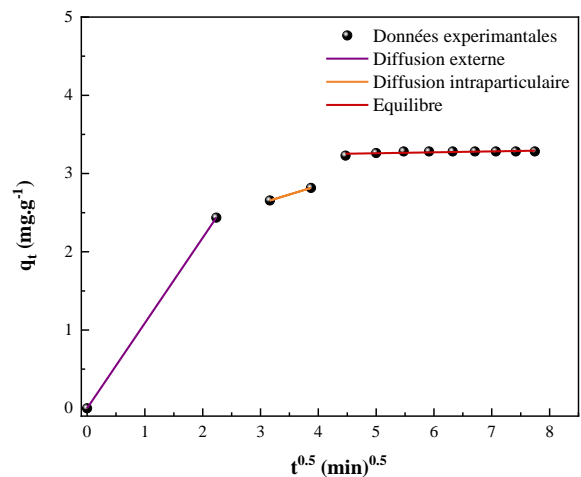


Figure 22: Modèle diffusion intra-particulaire appliqué à l'adsorption du VM par C1.

Tableau 8 : Paramètres de cinétique du modèle de diffusion intra-particulaire appliqué pour l'adsorption du VM et BM par C1.

Colorant	Modèle de diffusion intra-particulaire								
	Diffusion externe			Diffusion intra-particulaire			Equilibre		
	K_{int}	β	R^2	K_{int}	β	R^2	K_{int}	β	R^2
BM	0.911	0	1	0.258	1.977	1	0	3.333	0.998
VM	1.089	0	1	0.225	1.942	1	0.011	3.199	0.539

Dans les deux cas d'adsorption des deux colorants par C1, le tracé $q_t = f(t^{0.5})$ représente plusieurs lignes droites, il s'agit d'une multi-linéarité, cette dernière indique que le processus d'adsorption est constitué de plusieurs étapes. La première ligne correspond à l'étape initiale décrite par la diffusion externe, lié au transfert de masse vers la surface extérieure de l'adsorbant; la deuxième décrit l'étape d'adsorption progressive par diffusion intra-particulaire, étant une étape contrôlant le taux d'adsorption, et enfin la troisième montre l'étape finale d'équilibre dans laquelle la diffusion des particules du colorant commence à ralentir, en raison des concentrations résiduelles extrêmement faibles du colorant en solution. Les paramètres déterminés par le modèle de diffusion sont présentés dans le **tableau 8**.

D'après le **tableau 8**, les constantes de diffusion intra-particulaire du processus d'adsorption du BM et VM sont assez proches soit $0.258 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{0.5}$ et $0.225 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{0.5}$, alors qu'à la première étape « diffusion externe » la constante de diffusion du VM est largement supérieure à celle du BM indiquant que le processus de diffusion des molécules du VM vers la surface externe du complexe C1 se fait plus rapidement par rapport à celui du BM, ceci explique le taux élevé d'adsorption du colorant VM (**figure 22**).

D'autre part, il est clair que la deuxième ligne droite, correspondante à l'étape de la diffusion intra-particulaire ne passe pas par l'origine ($\beta \neq 0$) indiquant que dans ce cas, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitative contrôlant le taux d'adsorption des deux colorants par le complexe C1 et que plus d'une étape affecte le processus d'adsorption [52], probablement la chimisorption, dont les points expérimentaux s'alignent

au pseudo-second ordre avec de très hauts coefficients de régression comme démontré précédemment dans la partie « cinétique d'adsorption ».

2.3. Effet des conditions Initiales sur l'adsorption des colorants cationiques

2.3.1. Effet de la masse du complexe sur l'adsorption

La quantité d'adsorbant est un facteur important qui influence le processus d'adsorption, à travers le rapport quantitatif de l'adsorbant à l'adsorbant. Dans cette partie, afin d'estimer la quantité optimale des complexe à ajouter à la solution colorée, les expériences ont été menées en utilisant 100 mL de la solution de bleu de méthylène et de la solution de violet de méthylène à 10 mg.L^{-1} , à laquelle différentes quantités des ont été ajoutées variant de 50mg à 1000mg.

2.3.2. Effet de la masse du complexe C1 sur l'adsorption

Après 60 mn de contact, les concentrations résiduelles ont été mesurée et des courbes représentant l'effet de la quantité d'adsorbant sur le taux et la capacité d'adsorption, en présence du complexe C1 ont été construite et illustré dans les Figures 23 et 24.

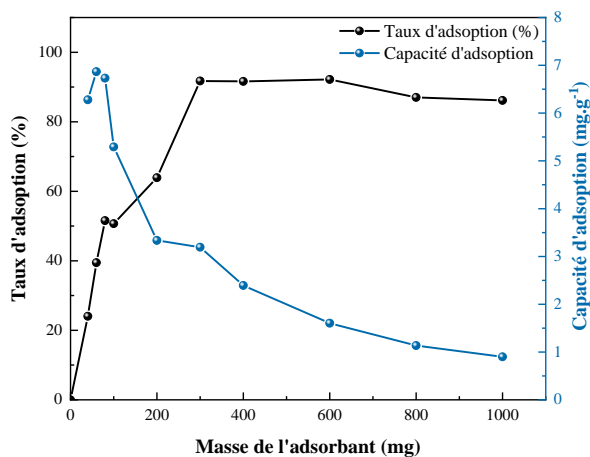


Figure 23: Effet de la quantité du complexe C1 sur le taux d'adsorption et la capacité d'adsorption du BM.

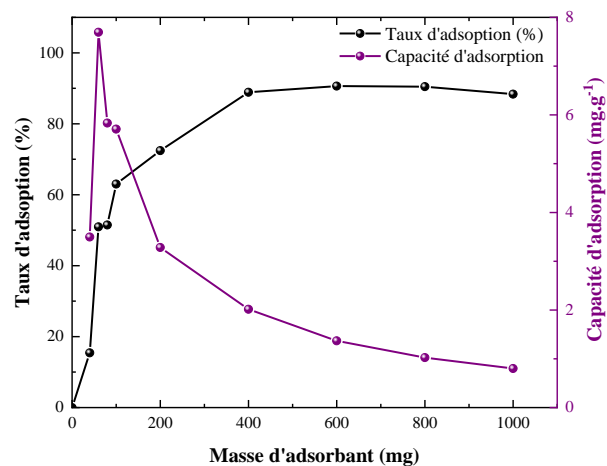


Figure 24: Effet de la quantité du complexe C1 sur le taux d'adsorption et la capacité d'adsorption du VM.

On observe que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant jusqu'à atteindre 600 mg du complexe C1 pour les deux colorants, où le taux d'adsorption correspondant à 92.18% pour le BM et 90.61% pour le VM. Au-delà de cette masse, le taux d'adsorption diminue légèrement. 600 mg a été donc choisie comme masse

optimale pour les expériences à venir. De plus, les quantité d'adsorption ont connus une baisse dramatique de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, ce comportement est couramment observé dans le cas d'adsorption des colorants par des matériaux de même nature que les nôtres « complexes métalliques »[49].

2.3.3. Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption par C1

L'un des paramètres les plus importants qui influencent l'adsorption d'un colorant est sa concentration initiale. En effet, la taux d'adsorption d'un adsorbant dépend indirectement de sa concentration initiale. A cet égard, une série d'expériences d'adsorption du BM et VM ont été réalisées pour les masses adéquates de complexe, immergées dans des solutions de concentrations variant entre 10 et 50 mg.L⁻¹.

L'effet de la concentration initiale des colorants sur le pourcentage et la capacité d'adsorption par le complexe C1 est illustré dans les figures 25 et 26.

Une augmentation du pourcentage d'adsorption des deux colorants sur le complexe Cu-SK a été remarquée avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. À des concentrations élevées variant de 30 à 50 mg.L⁻¹, le taux d'adsorption du VM continue a augmenté jusqu'à atteindre une valeur de 97.63%. En revanche, une diminution du taux d'adsorption du BM a été observée de 30 mg.L⁻¹ à 40 mg.L⁻¹. Contrairement au taux d'adsorption, capacité d'adsorption des deux colorants par le complexe Cu-SK croit continuellement.

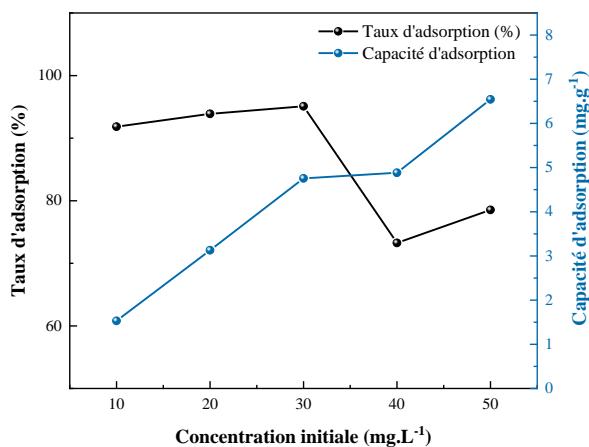


Figure 25: Effet de la concentration initiale sur le taux et la capacité d'adsorption du BM par le complexe C1.

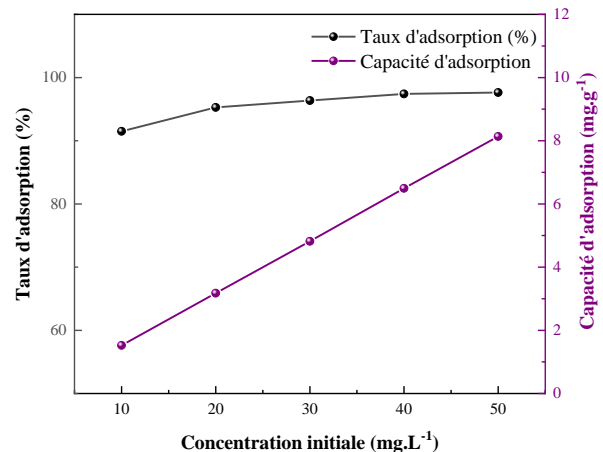


Figure 26: Effet de la concentration initiale sur le taux et la capacité d'adsorption du VM par le complexe C1.

2.3.4. Effet du pH sur l'adsorption des colorants cationiques :

Le pH de la solution joue un rôle clé dans le processus d'adsorption, car il affecte la charge de surface de l'adsorbant en variant les valeurs de pH de la solution de colorant, entraînant une amélioration ou une diminution de l'efficacité d'élimination du colorant. Dans cette partie, l'influence du pH sur l'adsorption du BM et du VM par le complexe a été étudiée, sur des solutions de concentration fixe égale à 10mg.L^{-1} .

Des masses de 600 mg du complexe C1 ont été immergés dans 6 solutions de 100ml de colorant, de concentration fixe égale à 10mg.L^{-1} , les valeurs de pH ont été ajustées de 3 à 9, par addition de solutions de HCl (0,1 N) et de NaOH (0,1 N) dans chaque solution.

La variation du taux et de la capacité d'adsorption du BM et du VM par le complexe C1 est représentée sur les figures 27 et 28. Le taux du BM adsorbé par ce complexe augmente dans l'intervalle du pH 3-6 pour atteindre une valeur maximale égale à 97.62 % puis il diminue. L'évolution de l'élimination du VM présente une allure similaire, la valeur du taux d'adsorption a été 93.71%, à pH = 6.

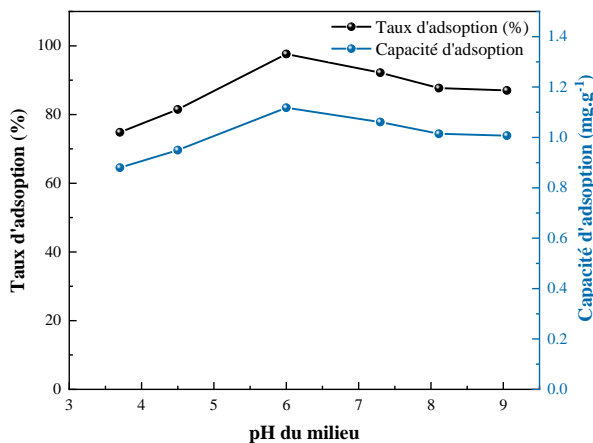


Figure 27: Effet du pH sur le taux d'adsorption et la capacité d'adsorption du BM par le complexe C1

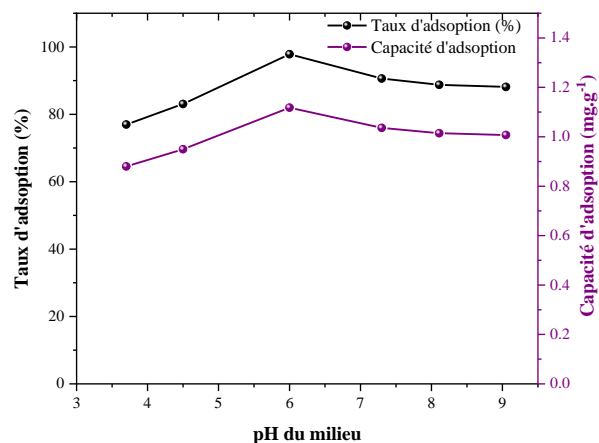


Figure 28: Effet du pH sur le taux d'adsorption et la capacité d'adsorption du VM par le complexe C1.

2.4. Isothermes d'adsorption des colorants cationiques :

L'étude des isothermes d'adsorption, décrivant les interactions entre l'adsorbant et les adsorbants dans un système d'adsorption, est une étape importante dans la conception industrielle du procédé d'adsorption. En effet, le processus d'adsorption est un processus qui se passe en surface, où les molécules d'adsorbant se fixe à la surface de l'adsorbant en formant une monocouche ou des multicouches, en subissant une chimisorption ou physisorption, dans des sites d'adsorption homogènes ou hétérogènes. Une modélisation des équilibres d'adsorption par

des lois mathématiques c'est donc avérée nécessaire pour une bonne compréhension d'un processus d'adsorption quelconque.

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à représenter, par des lois mathématiques, la relation à l'équilibre entre la concentration de polluant en phase liquide (C_e) et celle adsorbée sur le matériau (q_e). Dans cette étude, l'équilibre d'adsorption est analysé en utilisant cinq solutions de colorant de concentrations initiales différentes : 10, 20, 30, 40, et 50 mg.L^{-1} à température ambiante. Les capacités d'adsorption à l'équilibre et leur concentration d'équilibre ont été adaptées à quatre modèles d'isotherme, à savoir le modèle de Langmuir, Freundlich pour trouver le modèle approprié, pouvant décrire préalablement le processus d'adsorption des deux colorants sur le complexe C1.

2.4.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir décrit les surfaces absorbantes homogènes où une monocouche d'adsorbat est formée. L'une des constantes les plus intéressante de ce modèle est la quantité maximale adsorbée $q_m(\text{mg.g}^{-1})$ qui décrit la quantité que peut adsorber le matériau jusqu'à saturation.

Le tracé de $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction C_e à partir des points expérimentaux obtenue, permet d'acquérir aux valeurs des constantes de Langmuir. Les **figures 29 et 30** représentent l'application du modèle de Langmuir à l'adsorption du BM et VM par le complexe C1

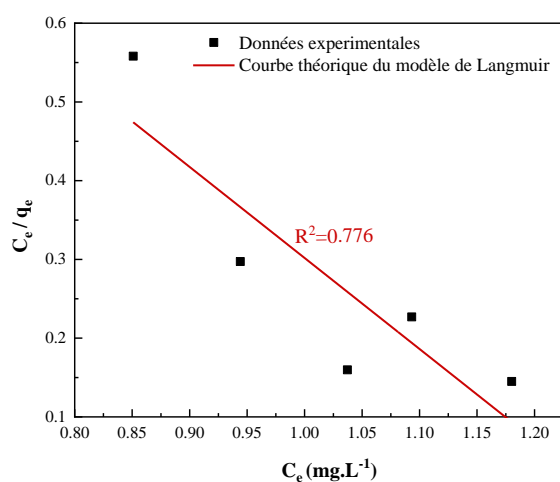


Figure 29: Isotherme de Langmuir adapté à l'adsorption du VM par C1

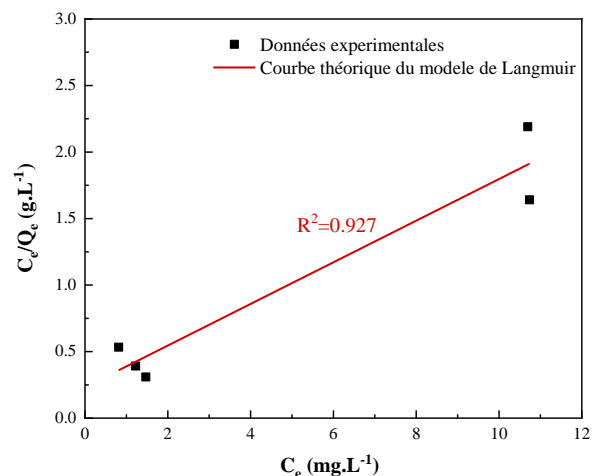


Figure 30: Isotherme de Langmuir adapté à l'adsorption du BM par C1

Les paramètres calculés au moyen du modèle de Langmuir pour l'adsorption du VM et BM sont présentés dans le **tableau 9**.

4.2 Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich décrit un type physique d'adsorption dans lequel l'adsorption se produit en plusieurs couches. L'isotherme de Freundlich suppose également que les sites d'adsorption sont hétérogènes, la valeur de la constante n est un critère important permettant de prédire si le processus d'adsorption est favorable ou non par ce modèle.

Les résultats des équilibres obtenus ont été aussi modélisés en utilisant le modèle empirique de Freundlich, les tracés $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, pour chaque cas d'adsorption, sont représentés dans les **figures 31 et 32**.

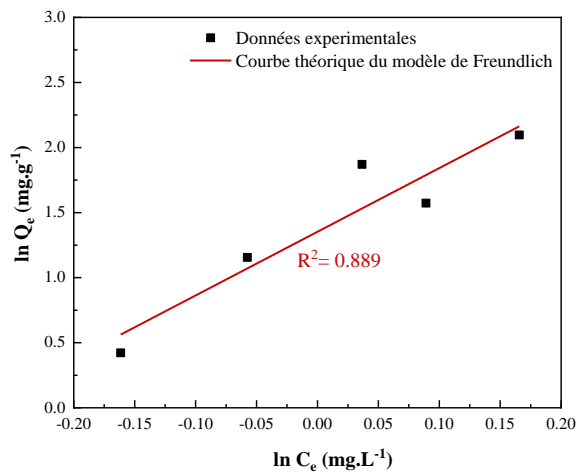


Figure 31: Isotherme de Freundlich adapté à l'adsorption du VM par C1.

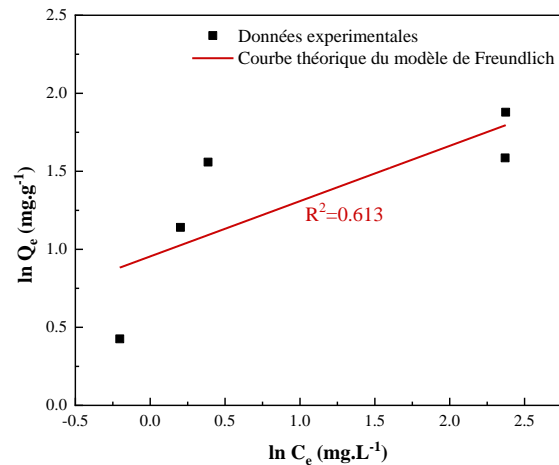


Figure 32 : Isotherme de Freundlich adapté à l'adsorption du BM par C1.

Les paramètres calculés au moyen du modèle de Freundlich pour l'adsorption sont présentés dans le **tableau 9**.

Tableau 9 : Les paramètres calculés au moyen du modèle de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du VM et BM

Modèles	Paramètres	Adsorbant	
		VM	BM
Langmuir	q_m (mg.g ⁻¹)	-0.865	6.410
	K_L (L.mg ⁻¹)	7.93×10^{-1}	6.71×10^{-1}
	R^2	0.776	0.927
Freundlich	N	0.204	2.857
	K_F (mg.g ⁻¹)	3.857	2.585
	R^2	0.889	0.613

Les deux processus d'adsorption du VM et du BM par le complexe C1 suivent des modèles différents. En effet, le coefficient de corrélation R^2 a été proche de 1 ($R^2 = 0.889$) pour l'adsorption du VM par le complexe C1 décrivant le modèle des adsorptions en multicouches à savoir le modèle de Freundlich. En ce qui concerne l'adsorption du BM par le complexe C1, le modèle de Langmuir a donné une bonne corrélation ($R^2=0.927$). Ceci exprime que l'adsorption des molécules du BM se fait en monocouche sur les sites d'adsorption de la surface du C1, contrairement à l'adsorption du VM qui se fait en multicouche.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous intéressons aux ressources en eaux polluées par les contaminants organiques qui peuvent causer divers problèmes de santé, à titre d'exemple, les colorants organiques, qui constituent une importante source de pollution, et sont essentiellement le résultat de rejets industriels.

Cette étude a eu pour objectif d'évaluer la possibilité d'utiliser un complexe métallique comme étant un adsorbant performant, dans le but d'éliminer divers colorants industriels, cationiques et anioniques. Nous avons choisi de préparer l'adsorbant à partir d'une synthèse directe et rapide en présence de nitrate de cuivre et de sel organique à savoir le sorbate de potassium. Notre modeste travail présente un double aspect environnemental, d'une part une utilisation de produits relativement inoffensifs comme produits de départ, et d'autre part, l'étude de l'efficacité adsorbante du complexe métallique vis-à-vis des colorants polluants.

Les premiers résultats obtenus ont permis de constater que les taux d'adsorption de matériaux ont atteint des valeurs promettantes après seulement cinq minutes de contact avec les solutions polluantes, le temps d'équilibre a été fixé à soixante minutes. L'évaluation des conditions initiales a permis de fixer le pH optimal de la solution polluante, de plus une caractéristique très intéressante a été remarquée lors de l'augmentation de la concentration du colorant, il s'agit d'une augmentation significative des capacités d'adsorption en présence de matériaux. En dépit des masses d'adsorbant utilisées qui sont assez élevées, les résultats démontrent le grand potentiel du complexe préparé en tant qu'adsorbant moins coûteux pour le traitement des effluents industriels.

Ce travail ouvre alors de nouvelles perspectives vis-à-vis de matériau étudié. Le contrôle du pH du milieu et donc de la charge superficielle est un paramètre important à explorer dans le futur, pouvant élargir le domaine de sélection de ces adsorbants vis-à-vis des colorants en particulier les colorants anioniques. Une étude de la régénération de la surface de ces matériaux permettra de mieux se rapprocher aux conditions de traitement réel afin d'envisager une future application de ce matériau à l'échelle industriels. De plus, il sera éventuellement intéressant de tester notre adsorbant en présence de d'autres contaminants notamment les effluents organiques tels que les molécules pharmaceutiques et inorganiques à savoir les métaux lourds dans les traitements des eaux résiduaires, dans le but de préserver un environnement sain et viable.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] V. Katheresan, J. Kansedo, et S. Y. Lau, « Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, n° 4, p. 4676-4697, août 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060.
- [2] M. Alizadeh-Bavieh, V. Nobakht, T. Sedaghat, L. Carlucci, P. Mercandelli, et M. Taghavi, « Selective cationic dye sorption in water by a two-dimensional zinc-carboxylate coordination polymer and its melamine-formaldehyde foam composite », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 294, p. 121855, févr. 2021, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121855.
- [3] V. K.-M. Au, « Recent Advances in the Use of Metal-Organic Frameworks for Dye Adsorption », *Front. Chem.*, vol. 8, p. 708, août 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00708.
- [4] E. Rápó et S. Tonk, « Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021) », *Molecules*, vol. 26, n° 17, p. 5419, sept. 2021, doi: 10.3390/molecules26175419.
- [5] K. D. Belaid et S. Kacha, « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois », *rseau*, vol. 24, n° 2, p. 131-144, oct. 2011, doi: 10.7202/1006107ar.
- [6] M. Chugh et N. Bharadvaja, « Phycoremediation of Dyes: An Overview on Mechanism, Challenges, and Prospects », *EEC*, p. 752-757, juin 2022, doi: 10.53550/EEC.2022.v28i02.026.
- [7] V. Katheresan, J. Kansedo, et S. Y. Lau, « Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, n° 4, p. 4676-4697, août 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060.
- [8] « Chapter 6. Industry-Specific Water Treatment: Case Studies », p. 269.
- [9] S. Benkhaya, S. M' rabet, et A. El Harfi, « A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes », *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 115, p. 107891, mai 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [10] G. Z., M. Kostoglou, N. K., et D. N., « Decolorization of Dyeing Wastewater Using Polymeric Absorbents - An Overview », in *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, M. Gunay, Éd. InTech, 2013. doi: 10.5772/52817.

Références bibliographiques

- [11] N. P. Raval, P. U. Shah, et N. K. Shah, « Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption », *Appl Water Sci*, vol. 7, n° 7, p. 3407-3445, nov. 2017, doi: 10.1007/s13201-016-0512-2.
- [12] I. Khan *et al.*, « Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation », *Water*, vol. 14, n° 2, p. 242, janv. 2022, doi: 10.3390/w14020242.
- [13] R. W. Sabnis, *Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Application*, John Wiley and Sons. 2010.
- [14] M. SAIDI et M. TEBSI, « Dégradation photocatalytique du méthyl violet 2B en solution aqueuse », Thèse de Master, Université Abou Bekr Belkaid, 2017.
- [15] S. Tetteh, R. Zugle, A. Ofori, et J. P. K. Adotey, « Kinetics and Equilibrium Thermodynamic Studies of the Adsorption of Phenolphthalein and Methyl Orange onto Muscovite Clay », p. 6.
- [16] R. Rehman, A. Abbas, S. Murtaza, T. Mahmud, M. Salman, et U. Shafique, « Comparative Removal of Congo Red Dye from Water by Adsorption on *Grewia asiatica* Leaves, *Raphanus sativus* Peels and Activated Charcoal », p. 9.
- [17] S. Busetty, « Environmental Treatment Technologies: Adsorption », in *Handbook of Environmental Materials Management*, C. M. Hussain, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2019, p. 1367-1397. doi: 10.1007/978-3-319-73645-7_37.
- [18] Debi P.S, « Characterization and study of adsorption of methylene blue dye using activated carbon », Thèse de Licence, National Institute of Technology, Rourkela.
- [19] C. Vagner, « Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse », Thèse de Doctorat, Université de Metz, 2003.
- [20] M. Zbair et S. Bennici, « Survey Summary on Salts Hydrates and Composites Used in Thermochemical Sorption Heat Storage: A Review », *Energies*, vol. 14, n° 11, p. 3105, mai 2021, doi: 10.3390/en14113105.
- [21] O. Kheliel, « Les nitrates dans les eaux souterraines de la région de Biskra et possibilités de traitement », Thèse de Doctorat, 2018.

Références bibliographiques

- [22] K. D. Belaid et S. Kacha, « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois », *rseau*, vol. 24, n° 2, p. 131-144, oct. 2011, doi: 10.7202/1006107ar.
- [23] K. Zhang et S.-T. Yang, « Effect of pH on Fumaric Acid Adsorption onto IRA900 Ion Exchange Resin », *Separation Science and Technology*, vol. 50, n° 1, p. 56-63, janv. 2015, doi: 10.1080/01496395.2014.956182.
- [24] R. Ragadhita et A. B. D. Nandiyanto, « How to Calculate Adsorption Isotherms of Particles Using Two-Parameter Monolayer Adsorption Models and Equations », *Indonesian J. Sci. Technol*, vol. 6, n° 1, p. 205-234, janv. 2021, doi: 10.17509/ijost.v6i1.32354.
- [25] S. Lin *et al.*, « Adsorption behavior of metal–organic frameworks for methylene blue from aqueous solution », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 193, p. 27-34, juill. 2014, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.03.004.
- [26] T. SANTHI, S. MANONMANI, et T. SMITHA, « Kinetics And Isotherm Studies On Cationic Dyes Adsorption Onto Annona Squamosa Seed Activated Carbon », *International Journal of Engineering Science and Technology*, vol. 2, n° 3, p. 287-295, 2010.
- [27] H. K. Hami, R. F. Abbas, A. S. Mahdi, et A. A. Maryoosh, « An Overview of Using Error function in Adsorption Isotherm Modeling », *MJPS*, vol. 8, n° 1, p. 22-30, oct. 2020, doi: 10.52113/2/08.01.2021/22-30.
- [28] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, et P. J. Stang, « Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials », *Chem. Rev.*, vol. 113, n° 1, p. 734-777, janv. 2013, doi: 10.1021/cr3002824.
- [29] Y. Li, C. Gao, J. Jiao, J. Cui, Z. Li, et Q. Song, « Selective Adsorption of Metal–Organic Framework toward Methylene Blue: Behavior and Mechanism », *ACS Omega*, vol. 6, n° 49, p. 33961-33968, déc. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c05299.

Références bibliographiques

- [30] H. Raza *et al.*, « Synthesis of a 2D copper (II)-carboxylate framework having ultrafast adsorption of organic dyes », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 602, p. 43-54, nov. 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2021.05.169.
- [31] M. Alizadeh-Bavieh, V. Nobakht, T. Sedaghat, L. Carlucci, P. Mercandelli, et M. Taghavi, « Selective cationic dye sorption in water by a two-dimensional zinc-carboxylate coordination polymer and its melamine-formaldehyde foam composite », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 294, p. 121855, févr. 2021, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121855.
- [32] A. Liu *et al.*, « Selective adsorption activities toward organic dyes and antibacterial performance of silver-based coordination polymers », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 512, p. 730-739, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2017.10.099.
- [33] E. García, R. Medina, M. Lozano, I. Hernández Pérez, M. Valero, et A. Franco, « Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron- Benzenetricarboxylate », *Materials*, vol. 7, n° 12, p. 8037-8057, déc. 2014, doi: 10.3390/ma7128037.
- [34] J. Stopforth et T. Kudron, « Sorbic Acid and Sorbates », in *Antimicrobial in Food*, 4ème édition., Taylor & Francis Group, 2020, p. 44.
- [35] K. Karthik et A. M. Qadir, « Synthesis and Crystal Structure of a New Binuclear Copper (II) Carboxylate Complex as a Precursor for Copper(II) Oxide Nanoparticles », *J Struct Chem*, vol. 60, n° 7, p. 1126-1132, juill. 2019, doi: 10.1134/S002247661907014X.
- [36] D. Liu, Z. Xie, L. Ma, et W. Lin, « Three-Dimensional Metal–Organic Frameworks Based on Tetrahedral and Square-Planar Building Blocks: Hydrogen Sorption and Dye Uptake Studies », *Inorg. Chem.*, vol. 49, n° 20, p. 9107-9109, oct. 2010, doi: 10.1021/ic1009169.
- [37] « The Carbonyl Group, Part V: Carboxylates—Coming Clean », Spectroscopy Online. <https://www.spectroscopyonline.com/view/carbonyl-group-part-v-carboxylates-comingclean> (consulté le oct. 05, 2021).
- [38] « Applications in Coordination Chemistry », in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 1273. doi: 10.1002/9780470405888.ch1.

Références bibliographiques

- [39] « chapitre15_spectroscopieIR.pdf ». Consulté le : août 18, 2021. [En ligne]. Disponible sur:
http://dlecorgnechimie.fr/wpcontent/uploads/2014/11/chapitre15_spectroscopieIR.pdf
- [40] «The Carbonyl Group, Part V: Carboxylates-Coming Clean». <https://www.spectroscopyonline.com/view/carbonyl-group-part-v-carboxylates-comingclean> (consulté l'août 19, 2021).
- [41] «tablesir.pdf». Consulté le: août 18, 2021. [En ligne]. Disponible sur:
<http://lmspn.uqam.ca/fichiers/tablesir.pdf>
- [42] «IR_lectureNotes.pdf ». Consulté le: oct. 05, 2021. [En ligne]. Disponible sur :
http://www1.udel.edu/chem/fox/IR_lectureNotes.pdf
- [43] «site.pdf». Consulté le: août 18, 2021. [En ligne]. Disponible sur :
<https://cours.espci.fr/site.php?id=26&fileid=689>
- [44] G. Deacon, «Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination», *Coord. Chem. Rev.*, vol. 33, no 3, p. 227250, oct. 1980, doi: 10.1016/S0010-8545(00)80455-5.
- [45] F. Wypych, G. Guadalupe Carbajal Arízaga, et J. E. Ferreira da Costa Gardolinski, «Intercalation and functionalization of zinc hydroxide nitrate with mono- and dicarboxylic acids», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 283, no 1, p. 130138, mars 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2004.08.125.
- [46] W. J. Geary, *Coordination Chemistry Reviews*, 7, 81.1971.
- [47] G. Deacon, « Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 33, no 3, p. 227250, oct. 1980, doi: 10.1016/S0010-8545(00)80455-5.
- [48] C. Gawlig, J. Jung, D. Mollenhauer, et S. Schindler, « Synthesis and characterization of copper complexes with tripodal ligands bearing amino acid groups », *Z. FürAnorg. Allg. Chem.*, vol. 647, no 8, p. 951959, avr. 2021, doi: 10.1002/zaac.202000320.
- [49] Y. Li, C. Gao, J. Jiao, J. Cui, Z. Li, et Q. Song, « Selective Adsorption of Metal–Organic Framework toward Methylene Blue: Behavior and Mechanism », *ACS Omega*, vol. 6, n° 49, p. 33961-33968, déc. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c05299.

Références bibliographiques

- [50] S. Lin *et al.*, « Adsorption behavior of metal–organic frameworks for methylene blue from aqueous solution », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 193, p. 27-34, juill. 2014, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.03.004.
- [51] E. García, R. Medina, M. Lozano, I. Hernández Pérez, M. Valero, et A. Franco, « Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron- Benzenetricarboxylate », *Materials*, vol. 7, n° 12, p. 8037-8057, déc. 2014, doi: 10.3390/ma7128037.
- [52] K. Zhang et S.-T. Yang, « Effect of pH on Fumaric Acid Adsorption onto IRA900 Ion Exchange Resin », *Separation Science and Technology*, vol. 50, n° 1, p. 56-63, janv. 2015, doi: 10.1080/01496395.2014.956182.