

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Chimie de l'environnement

Thème

**Etude de l'adsorption d'un colorant anionique sur
un composite charbon actif / magnétite**

Présenté par : BENTALEB Hayet

BELKHIR Lynda

Soutenu publiquement, le 14 / 07 / 2019, devant le Jury composé de :

M ^r MECHOUET Mourad	PRESIDENT	MCA	UMMTO
M ^{me} MEZIANE Dalila	PROMOTRICE	PROFESSEUR	UMMTO
M ^{me} HIKEM Djamilia	EXAMINATRICE	MCA	UMMTO
M ^{me} BEKDA Hamida	EXAMINATRICE	MCB	UMMTO

Année universitaire 2018 /2019

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de chimie physique
Département de chimie

Faculté des Science de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi
Ouzou

Notre gratitude s'adresse à Mme MEZIANE, pour son encadrement, son orientation, ses conseils et la disponibilité qu'elle nous a témoignés pour nous permettre de mener à bien ce travail.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à Mr MECHOUET qui a accepté de présider le jury de soutenance pour tout ce qu'il nous a pu apprendre qu'il trouve ici l'expression de notre profonde et sincère reconnaissance.

Mme HIKEM pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail, pour son aide et ses précieux conseils ; qu'il trouve ici nos plus profondes gratitude

Mme BEKDA pour avoir accepté d'examiner ce travail, sans son honorable présence il nous aurait été difficile de mener à bien ce travail ; qu'il trouve ici l'expression de notre grande reconnaissance.

Nous n'oublions pas de remercier les ingénieurs du laboratoire chimie physique de notre département, qui nous ont apporté une aide précieuse. Nos remerciements vont également à tous nos enseignants du département de Chimie de l'UMMTO

Enfin, nous remercions tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*A mes chers parents : ma mère, mon père qui
ont éclairé mon chemin et qui m'ont
encouragés et soutenus tout au long de
mes études*

A mes chers frères et sœurs

*A mon binôme Lynda pour le parcours
que nous avons fait ensemble*

*A tous mes amis particulièrement à
Nadia et Larbi*

Hayet





Dédicace

*Après de longues années ce modeste
manuscrit voit enfin le jour*

*Je le dédie à mes chers adorables et
agréables parents*

*A mon frère Juba ainsi qu'à ma chère
grande mère*

*A mon binôme Hayet pour le parcours
que nous avons fait ensemble*

A tous mes amis particulièrement à Cylia.

Lynda



A(%) : Taux d'adsorption

C₀ : Concentration initiale

C_f : Concentration finale

C_e : Concentration à l'équilibre

MO : Méthyle orange

Np : Nanoparticules d'oxyde de fer

Np-CA -1 : Nanoparticule d'oxyde de fer combinée au 2g du charbon actif (40% en Np)

Np-CA-2 : Nanoparticule d'oxyde de fer combinée au 2g charbon actif (25% en Np)

PhOH : Phénol

pH : Potentiel d'hydrogène

Q_e : Capacité d'adsorption

UV-visible : Ultra-violet visible.

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Classification des isothermes selon Giles et Smith.....	04
Figure 2: Structure chimique du colorant méthylorange	07
Figure 3: Structure moléculaire du méthylorange ; (a) forme anionique ; (b) forme zwitterionique	08
Figure 4 : Structure chimique du phénol	13
Figure 5 : Image illustrant les expériences d'adsorption.....	13
Figure 6: Variation du taux d'adsorption du MO en fonction du temps par les différents adsorbants	16
Figure 7: Variation du taux d'adsorption du MO par les différents adsorbants en fonction de la masse de l'adsorbant.....	17
Figure 8: Variation du taux d'adsorption du MO par les différents adsorbants en fonction de la concentration initiale	18
Figure 9 : Variation du taux d'adsorption du MO par les différents adsorbants fonction de la variation du pH.....	19
Figure 10 : Variation du taux d'adsorption du phénol par le charbon actif et Np-Charbon actif -2 en fonction de la variation du temps	20
Figure 11: Variation du taux d'adsorption de MO seul et en présence du phénol à différentes concentration par le Np-CA-2 en fonction de la variation du temps.....	20
Figure 12 : Variation du taux d'adsorption de MO en fonction de nombre de cycles d'adsorption-désorption.....	21
Figure 13: Modélisation de l'isotherme de Langmuir du charbon actif.....	23
Figure 14: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour les Np-CA-2	23
Figure 15: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour les Np-CA-1	24
Figure 16: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour le charbon actif	25
Figure 17: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour les Np-CA-2	26

LISTE DES FIGURES

Figure 18: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour les Np-CA-1	27
Figure 19 : Cinétique du pseudo-premier ordre pour le charbon actif	29
Figure 20 : Cinétique du pseudo-premier ordre pour les Np-CA-2.....	29
Figure 21 : Cinétique du pseudo-premier ordre pour les Np-CA-1.....	30
Figure 22 : Cinétique du pseudo-second ordre pour le charbon actif.....	31
Figure 23 : cinétique du pseudo-second ordre pour les NP-CA-2.....	32
Figure 24 : cinétique du pseudo-second ordre pour les NP-CA-1.....	32

Liste des tableaux

Tableau 1 : Quelques travaux effectués sur l'introduction des nanoparticules magnétiques dans divers matériaux.

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du colorant méthylorange.

Tableau 3 : Propriétés chimiques et propriétés physiques.

Tableau 4 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par le charbon actif en fonction de la variation du temps.

Tableau 5 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par Np- charbon actif 1 en fonction de la variation du temps.

Tableau 6 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par Np- charbon actif 2 en fonction de la variation du temps.

Tableau 7 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par le charbon actif en fonction de la concentration initiale.

Tableau 8 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par Np- charbon actif 1 en fonction de la concentration initiale.

Tableau 9 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par Np- charbon actif 2 en fonction de la concentration initiale.

Tableau 10 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par le charbon actif en fonction du pH.

Tableau 11 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par Np- charbon actif 1 en fonction du pH.

Tableau 12 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par Np-charbon actif 2 en fonction du pH.

Tableau 13 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du phénol par le charbon actif en fonction de la variation du temps.

Tableau 14 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du phénol par Np-charbon actif 2 en fonction de la variation du temps.

Tableau 15 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO et du phénol (50mg/L)

Liste des tableaux

par Np-charbon actif 2 en fonction de la variation du temps.

Tableau 16 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO et du phénol (12.5mg/L) par Np-charbon actif 2 en fonction de la variation du temps.

Tableau 17: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour les Np-CA-2.

Tableau 18: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour les Np-CA-1g.

Tableau 19 : Valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir.

Tableau 20 : Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour le charbon actif.

Tableau 21: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour les NP-CA-2.

Tableau 22: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour les NP-CA-1.

Tableau 23 : Valeurs des constantes de l'isotherme de Freundlich.

Tableau 24 : Cinétique du pseudo-premier ordre pour le charbon actif.

Tableau 25 : Cinétique du pseudo-premier ordre pour les Np-CA-2.

Tableau 26 : Cinétique du pseudo-premier ordre pour les Np-CA-1.

Tableau 27 : Valeurs des constantes de la cinétique du pseudo premier ordre.

Tableau 28 : Cinétique du pseudo-second ordre pour le charbon actif.

Tableau 28 : Cinétique du pseudo-second ordre pour les NP-CA-2.

Tableau 29 : Cinétique du pseudo-second ordre pour les Np-CA-1.

Tableau 30 : Valeurs des constantes de la cinétique du pseudo second ordre.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I : partie théorique

I. Généralités sur l'adsorption	3
I.1. Définition de l'adsorption	3
I.2. Les isothermes d'adsorption	3
I.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	5
I.4. Différents types d'adsorbants.....	5
II. Le magnétisme dans le traitement de l'eau	6
III. Description sur les polluants	7

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

I. Matériels et méthodes	10
II. Préparation des adsorbants.....	10
II.1.Préparation des nanoparticules d'oxyde de fer.....	11
II.2.Préparation des nanoparticules d'oxyde de fer charbon actif 1	11
II.3.Préparation des nanoparticules d'oxyde de fer charbon actif 2.....	11
III. Etude de l'adsorption du méthyle orange.....	12
IV. Les expériences d'adsorption.....	13
IV.1. Etude de quelques paramètres sur l'adsorption du MO	13
IV.2. Recyclage des adsorbants.....	14

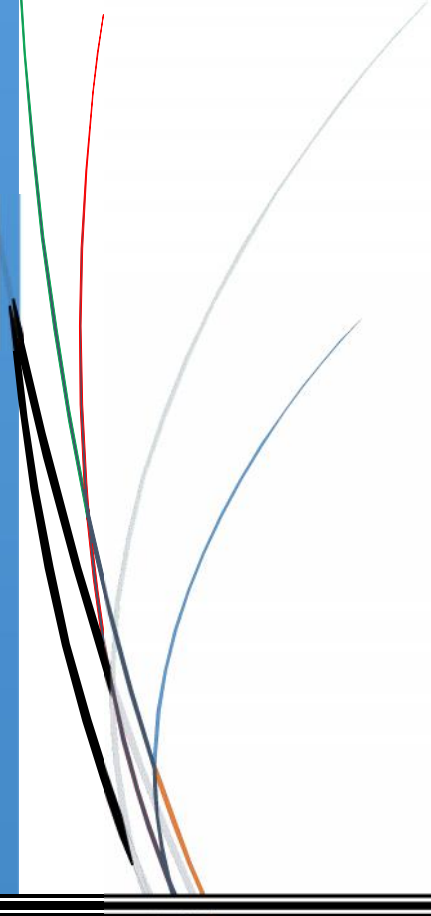
Chapitre III : Résultat et discussion

I. Etude de l'adsorption de méthyle orange par les différents adsorbants.	15
I.1.Variation du taux d'adsorption du méthyle orange par les différents adsorbants en fonction de temps de contact.....	15

Sommaire

I.2. Variation du taux d'adsorption du méthyle orange par les différents adsorbants en fonction de la masse de l'adsorbant	16
I.3. Variation du taux d'adsorption du méthyle orange par les différents adsorbants en fonction de la concentration initiale.....	17
I.4. Variation du taux d'adsorption du méthyle orange par les différents adsorbants en fonction du pH.....	18
I.5. Influence de la présence d'un autre polluant sur le taux d'adsorption du MO.....	19
I.6. Variation du taux d'adsorption du MO seul et en présence du phénol à différentes concentrations en fonctions du temps	19
II. Recyclage des adsorbants.....	20
III. La modélisation	21
III.1. Modèle de Langmuir	21
III.2. Modèle de Freundlich.....	24
III.3. Modèle du pseudo-premier ordre	27
III.4. Modèle du pseudo-second ordre	29
Conclusion	33

Introduction générale



Les rejets industriels dans les domaines énergétiques, de la production et de la transformation des métaux, de l'industrie de la pâte à papier, ou la teinture de textile et la tannerie, portent un préjudice à notre environnement dans toutes ses composantes : air, eau et sol. Les effluents de ces activités sont chargés en produits chimiques très toxiques qui sont dans leur grande partie non biodégradables. Des directives de l'Agence Européenne de l'Environnement (AEE), obligent tous les industriels à réduire fortement aussi bien les émissions atmosphériques que les effluents trop chargés. Ainsi chaque industriel est tenu d'appliquer les meilleures techniques disponibles [1].

Au fil du temps, de nombreuses techniques ont été mises au point pour l'élimination des divers polluants présents dans les eaux usées, telles que la coagulation, la précipitation, électrolyse, photolyse, extraction, oxydation, traitements biologiques, et l'adsorption [2].

Parmi ces méthodes de décontamination, l'adsorption est considérée comme l'une des meilleurs techniques en raison de sa grande efficacité, son coût relativement peu élevé et de sa simplicité de conception et de mise en œuvre.

Le charbon actif (CA) est l'adsorbant le plus utilisé pour le traitement d'effluents industriels. Cependant le charbon actif présente quelques inconvénients dus à une séparation difficile. En effet, lorsqu'il est saturé il est généralement détruit par incinération ou déposé en décharge, deux voies coûteuses du point de vue économique ou environnemental. Pour cette raison la recherche des adsorbants recyclables a fait l'objet d'une attention particulière ces dernières années. Et parmi les solutions envisagées figure l'élaboration de matériaux composites.

Dans ce présent mémoire le choix est porté sur la combinaison des nanoparticules d'oxyde de fer et du charbon actif.

La performance de ce nanocomposite en tant qu'adsorbant recyclable sera ensuite testée dans l'adsorption du méthyle orange, Pris comme polluant model.

Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour l'effet des nanocomposites qui sont obtenus par la combinaison des nanoparticules d'oxydes de fer avec le charbon actif sur le recyclage.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres :

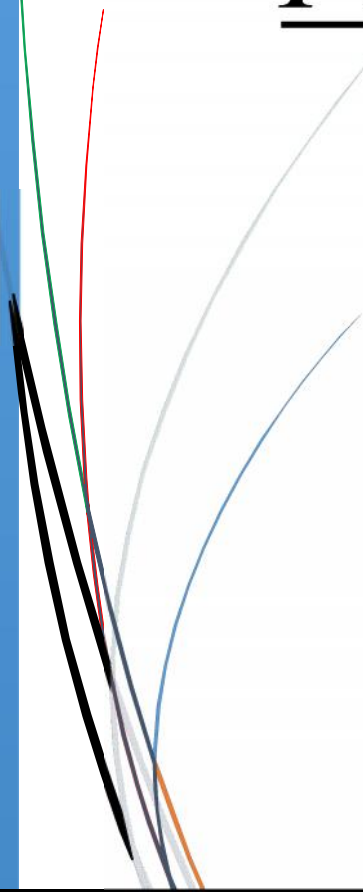
Le premier chapitre est une partie théorique traitant des généralités sur le phénomène d'adsorption et les polluants utilisés lors de la synthèse des adsorbants.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des procédures expérimentales.

Les résultats de cette étude seront présentés et discutés dans le troisième chapitre.

CHAPITRE I

Partie théorique



Pour réduire les effets néfastes des polluants sur l'environnement, plusieurs procédés de traitement des eaux usées sont mis en œuvre. Parmi ces différentes techniques figurent l'adsorption.

I. Généralités sur l'adsorption

I.1. Définition d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide.

Ce processus est donc basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waals, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques.

- **Adsorption chimique**

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [3]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 40 et 200 Kcal/mol [4].

- **Adsorption physique (physisorption)**

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [3]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (la liaison physique est plus faible). La physisorption est rapide et réversible.

I.2. Les isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité de soluté adsorbé par unité de masse (Q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté en solution [6].

La quantité de méthylorange adsorbée est la différence entre la quantité initiale et la quantité finale de méthylorange en solution.

La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Q_e) est calculée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

Avec :

Q_e : La quantité de soluté adsorbée (mg .g-1).

V : Volume de la solution (L).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/L).

C_e : Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

Giles et Smith (1974) [7] ont répertorié quatre isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide : les isothermes de type L, S, C et H dont les allures sont présentées à la Figure 1.

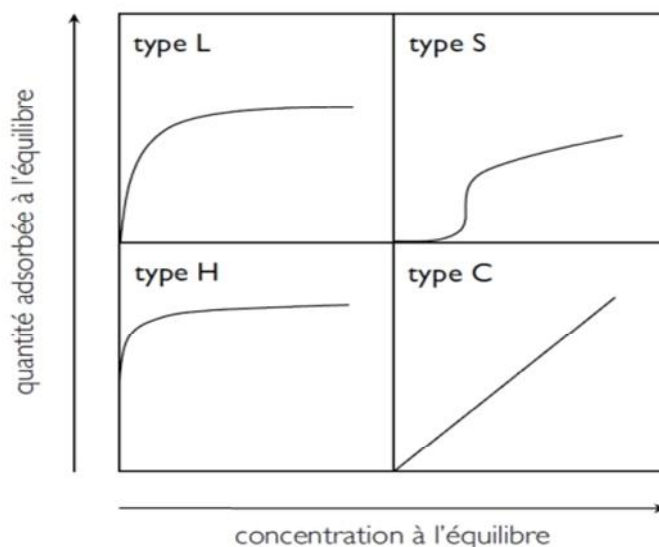


Figure 1 : Classification des isothermes selon Giles et Smith.

I.3.Facteurs influents l'adsorption

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre des facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption, parmi eux on distingue les facteurs suivants :

La température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevée (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température de processus dès le départ [8].

pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption [9].

La surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant

[10] Plus la surface spécifique est grande, plus l'adsorption est meilleure [8].

Masse de l'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée sur de nombreux systèmes. Il faut cependant prendre certaines précautions en interprétant ces études, car l'influence de la masse est également fonction de la porosité du substrat. Afin de caractériser au mieux l'influence de la masse sur l'adsorption, il faut alors étudier l'adsorption d'un adsorbant sur un substrat non poreux [12,13].

Masse moléculaire de l'adsorbat :

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc la probabilité d'être adsorbées est plus grande [8].

I.4.Différents types d'adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Deux types d'adsorbants.

Adsorbants industriels

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et pouvant même atteindre des valeurs de l'ordre du millier de m^2/g . Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les zéolithes, les alumines et les argiles activées.

Le charbon actif est actuellement l'adsorbant le plus largement utilisé dans le traitement des eaux potables à travers le monde. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets selon une structure graphite. C'est un adsorbant polyvalent, qui peut éliminer plusieurs types de polluants. On peut citer par exemple les colorants [14,15], les phénols [14,15], les tensioactifs [16,17] et les pesticides [17].

Bioadsorbants

L'utilisation des bioadsorbants peu coûteux ou sans valeur commerciale pour éliminer les matières organiques des solutions aqueuses a prouvé qu'ils peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels coûteux. A ce titre, on peut citer : la pulpe d'olive traitée, la fougère des arbres, les fibres des palmiers, le kudzu, le bois ou encore la sciure de bois.

II. Le magnétisme dans le traitement de l'eau

Le principe de base de la séparation magnétique en dépollution consiste à ajouter au milieu des particules magnétiques qui adsorbent divers polluants (organiques ou inorganiques) puis de les extraire grâce à l'application d'un gradient de champ magnétique.

L'utilisation de la séparation magnétique est déjà très ancienne puisque les premiers travaux dans ce domaine datent de 1905. Cette méthode était utilisée dans le traitement des minerais pour éliminer des impuretés magnétiques en les attirant avec un gradient de champ magnétique extérieur à l'aide d'électroaimants [18]. Un développement de cette méthode a conduit à ajouter des particules d'oxyde de fer dans des eaux chargées en métaux lourds. Ces particules servent de noyaux autour desquels se condensent les oxydes des cations à séparer. Les particules magnétiques et leurs coques de polluants sont ensuite récupérées à l'aide d'aimants [19]. Cette technique est simple et efficace mais elle ne peut être utilisée qu'avec les cations métalliques qui sont capables de précipiter autour de l'oxyde de fer.

Actuellement, plusieurs travaux de recherche sont axés sur l'introduction des nanoparticules magnétiques dans divers matériaux reconnus pour leurs grandes capacités d'adsorptions [20].

Le tableau suivant résume quelques travaux effectués sur ce sujet.

Tableau 1 : Quelques travaux effectués sur l'introduction des nanoparticules magnétiques dans divers matériaux.

Adsorbants	Polluants	Références
Charbon actif/ Fe_3O_4	Cadmium, Plomb	[21]
Silice/ Fe_3O_4	Chrome	[22]
Zéolithe/ Fe_3O_4	Bleu de méthylène	[23]
Bentonite/ Fe_3O_4	Cobalt	[24]
Montmorillonte/ Fe_3O_4	Cuivre, Nickel, Plomb	[25]
Montmorillonte activée/ Fe_3O_4	Bleu de méthylène	[26]
Graphène/ Fe_3O_4	Chrome	[27]
Oxyde de graphène/ Fe_3O_4	Bleu de méthylène	[28]

Dans notre mémoire nous avons choisi le charbon actif et nanoparticule d'oxyde de fer. L'étude sera menée sur l'adsorption du méthyle orange seul ou mélangé avec autre polluant.

III. Description des polluants étudiés

✚ Méthyle orange

Le méthylorange est un colorant anionique de formule $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ (Figure 2), Ces propriétés sont résumés dans le tableau 2.



Figure 2 : Structure chimique du colorant méthylorange [29].

Nom UICPA :

4-{(E)-[4-(diméthylamino)phényl] diazényl}benzène sulfonate de sodium.

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du colorant méthylorange.

Méthyle orange (MO)	
Marque	Riedel de Haen
Apparence	Cristaux orange
Solubilité dans l'eau (g/L)	5g/L à 19.85 °C
Longueur d'onde maximale (nm)	466
Masse molaire (g/mol)	327.34
pH du milieu	6.5
Densité	1.28 g/Cm ³
pka	3.39

Le méthyle orange (MO) appelé aussi hélianthine appartient à la famille des colorants azoïques car il contient le groupe azoïque -N=N-. C'est un indicateur coloré, utilisé dans les dosages acide-base. Il est rose-rouge en milieu acide et jaune-orange en milieu basique. Il a un pKa voisin de 3,4 [30,31] ; sa forme acide est zwitterionique et sa forme basique anionique (figure 3).

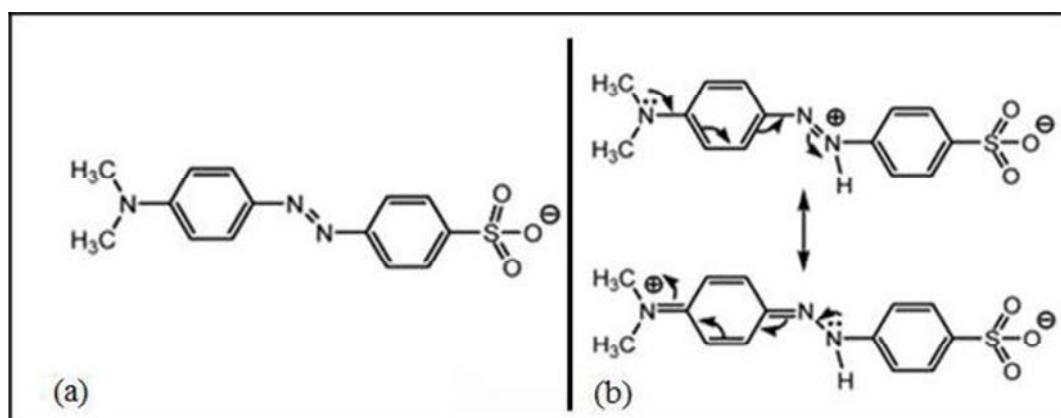


Figure 3: structure moléculaire du méthylorange ; (a) forme anionique ; (b) forme zwitterionique [32].

✚ Phénol

Le phénol (C₆H₅OH) est le dérivé monohydroxylé du benzène (Figure 4). Les principales propriétés du phénol sont regroupées dans le tableau 3 ci-dessous

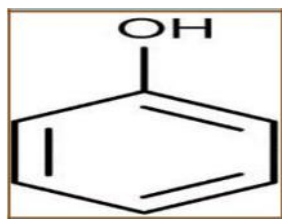


Figure 4 : Structure chimique du phénol.

Tableau 3 : Propriétés chimiques et propriétés physiques [33].

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₆ H ₆ O
Masse molaire	94,1112±0,0055 g·mol ⁻¹ C:76,57%, H:6,43%, O:17%
pka	10
Moment dipolaire	1,22±0,008 D
Propriétés physiques	
T° fusion	43°C
T° ébullition	182°C
Solubilité à 20°C	97g l ⁻¹
Masse volumique	1,073 g·cm ⁻³
T° d'auto-inflammation	715°C
Point d'éclair	79°C
Limites d'explosivité dans l'air	1,36-10%vol
Point critique	61,3bar, 421,05°C
Temps de demi-vie dans l'air	env.20 h
Temps de demi-vie dans l'eau	env.55 h



CHAPITRE II
Matériels et méthodes
expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons la première partie de notre travail expérimental qui consiste en la préparation des matériaux adsorbants et de présenter. Ensuite, les différents dispositifs des expériences d'adsorption.

I. MATÉRIELS ET PRODUITS

🚧 Matériels utilisés

- Un papier pH.
- Des plaques d'agitation, des plaques chauffantes de type Heidolph MR 3001 K.
- Des fioles jaugées, des béchers, des erlenmeyers, un aimant, des barreaux magnétiques.
- Balance analytique de type Pioneer TM.
- Agitateur va et vient.
- Spectrophotométrie UV.

🚧 Produits chimiques

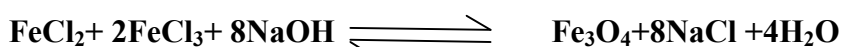
- Acide chlorhydrique (HCl), pureté 37%, densité 1,19 et de masse molaire égale à 36.5g/mol, de marque (SIGMA-ALDRICH).
- Soude(NaOH), pureté 97%, et de masse molaire égale à 40g/mol, de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).
- Méthylorange.
- Ethanol.
- Charbon actif.
- Chlorure de fer (II) tétrahydraté (FeCl₂, 4H₂O) et chlorure de fer (III) hexahydraté (FeCl₃, 6H₂O).

II Préparation des adsorbants

II.1 Préparation des nanoparticules d'oxyde de fer

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour synthétiser les nanoparticules magnétite (Fe₃O₄), comprenant, la méthode sol-gel, la décomposition thermique, les méthodes électrochimiques et la co-précipitation [34].

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode de co-précipitation qui consiste à faire précipiter des sels de fer (II) et de fer (III) en milieu basique suivant la réaction suivant ci-dessous :



Mode opératoire

La synthèse des nanoparticules a été effectuée selon le protocole expérimental décrit dans la littérature [34]. Dans un Erlenmeyer de 250 mL, une solution de 100 mL composée de 2.7g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mole) et de 0.634g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mole) est mise sous agitation magnétique à température ambiante. Le pH de la solution est maintenu à 10 avec une solution de NaOH saturée. Un précipité noir se forme instantanément, l'agitation est maintenue pendant 2 heures. Les nanoparticules formées sont séparées de la solution par décantation à l'aide d'un aimant puis lavées avec de l'eau déminéralisée plusieurs fois jusqu'à la neutralité des eaux de lavages. Le produit obtenu est séché dans une étuve et on obtient une poudre noire fine.

II.2. Préparation des nanoparticules d'oxyde de fer charbon actif 1 (40%)

Le charbon actif l'adsorbant le plus largement utilisé ; c'est un adsorbant polyvalent, qui peut éliminer plusieurs types de polluants [35].

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un charbon actif sous forme de poudre provenant de SEAL de Tizi-Ouzou.

Mode opératoire

1g de charbon actif est dissout dans 100mL d'eau déminéralisée sous agitation à 95°C, puis 100mL d'une solution de 2.7g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2mole) et de 0.634g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mole) est ajoutée peu à peu à la solution.

Le pH de la solution est maintenu à 9-10 à l'aide d'une solution de NaOH saturée, un précipité noir se forme, ce dernier est séparé par décantation à l'aide d'un aimant puis il est lavé avec de l'eau déminéralisée jusqu'à neutralité des eaux de lavages, qui sera ensuite séché à l'étuve, une poudre noire fine est obtenue.

II.3 Préparation des nanoparticules d'oxyde de fer charbon actif 2 (25%)

Mode opératoire

2g de charbon actif sont dissous dans 100mL d'eau déminéralisée sous agitation à 95°C, puis 100mL d'une solution de 2.7g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2mole) et de 0.634g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mole) est ajoutée peu à peu à la solution. Le pH de la solution est maintenu à 9-10 à l'aide d'une solution de NaOH saturée, un précipité noir se forme, ce dernier est séparé par décantation à l'aide d'un aimant puis il est lavé avec de l'eau déminéralisée jusqu'à

neutralité des eaux de lavages, qui sera ensuite séché à l'étuve, une poudre noire fine est obtenue.

III. Etudes de l'adsorption du méthyle orange

Toutes les expériences ont été réalisées en mode batch, qui consiste à mettre en contact dans des flacons, une quantité précise d'adsorbants (Nanoparticule d'oxyde de fer, nanoparticule-charbon actif, charbon actif) avec une solution du méthyle orange de concentration et volume connus. La solution est ensuite soumise à une agitation à l'aide d'un agitateur va et vient (figure 5).



Figure 5: Image illustrant les expériences d'adsorption

✚ Détermination du taux d'adsorption

Pour évaluer le taux d'adsorption du MO après chaque expérience, nous avons déterminé la concentration de ce dernier dans la solution après séparation du solide, par spectrophotométrie UV visible. La concentration du MO en solution est déterminée en utilisant la loi de Beer-Lambert

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

A : Absorbance à la longueur d'onde(λ)

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

l : longueur de la cuve (cm)

C : Concentration de la solution analysée (mol/L)

Le taux d'adsorption, noté T est exprimé en pourcentage (%) est calculé par la relation suivante :

$$T(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot V$$

Avec :

T%: Taux d'adsorption

C_e: Concentration de l'adsorbat

C₀: Concentration initiale.

Choix de la longueur d'onde

Pour déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale, nous avons effectué un balayage dans le domaine du visible d'une solution du méthyle orange et du phénol, on obtient une adsorption maximale à la longueur d'onde $\lambda = 466$ nm le méthyle orange et $\lambda = 270$ nm pour le phénol, ces valeurs correspondent aux valeurs théoriques trouvées dans la littérature.

Les courbes d'étalonnages

○ **Méthyle orange** (Voir annexe 3)

A partir d'une solution mère de méthyle orange de concentration 100mg/L, une série de solutions de concentrations bien déterminées (2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 mg/L) a été préparée par dilution afin d'établir la droite d'étalonnage. Le dosage a été fait par spectrophotométrie UV/Visible.

○ **Phénol** (Voir annexe 3)

A partir d'une solution mère de phénol de concentration 100mg/L, une série de solutions de concentrations bien déterminées (10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50mg/L) a été préparée par dilution afin d'établir la droite d'étalonnage. Le dosage a été fait par spectrophotométrie UV/Visible.

IV. Les expériences d'adsorption

IV.1. Etude de quelques paramètres influençant sur l'adsorption du MO

Influence du temps de contact

Le but étant de déterminer l'équilibre adsorbat-adsorbant dans lequel s'adsorbe une quantité maximale de soluté.

Nous mettons des quantités constantes des adsorbants ($m = 10$ mg) en contact avec des volumes égaux tous à 40 mL de solution du méthylorange ($C_0 = 10$ mg/l) dans une série des flacons fermés. Les temps de contact choisies sont: 5, 10, 15, 20, 25, 30 minutes.

Influence de la masse de l'adsorbant

Des expériences sont réalisées dans les mêmes conditions en faisant varier les masses initiales. Des solutions de masses (5; 10; 20 mg) sont mises en contact avec la solution après avoir fixé la concentration et le volume précédemment.

Influence de la concentration initiale de la solution

Des expériences sont réalisées dans les mêmes conditions en faisant varier les concentrations initiales. Des solutions de concentration (8 ; 10 ; 16 ; 20 ; 30 ; 40mg/L) sont mises en contact avec les différents adsorbants après avoir fixé la masse et le volume précédemment.

Influence du pH du milieu

Pour étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du MO, des expériences ont été menées pour des valeurs de pH variant entre 2 à 12. L'ajustement de pH ce fait par ajout de quelques gouttes d'une solution de NaOH (0,1M) et HCl (0.1M).

Nous mettons des quantités constantes des différents adsorbants ($m = 10$ mg) en contact avec des volumes égaux à 40 mL de solution de méthylorange ($C_0=10$ mg/L) dans une série des flacons fermées sous agitation pendant 30 minutes.

Les pH choisis sont : (2, 4, 8 et 12). Après 30 min, les solutions de méthylorange sont séparées par centrifugation puis analysées par un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde de 466 nm.

Influence de la présence du phénol sur l'adsorption de méthyle orange

Afin d'étudier l'effet de la présence d'un autre polluant sur la cinétique et la capacité d'adsorption, nous avons réalisé les expériences d'adsorption sur deux mélanges MO/PhOH

$$\text{Mélanges 1 : } \left\{ \begin{array}{l} \text{MO : } V = 20 \text{ mL} \quad C = 10\text{mg/L} \\ \text{PhOH : } V = 20 \text{ mL} \quad C = 50 \text{ mg/L} \end{array} \right.$$

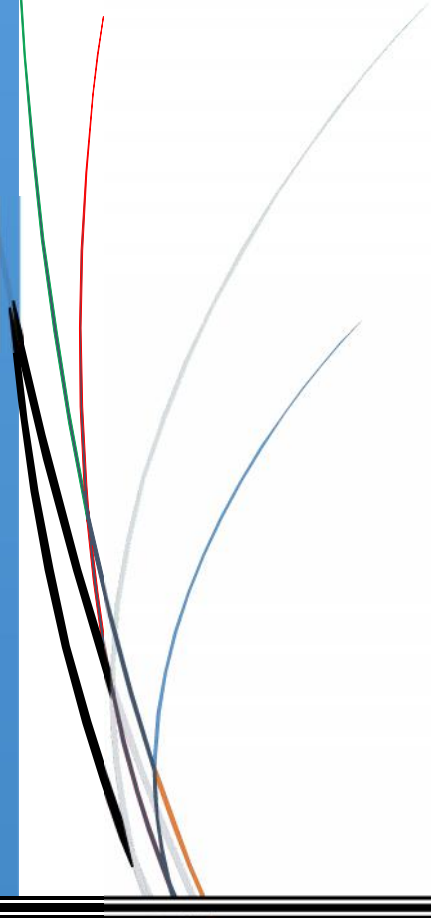
$$\text{Mélanges 2 : } \left\{ \begin{array}{l} \text{MO : } V = 20 \text{ mL} \quad C = 10\text{mg/L} \\ \text{PhOH : } V = 20 \text{ mL} \quad C = 12.5 \text{ mg/L} \end{array} \right.$$

IV.2 Recyclage des adsorbants

Dans notre travail, nous avons effectué la désorption de l'adsorbat (méthyle orange), en ajoutant un volume de 20 mL de l'éthanol.

Chapitre III

Résultats et discussion



La pollution des eaux par les colorants a fait l'objet de nombreuses études et des recherches. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption en batch de méthyle orange, phénol. Dans ce chapitre, nous résumons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.

I. Etude de l'adsorption du méthylorange par les différents adsorbants

I.1 Variation du taux d'adsorption du MO par les différents adsorbants en fonction du temps de contact

L'estimation du temps d'équilibre pour l'adsorption du MO a été faite à partir des courbes représentant la variation du taux d'adsorption en fonction du temps de contact.

Conditions fixées : (pH=7 ; $C_0=10\text{mg/L}$; $V=40\text{mL}$; $m=10\text{mg}$)

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante.

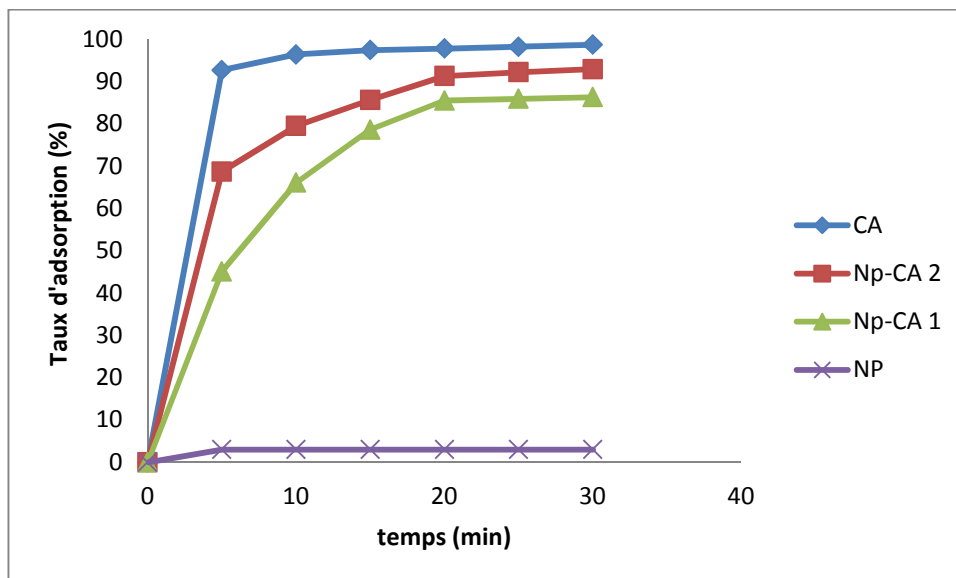


Figure 6 : Variation du taux d'adsorption du MO en fonction du temps par les différents adsorbants.

Comme c'est présenté sur la figure ci-dessus, l'équilibre est atteint au bout de 5min dans le cas du charbon actif avec un taux d'adsorption avoisinant les 100% ce qui confirme la grande capacité d'adsorption de ce dernier.

Les nanoparticules n'ont montré aucune adsorption vis-à-vis notre polluant ce qui peut être expliqué par le fait que dans ces conditions les nanoparticules n'ont aucune affinité pour le polluant anionique.

L'introduction de nanoparticule au charbon actif ralentit quelque peu la cinétique d'adsorption du composite ce qui confirme les résultats obtenus par l'étude de l'adsorption du

méthyle orange par les nanoparticules, on note par ailleurs que l'adsorption avec les Np-CA-2 est meilleur qu'avec les Np-CA-1. Au bout de 20 min de réaction, le taux d'adsorption est de 91.3 et 85.5% pour les Np-CA-2 et Np-CA respectivement.

I.2 Variation du taux d'adsorption du MO par les différents adsorbants en fonction de la masse de l'adsorbant

La figure suivante représente l'évolution du taux d'adsorption du MO en fonction de la masse d'adsorbant.

Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions en faisant varier la masse de l'adsorbant (5 ; 10 ; 20mg).

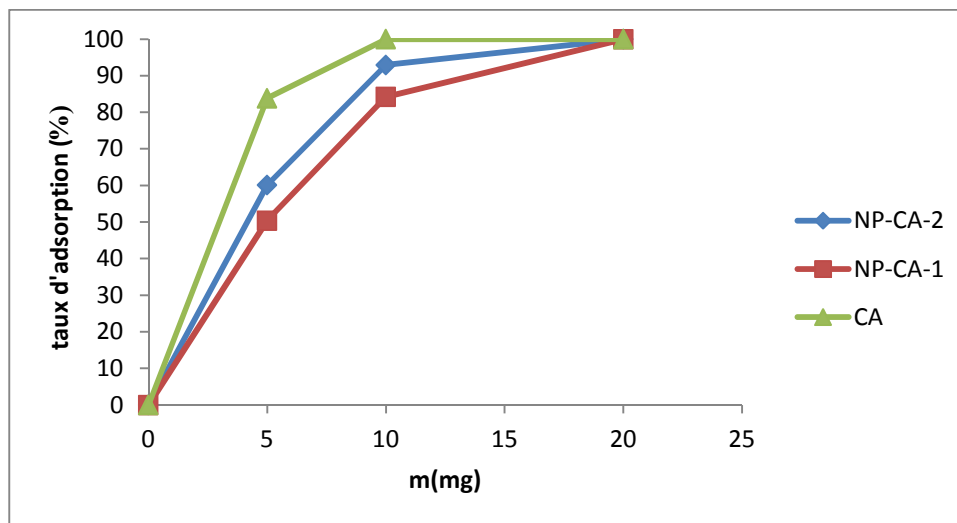


Figure 7 : Variation du taux d'adsorption du MO en fonction de la masse de l'adsorbant.

Les résultats montrent que le taux d'adsorption de MO croît avec la masse de l'adsorbant. Ce qui peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la dose entraîne une augmentation de la surface d'échange donc la disponibilité des sites d'adsorption. Par ailleurs, on constate que pour le charbon actif une masse de 10mg est suffisante pour atteindre un taux d'adsorption de 100% d'où le choix de cette masse pour le reste des expériences

I.3. Variation du taux d'adsorption du MO par les différents adsorbants en fonction de la concentration initiale de la solution.

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide; pour cette raison, nous avons évalué son effet sur le taux d'adsorption du MO par les adsorbants.

Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions en faisant varier la concentration initiale de la solution (8 ; 10 ; 16 ; 20 ; 30 ; 40mg/L)

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous.

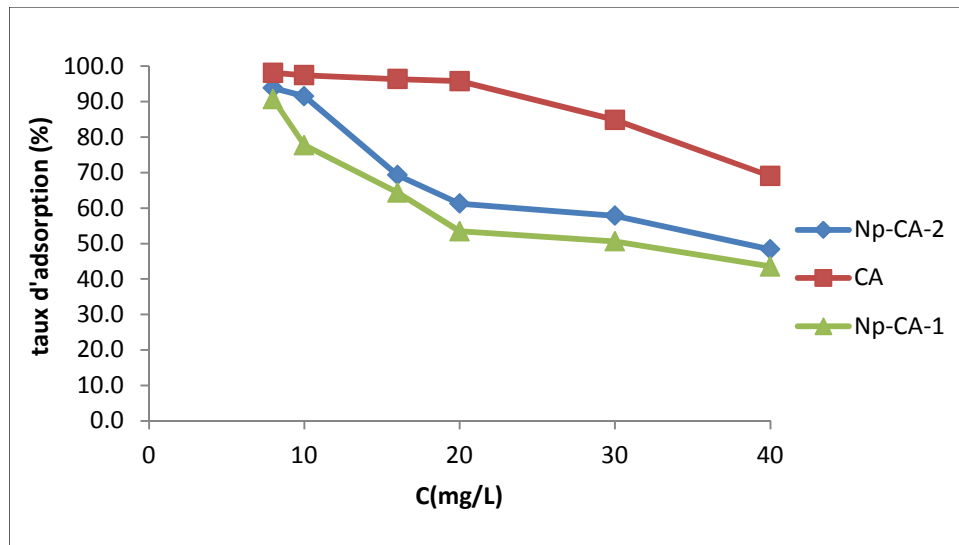


Figure 8 : Variation du taux d'adsorption du MO par les différents adsorbants en fonction de la concentration initiale.

Les taux d'adsorption restent appréciables même à des concentrations très élevées ce qui confirme la grande capacité d'adsorption des adsorbants.

On note également que les taux d'adsorption des trois adsorbants sont quasiment identiques pour les solutions diluées; alors qu'il existe un écart significative entre les taux d'adsorption des solutions très concentrées.

I.4 Variation du taux d'adsorption du MO par les différents adsorbants en fonction du pH de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut modifier à la fois la surface de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. L'effet du pH sur le taux d'adsorption du MO, a été étudié sur une large gamme de pH allant de 2 jusqu'à 10.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous.

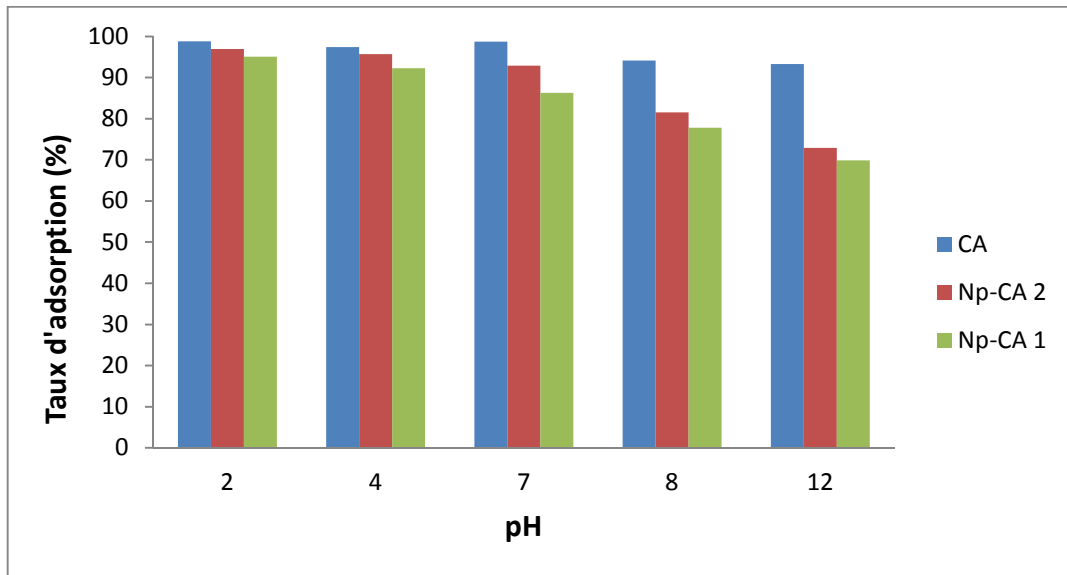


Figure 9: Variation du taux d'adsorption du MO par les différents adsorbants en fonction de la variation de pH.

Les taux d'adsorption sont appréciables (dépassent 60%) dans toute la gamme du pH étudiée. Néanmoins, les pH acides restent favorables à l'adsorption du MO notamment à pH = 2. Ceci est dû à la protonation de la surface des adsorbants qui acquiert une charge positive engendrant une attraction des molécules de l'adsorbat (anionique). La légère diminution des taux d'adsorption en milieu basique pourrait s'expliquer par un excès d'ions OH^- dans le milieu qui entraîne une compétition avec ce colorant anionique sur les sites d'adsorption.

Il est important de souligner que le pH neutre donne un résultat très satisfaisant en termes de taux d'adsorption, ce qui représente du point de vue environnemental un grand avantage comparé aux adsorbants qui nécessitent des milieux agressifs (acides).

I.5 Effet de la présence de phénol sur l'adsorption du MO

Pour pouvoir étudier l'effet du phénol sur l'adsorption du méthyle orange nous avons d'abord effectué une estimation du temps d'équilibre pour l'adsorption du phénol à partir de la courbe qui représente la variation du taux d'adsorption en fonction du temps de contact.

Les expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes : ($V=40\text{mL}$; $C_0=50\text{mg/L}$; $m=10\text{mg}$; $\text{pH}=7$)

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous.

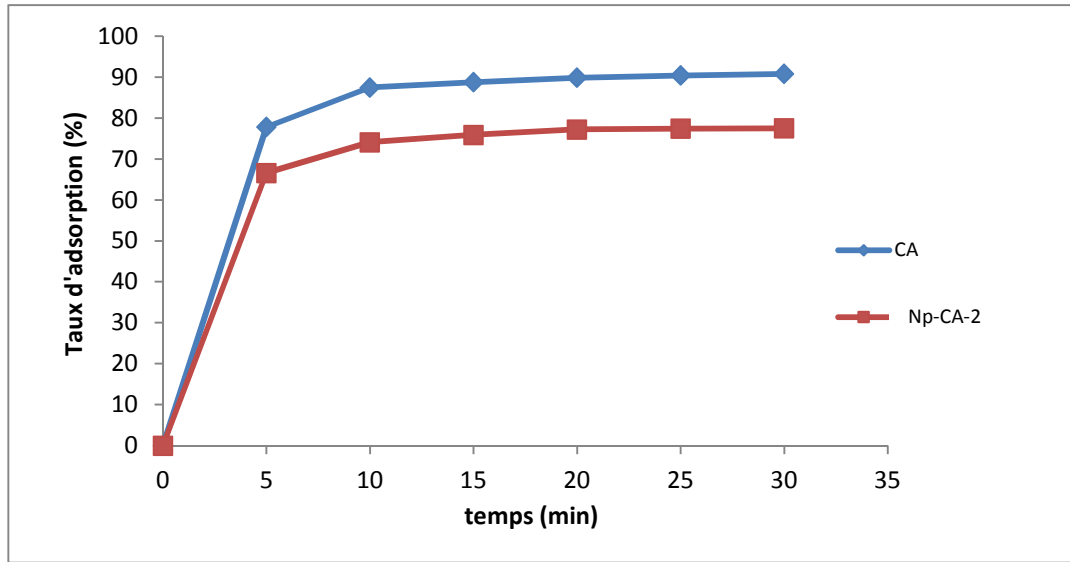


Figure 10: Variation du taux d’adsorption du phénol par les différents adsorbants en fonction du temps de contact.

On remarque que le temps d’équilibre est atteint au bout de 20 min pour les deux matériaux, avec des taux d’adsorption de 77.5% pour le NP-CA-2 et de 90.75% pour le CA.

I.6 Variation du taux d’adsorption de MO seul et en présence du phénol a différentes concentrations en fonction du temps.

Dans cette étude nous avons évalué l’effet de la présence du phénol à différentes concentrations sur le taux d’adsorption du MO. Les expériences ont été réalisé dans les conditions suivantes :

$$\text{Mélange I: } \left\{ \begin{array}{ll} \text{MO : V = 20 mL} & \text{C = 10 mg/L} \\ \text{PhOH : V = 20 mL} & \text{C = 12.5 mg/L} \end{array} \right.$$

$$\text{Mélange II: } \left\{ \begin{array}{ll} \text{MO : V = 20 mL} & \text{C = 10 mg/L} \\ \text{PhOH : V = 20 mL} & \text{C = 50 mg/L} \end{array} \right.$$

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure ci-dessous.

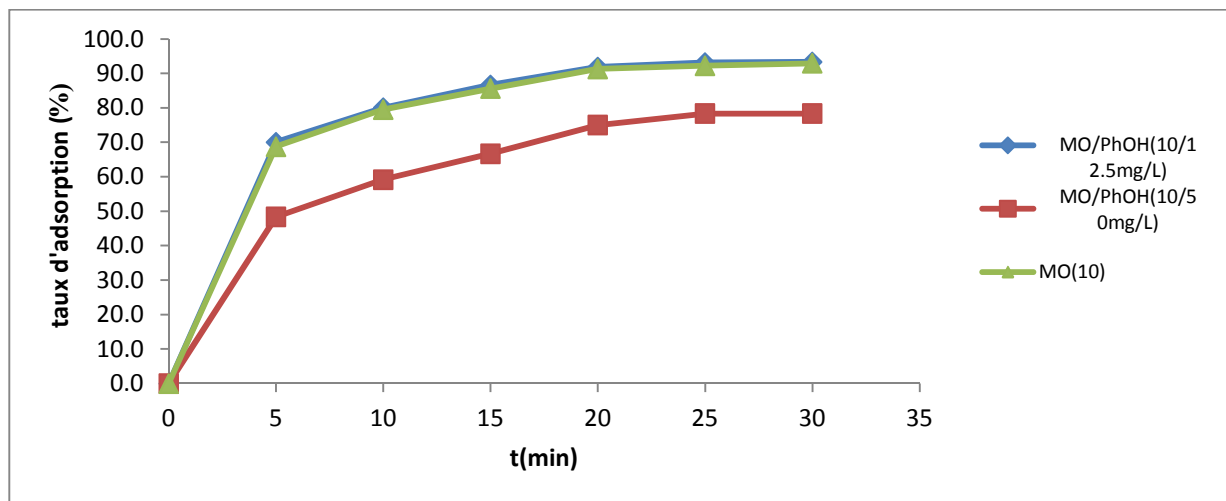


Figure 11: Variation du taux d'adsorption de MO seul et en présence du phénol à différentes concentration par le Np-CA-2 en fonction de la variation du temps.

La figure 11 montre que la présence du phénol même à une concentration assez importante (12.5mg/L), n'a pas d'effet sur la cinétique d'adsorption du MO par les Np-CA-2.

Pour une très forte concentration en phénol (50mg/L), le taux d'adsorption avoisine les 80%. Ces résultats confirment la grande capacité d'adsorption de cet adsorbant.

II. Recyclage des adsorbants

La régénération de l'adsorbant est considérée comme un aspect économique très important qui permet de minimiser le coût des matériaux.

Rappelons que le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption cependant, son utilisation présente un inconvénient majeur qui est la difficulté de régénération. L'introduction des nanoparticules permet l'accès à un composite avec de nouvelles propriétés physiques. La récupération des polluants et le recyclage des adsorbants deviennent donc envisageables.

Dans le but de réutiliser les adsorbants que nous avons préparés lors de notre travail, nous avons effectué la désorption de l'adsorbat (méthyle orange), ce dernier est récupéré de manière quantitative par l'éthanol.

Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous.

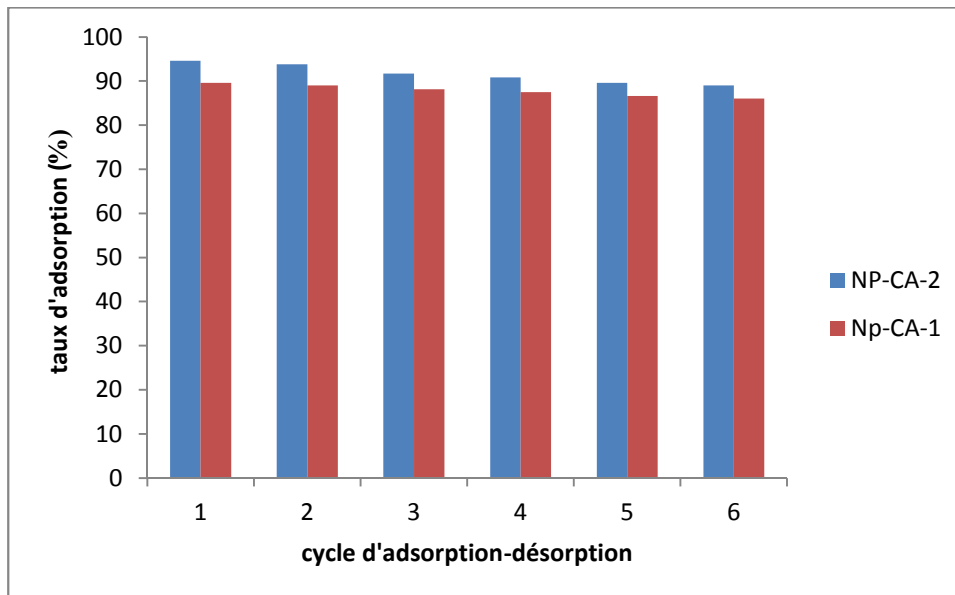


Figure 12 : Variation du taux d'adsorption de MO en fonction de nombre de cycle.

Les résultats montrent que les taux d'adsorption des adsorbants ne diminuent pas même après six cycles, donc l'introduction des nanoparticules d'oxyde de fer dans le charbon actif permet une régénération et recyclage avec succès ce qui n'a pas été possible avec le charbon actif seul.

III. La modélisation

La modélisation a pour but d'ajuster des données expérimentales par des modèles théoriques et un bon accord entre les deux indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé. Ceci permet de connaître les paramètres caractéristiques des mécanismes mis en jeu.

III.1 Modèle de Langmuir

Langmuir suppose que l'adsorbant présente un nombre constant de sites et que l'adsorption est réversible. Une supposition fondamentale de la théorie de Langmuir est que l'adsorption a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant. Il est alors supposé qu'une fois qu'une molécule de colorant occupe un site, aucune adsorption supplémentaire ne peut avoir lieu dans ce site, une valeur de saturation est donc atteinte au-delà de laquelle aucun autre type d'adsorption ne peut avoir lieu.

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante.

$$\frac{C_e}{Q_t} = \frac{1}{(Q_{max} K_L)} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$

Où :

C_e : la concentration à l'équilibre (mg .L⁻¹)

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹)

Q_{max} : la quantité maximale adsorbée (mg.g⁻¹)

K_L : la constante de Langmuir (L.mg⁻¹) .

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures ci-dessous.

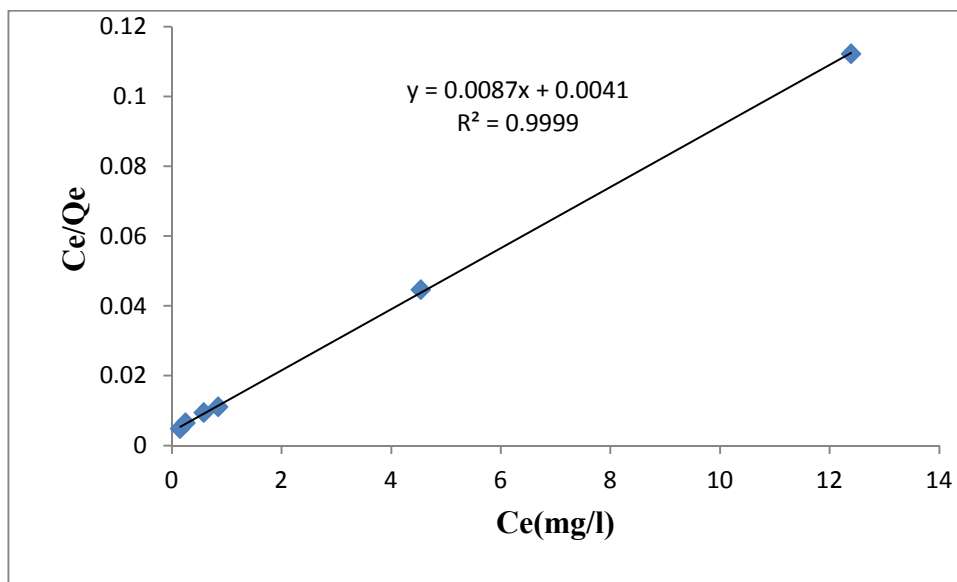


Figure 13 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir du charbon actif

Tableau 17: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour les Np-CA-2.

Ce	0,1843318	0,30721966	0,70660522	1,02918587	5,51459293	15,0384025
Ce/Qe	0,00589623	0,00792393	0,01155082	0,01356275	0,05630489	0,15061538

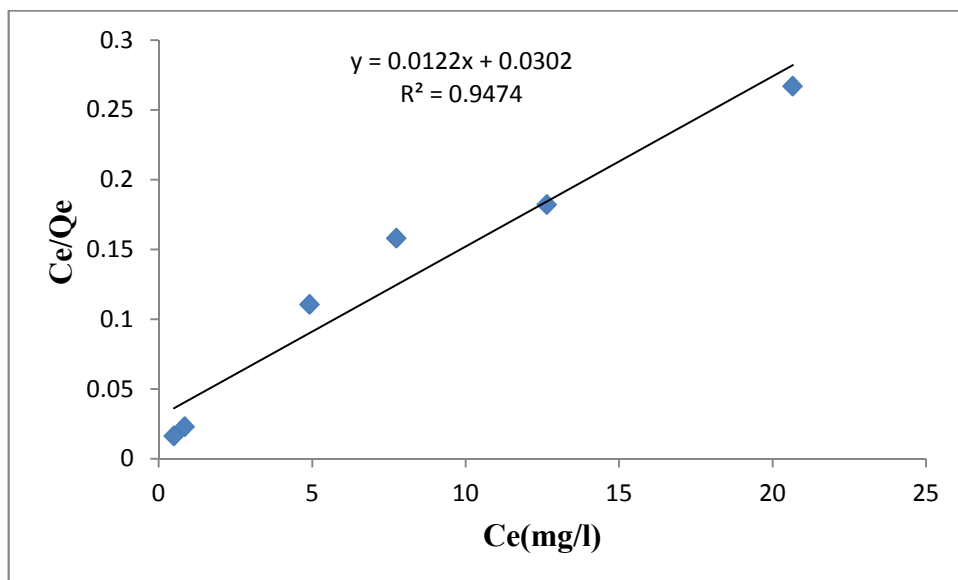


Figure 14: Modélisation de l’isotherme de Langmuir pour les Np-CA-2.

Tableau 18: Modélisation de l’isotherme de Langmuir pour les Np-CA-1g.

Ce	0,74683544	2,2278481	5,69620253	9,30379747	14,8101266	22,5949367
Ce/Qe	0,02574171	0,07166124	0,13820639	0,21745562	0,24375	0,32454545

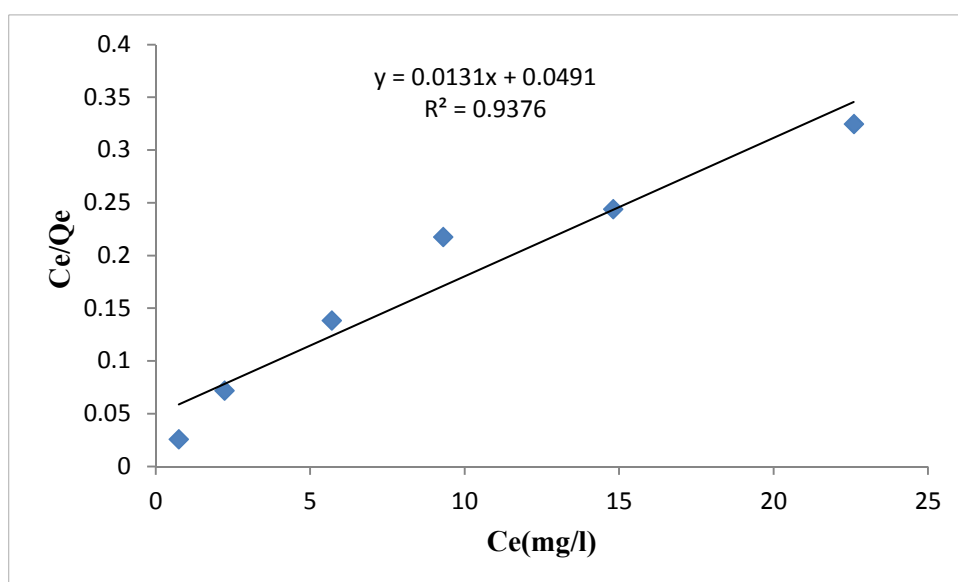


Figure 15: Modélisation de l’isotherme de Langmuir pour les Np-CA-1

Les valeurs des constantes de Langmuir pour les différents adsorbants sont résumées ci-dessous.

Tableau 19 : Valeurs des constantes de l'isotherme de Langmuir.

Adsorbants	R^2	Q_{\max}	K_l
charbon actif	0.999	125	2
Np-CA-2	0.947	83.33	0.4
Np-CA-1	0.937	76.92	0.27

A partir des résultats obtenue, On remarque le meilleur coefficient de corrélation est décrit par le modèle de Langmuir , ceci indique que l'adsorption du méthyle orange par l'adsorbant suit ce model.

III.2 Modèle de Freundlich.

L'isotherme de Freundlich, applicable lorsque le processus d'adsorption est supposé avoir lieu sur une surface hétérogène avec différents sites d'adsorption.

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante.

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln (C_e) + \ln k_f$$

Avec :

$1/n$ est l'intensité d'adsorption.

K_f représente la capacité d'adsorption.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures ci-dessous

Tableau 20 : Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour le charbon actif.

$\ln Q_e$	3,44656599	3,66323702	4,12181196	4,33869622	4,6232339	4,70438527
$\ln C_e$	-1,8845412	-1,3737156	-0,5408065	-0,1647552	1,51387454	2,51708379

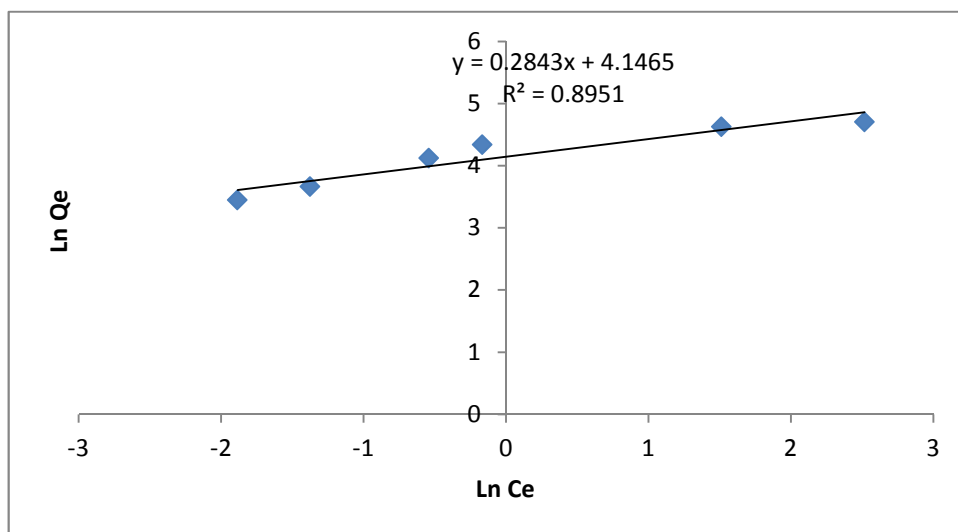


Figure 16: Modélisation de l’isotherme de Freundlich pour le charbon actif.

Tableau 21: Modélisation de l’isotherme de Freundlich pour les NP-CA-2.

LnQe	3,40204091	3,60025573	3,7922126	3,8920786	4,24014219	4,34856148
LnCe	-0,7058862	-0,1647552	1,59155749	2,04728443	2,53730693	3,0281137

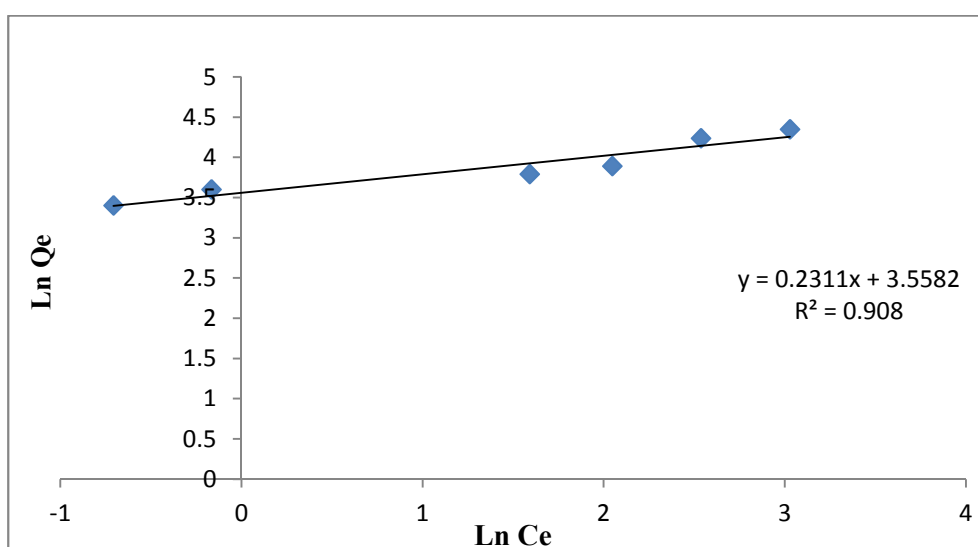


Figure 17: Modélisation de l’isotherme de Freundlich pour les Np-CA-2

Tableau 22: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour les NP-CA-1

LnQe	3,36773223	3,43684144	3,71880687	3,75618314	4,10692334	4,24305552
LnCe	-0,2919104	0,80103614	1,73979973	2,23042265	2,69531118	3,11772584

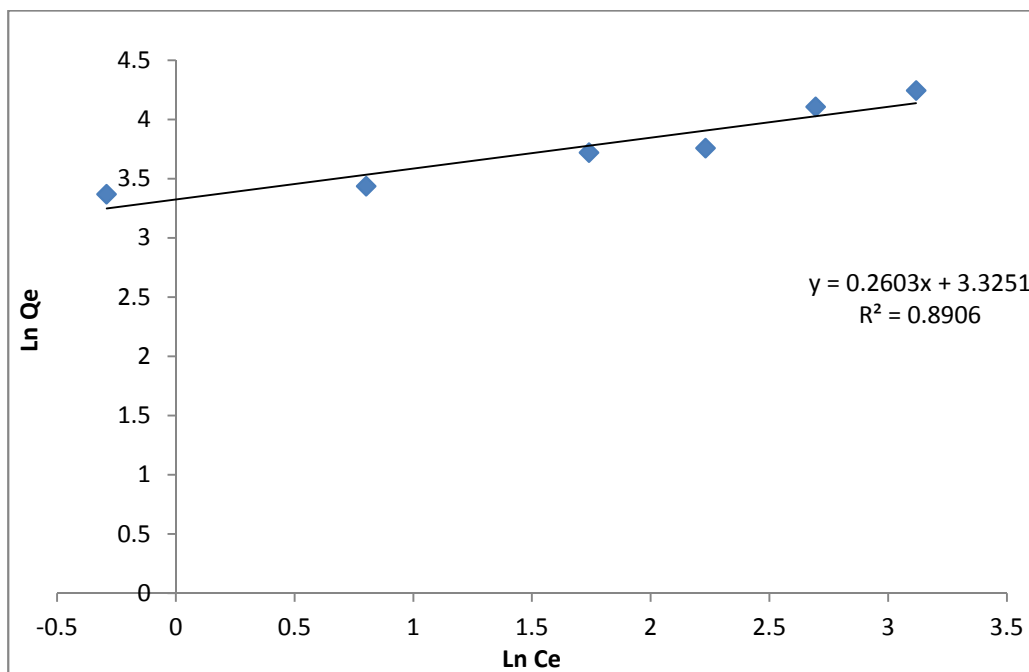


Figure 18: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour les Np-CA-1

Les valeurs des constantes de Freundlich pour les différents adsorbants sont résumées ci- dessous.

Tableau 23 : Valeurs des constantes de l'isotherme de Freundlich.

Adsorbants	R ²	n	K _f
charbon actif	0.895	3.52	63.22
Np-CA-2g	0.908	4.33	35.09
Np-CA-1g	0.890	3.86	27.8

A partir des résultats obtenue on remarque que le meilleur coefficient de corrélation est décrit par le modèle de Langmuir, ceci indique que l'adsorption du méthyle orange par l'adsorbant suit ce model.

III.3 Cinétique du pseudo premier ordre.

Le modèle cinétique du pseudo-premier-ordre, considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite.

$$V = \frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t)$$

Où :

Q_e et Q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) sont respectivement les quantités du colorant adsorbées à l'équilibre et à l'instant t .

K_1 est la constante de vitesse (min^{-1}).

En intégrant et en appliquant les conditions initiales (à $t = 0$, $Q_t = 0$ et à $t = t_e$, $Q_t = Q_e$), l'équation prend la forme suivante :

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{Log} Q_e - \frac{K_1}{2.303} t$$

K_1 et Q_e sont obtenues en représentant $\text{Log} (Q_e - Q_t)$ en fonction de t .

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures ci-dessous.

Tableau 24 : Cinétique du pseudo-premier ordre pour le charbon actif.

t	5	10	15	20	25	30
log (Qe-Qt)	0,3918847	-0,03295631	-0,30438364	-0,42820161	-0,7247773	-2,41497335

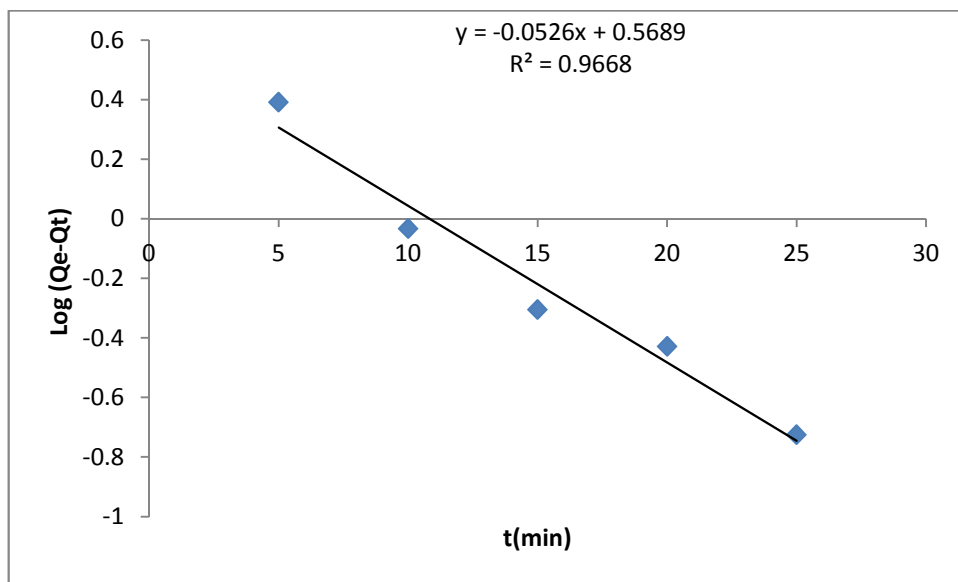


Figure 19 : cinétique du pseudo-premier ordre pour le charbon actif.

Tableau 25 : Cinétique du pseudo-premier ordre pour les Np-CA-2.

t	5	10	15	20	25	30
Log(Qe-Qt)	1,0170494	0,75765877	0,49677003	-0,16921399	-0,5113408	-3,41497335

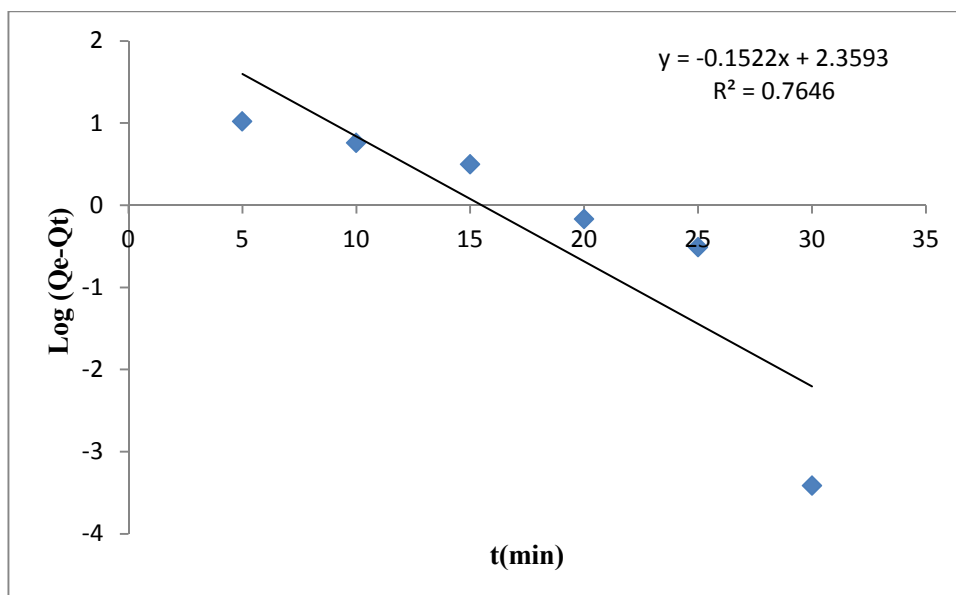


Figure 20 : cinétique du pseudo-premier ordre pour les Np-CA-2

Tableau 26 : Cinétique du pseudo-premier ordre pour les Np-CA-1.

t	5	10	15	20	25	30
Log(Qe-Qt)	1,0170494	0,75765877	0,49677003	-0,16921399	-0,5113409	-3,41497335

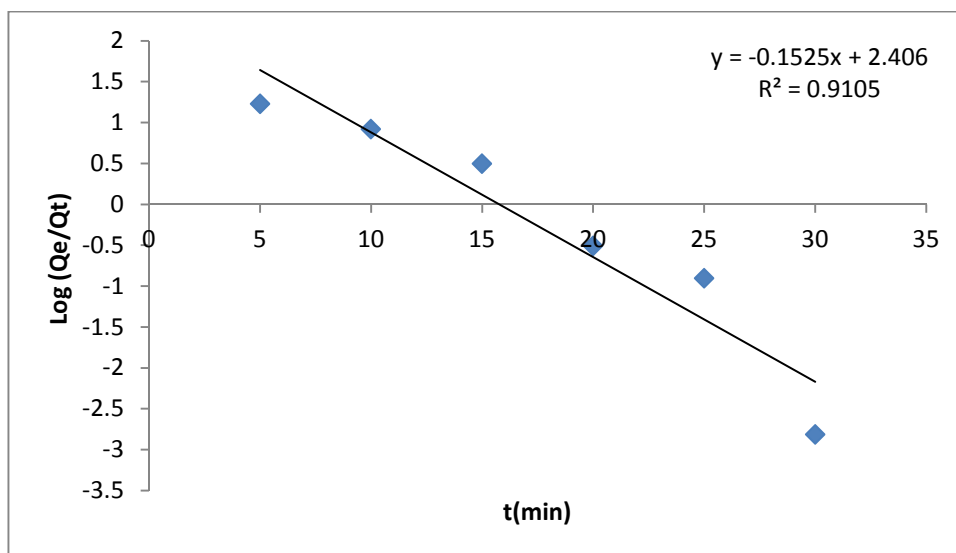


Figure 21 : cinétique du pseudo-premier ordre pour les Np-CA-1

Tableau 27 : valeurs des constantes de la cinétique du pseudo premier ordre.

Adsorbants	R ²	K ₁	Q _e
Charbon actif	0.996	5.19	3.7
Np-CA-2g	0.764	0.064	228.55
Np-CA-1g	0.910	0.026	254.68

III.4 Cinétique du pseudo-second ordre.

L'équation de vitesse correspondante est la suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

Où :

Q_e : la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg / g),

Q_t : la quantité d'adsorbat adsorbée au temps de contact t (mg / g)

k₂ : la constante du pseudo-second ordre (g / mg min).

Une représentation graphique de t / Q_t en fonction de t donne une droite, à partir de laquelle Q_e et k peuvent être déterminés de la pente et de l'interception avec l'ordonnée à l'origine. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures ci-dessous.

Tableau 28 : Cinétique du pseudo-second ordre pour le charbon actif.

T	5	10	15	20	25	30
t/Qt	0,135191 35	0,2595846 6	0,38507109	0,51181102	0,63675549	0,7605304 2

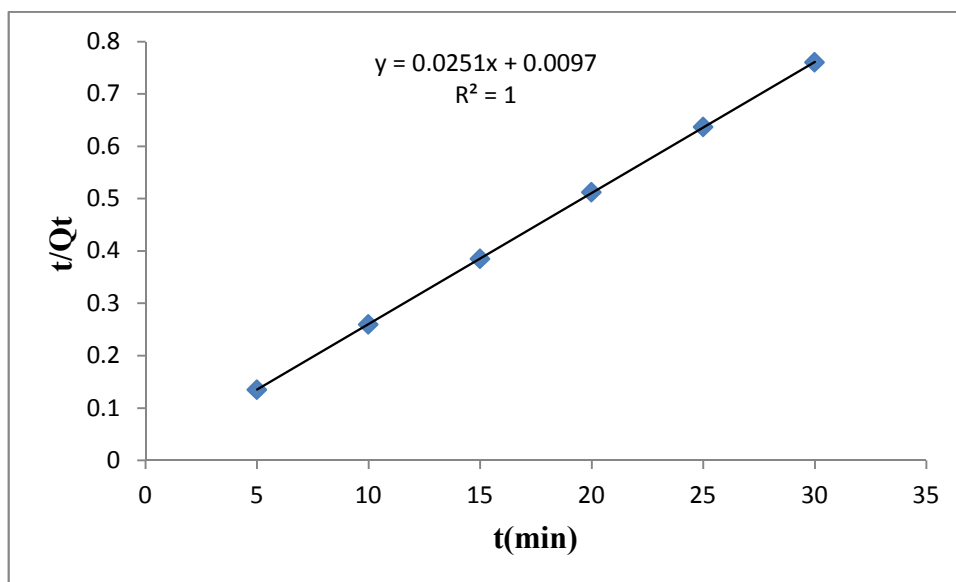


Figure 22 : cinétique du pseudo-second ordre pour le charbon actif.

Tableau 28 : Cinétique du pseudo-second ordre pour les NP-CA-2.

T	5	10	15	20	25	30
t/Qt	0,1880787	0,31988189	0,44318182	0,55084746	0,6816275 2	0,81114809

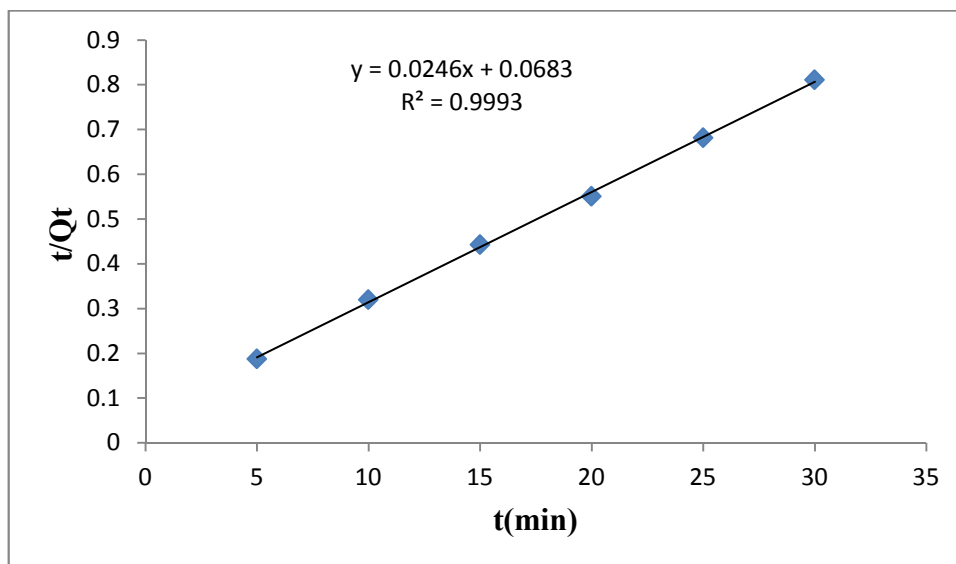


Figure 23 : Cinétique du pseudo-second ordre pour les NP-CA-2

Tableau 29 : Cinétique du pseudo-second ordre pour les Np-CA-1.

T	5	10	15	20	25	30
t/Qt	0,28812057	0,38416076	0,48076923	0,58770344	0,73066547	0,87365591

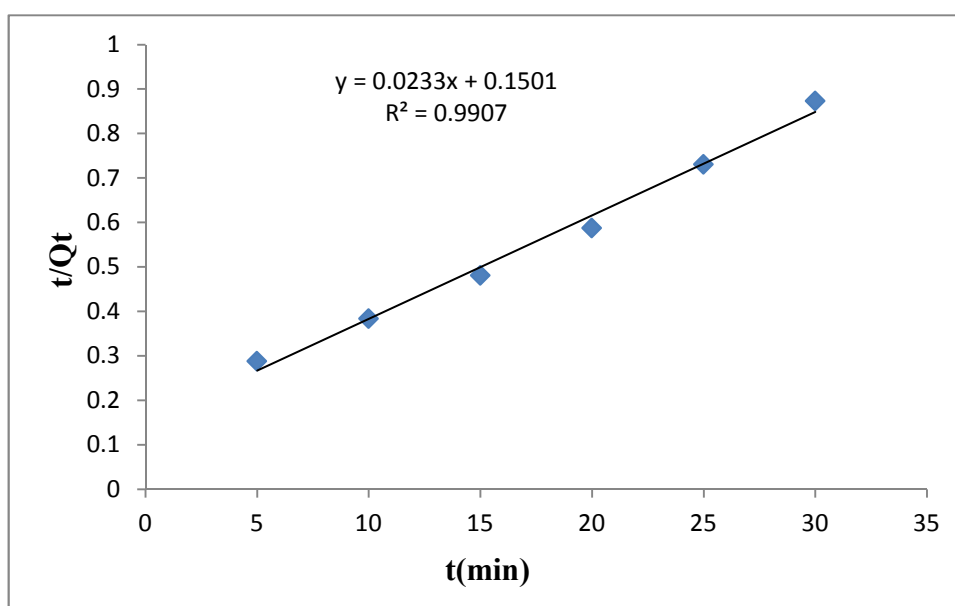


Figure 24 : Cinétique du pseudo-second ordre pour les NP-CA-1

Tableau 30 : valeurs des constantes de la cinétique du pseudo second ordre.

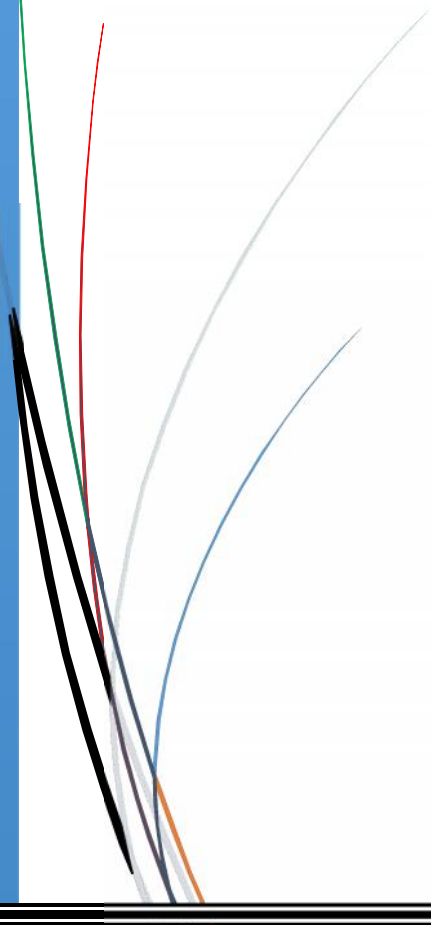
Adsorbants	R^2	K_2	Q_e
charbon actif	1	2.77	40
Np-CA-2g	0.999	0.35	41.66
Np-CA-1g	0.990	0.15	43.48

Les figures ci-dessus montrent qu'après l'application du modèle cinétique du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre pour les différents adsorbants utilisées lors de notre étude ; on obtient des droites caractérisées par un meilleur coefficient de corrélation en appliquant le pseudo second ordre.

Les quantités adsorbées à l'équilibre déterminées expérimentalement sont très différentes de celles calculées dans le cas du modèle du pseudo premier ordre, par contre, celles-ci sont proches des valeurs théoriques obtenues par le modèle du pseudo second ordre.

Donc le modèle adéquat est le pseudo second ordre.

Conclusion



Dans cette étude; nous avons préparé un adsorbant du type composite avec le charbon actif/ Fe_3O_4 avec deux différentes teneur en charbon actif par la méthode de Co-précipitation in situ pour des applications dans la dépollution des eaux.

Une étude de l'adsorption de MO sur ces deux adsorbants, en parallèle avec le CA a été réalisé, les résultats ont montré que le taux d'adsorption est très élevé pour les trois adsorbants ; ce taux dépasse 80%, dans les meilleures conditions testées.

Par ailleurs, les résultats ont montré que la capacité d'adsorption diminue lorsqu'on augmente la teneur en nanoparticule d'oxyde de fer et que ces dernières, prises seules, ne montrent aucune affinité vis-à-vis du méthyle orange.

Les expériences ont montré que les pH neutre et acide sont favorables à l'adsorption du colorant (MO), ce qui représente de point de vu environnemental un grand avantage comparé aux adsorbants qui nécessitent des milieux agressifs (acide).

Les résultats ont montré que les taux d'adsorption sont importants même dans le cas de solutions très concentrées en polluants, ce qui montre la grande capacité d'adsorption de ces adsorbants.

Une modélisation de nos résultats expérimentaux montre que l'étude de l'adsorption du méthyle orange, par les différents adsorbants étudiés, suit le modèle du pseudo-second ordre et que les isothermes d'adsorption sont décrites par le modèle de Langmuir.

Les expériences d'adsorption réalisées sur des mélanges (Méthyle orange/Phénol) ont montré que la présence du phénol jusqu'à une concentration de 12 mg/L, n'affecte pas la cinétique d'adsorption du MO (10 mg/L) par le composite (Np-CA-2)

Les expériences de recyclage, ont permis Dans l'optique de réutiliser les adsorbants, une désorption du méthyle orange a été effectuée, ce dernier est récupéré de manière quantitative en utilisant l'éthanol. L'adsorbant régénéré ne perd pas son efficacité d'adsorption même après plusieurs cycles d'adsorption/désorption.

Cette étude ouvre un certain nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de nouveaux matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques.

En effets les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont très satisfaisants, néanmoins beaucoup reste à faire avant d'envisager de faire le pont vers des applications à grande échelle.

Référence bibliographique

- [1] N. Barka, A. Assabbane , A. Nounah, A. Albourine ,Y. Ait-ichou, « dégradations photo catalytique de deux colorants séparées et en mélange binaire par tio₂ », supporte Science Technologie A – n°27 volume-b, Juin, pp. 09-16, (2008).
- [2] F. P. Sejie, M. S. N.Tabbiruka, «Removal of Methyl Orange (MO) from Water by adsorption onto Modified Local Clay (Kaolinite) », Physical Chemistry, 6(2): 39-48 DOI: 10.5923/j.pc. 0602.02, (2016).
- [3] B K Nandi, Goswami A, Purkait M K. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazard. Mater.161 (2009) 387-395.
- [4] ColakF,Atar N, Olgun A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by Paenibacillusmacerans: kineti, thermodynamic and equilibrium studies, Chem. Eng. J. 150 (2009) 122-130.
- [5] Hameed BH, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, J. Hazard. Mater.162 (2010) 939-994.
- [6] Obeid L. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, thèse de doctorat Chimie organique. Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2014
- [7] H. Giles, D. Smith, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical, Journal of Colloid and Interface Science (1974), 47, 755-765.
- [8] N.Yahiaoui ; Etude de l'adsorption des composés phenoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium : hydroxyapatite et charbon actif ; Mémoire de magister ; Université M. Mammeri de Tizi Ouzou ; (2012).
- [9]M.A. Rashid; D.E. Buckley; K.R.Robertson; Decantaminaton of textile wastewater by powdered activated carbon; Geoderma; 8 (1992) 11-18
- [10]T. Sato; R.Ruch; Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption; Ed: Dekker. New York; Surfactant Science Series; 9 (1980).
- [11] T.C. Chiou; L.J.Peters; V.H.Freed; A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds; J. Environmental Science and Technology; 11 (1979)475 –478.
- [12] F. Banat, S. Al-Asheh,R. Al-Ahmad, F. Bni-Khalid, Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, Bioresource Technology (2007), 98, 3017–3025.

Référence bibliographique

- [13] Y.S. Ho, T. H. Chiang, Y.M. Hsueh, Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent, *Process Biochemistry* (2005), 40, 119–124.
- [14] A.E. Ofomaja, Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre, *Process Biochemistry* (2007), 42, 16–24.
- [15] N.J. Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse Université de Toulouse (2010).
- [16] Y.S. Ho, G. Mckay, Kinetic Models for the Sorption of Dye from aqueous solution by wood, *Trans IChemE* (1998), 6, 183-191.
- [17] V.K. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta, Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, *Dyes and Pigments* (2004), 63, 243-250.
- [18] D. Kodera, La separation electromagnetique et electrostatique des mineraux, *L'Eclairage Electrique* **1905**.
- [19] C. Delatour, Magnetic Separation in Water-Pollution Control, *Ieee Transactions on Magnetism* **1973**, MAG9, 314.
- [20] <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.075>
- [21] Kang AJ, Baghdadi M, Pardakhti A. Removal of cadmium and lead from aqueous solutions by magnetic acid-treated activated carbon nanocomposite. *Desalin Water Treat* 2016;57:18782–98. doi:10.1080/19443994.2015.1095123.
- [22] Egodawatte S, Datt A, Burns EA, Larsen SC. Chemical Insight into the Adsorption of Chromium(III) on Iron Oxide/Mesoporous Silica Nanocomposites. *Langmuir* 2015;31:7553–62. doi:10.1021/acs.langmuir.5b01483.
- [23] Dwivedi MK, Agrawal R, Sharma P. Adsorptive removal of methylene blue from wastewater using zeolite-iron oxide magnetic nanocomposite. *Int J Adv Res Sci Eng* 2016;5:515–22.
- [24] Hashemian S, Saffari H, Ragabion S. Adsorption of Cobalt(II) from Aqueous Solutions by Fe₃O₄/Bentonite Nanocomposite. *Water, Air, Soil Pollut* 2015;226:2212. doi:10.1007/s11270-014-2212-6.
- [25] Kalantari K, Ahmad MB, Fard Masoumi HR, Shameli K, Basri M, Khandanlou R. Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe₃O₄/montmorillonite nanocomposite using

Référence bibliographique

response surface methodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2015;49:192–8. doi:10.1016/j.jtice.2014.10.025.

[26] Chang J, Ma J, Ma Q, Zhang D, Qiao N, Hu M, et al. Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/ activated montmorillonite nanocomposite. *Appl Clay Sci* 2016;119:132– 40. doi:10.1016/j.clay.2015.06.038.

[27] Yao Y, Miao S, Liu S, Ping L, Sun H, Wang S. Synthesis , characterization , and adsorption properties of magnetic Fe₃O₄@graphene nanocomposite. *Chem Eng J* 2012;184:326–32. doi:10.1016/j.cej.2011.12.017.

[28] Halouane, Fatima, Elaboration et fonctionnalisation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène réduit et de nanoparticules d'oxyde de fer- Application à l'environnement 2019-01-20T09:46:50Z

[29] A.Kamar, K. ushawaha, N.G upta, M. chattopad hyaya, «Removal methylene bleu and malachite green dyes from queues solution by-waste materials of daucus carata», *Journal of Saudi Chemical Society*, 200-207,18(2014).

[30] J. Fan, X. Shen, J. Wang, Dissociation constants of methyl orange in aqueous alcohol solvents, *Analytica Chimica Acta* **1998**, 364, 275.

[32] K. M. Tawarah, H. M. Abu-Shamleh, *A spectrophotometric study of the tautomeric and acid- base equilibria of methyl orange and methyl yellow in aqueous acidic solutions, Dyes and Pigments* **1991**, 16, 241.

[33] F.BOUAZZA, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, mémoire de magistère, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2012,pp 9-11.

[34] Vasanthkumar et al. Autumn 2011. *Int.J.Nano Dim.* 2(2), 105-110.

[35] LayalyObeid. 2014. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, thèse de doctorat Chimie organique. Université Pierre et Marie Curie – Paris VI.

Annexes

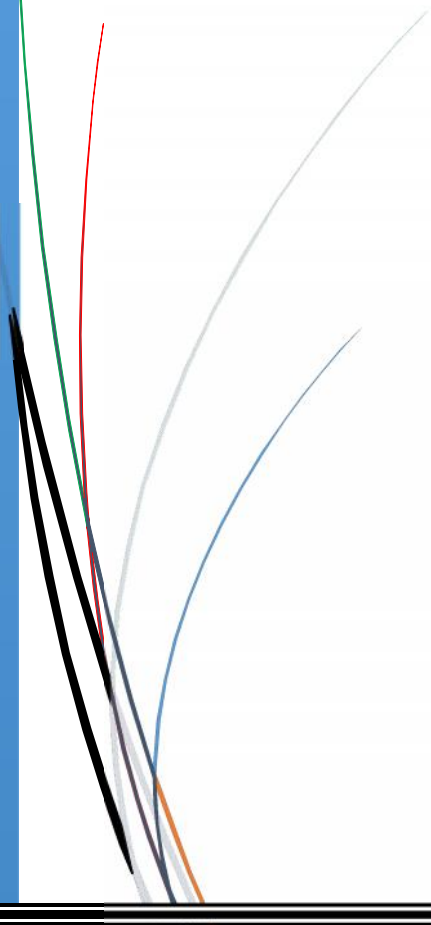


Tableau 4 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par le charbon actif en fonction de la variation du temps :

t (min)	5	10	15	20	25	30
T(%)	92.7	96.4	97.4	97.2	98.2	98.7
Q(mg/L)	37	38.5	39	39.1	39.3	39.4

Tableau 5 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par Np- charbon actif 1 en fonction de la variation du temps :

t (min)	5	10	15	20	25	30
T(%)	45.1	66.1	78.6	85.5	85.9	86.3
Q(mg/L)	17.4	26	31.2	34	34.2	34.3

Tableau 6 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par Np- charbon actif 2 en fonction de la variation du temps :

t (min)	5	10	15	20	25	30
T(%)	68.7	79.5	85.6	91.3	92.2	92.9
Q(mg/L)	26.6	31.3	33.9	36.3	36.7	37

Tableau 7 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par le charbon actif en fonction de la concentration initiale :

C(mg/L)	6	10	12	16
T(%)	100	100	99.6	99.1
Q(mg/g)	40	40	39.75	39.20

Tableau 8 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par Np- charbon actif 1 en fonction de la concentration initiale:

C(mg/L)	6	10	12	16
T(%)	100	99.6	98.5	97.1
Q(mg/g)	40	39.82	39.26	38.10

Tableau 9 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par Np- charbon actif 2 en fonction de la concentration initiale:

C(mg/L)	6	10	12	16
T(%)	100	100	99.1	98.4
Q(mg/g)	40	40	39.69	38.83

Tableau 10 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par le charbon actif en fonction du pH:

t (min)	2	4	8	12
T(%)	98.8	97.4	94.1	93.3

Tableau 11 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par Np- charbon actif 1 en fonction du pH:

t (min)	2	4	8	12
T(%)	95.1	92.3	77.8	69.9

Tableau 12 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO par Np-charbon actif 2 en fonction du pH:

t (min)	2	4	8	12
T(%)	96.9	95.7	81.5	72.9

Tableau 13 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du phénol par le charbon actif en fonction de la variation du temps :

t (min)	0	5	10	15	20	25	30
T(%)	0	77,8	87,4	92,1	94,1	95,4	95,7

Tableau 14 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du phénol par Np-charbon actif 2 en fonction de la variation du temps :

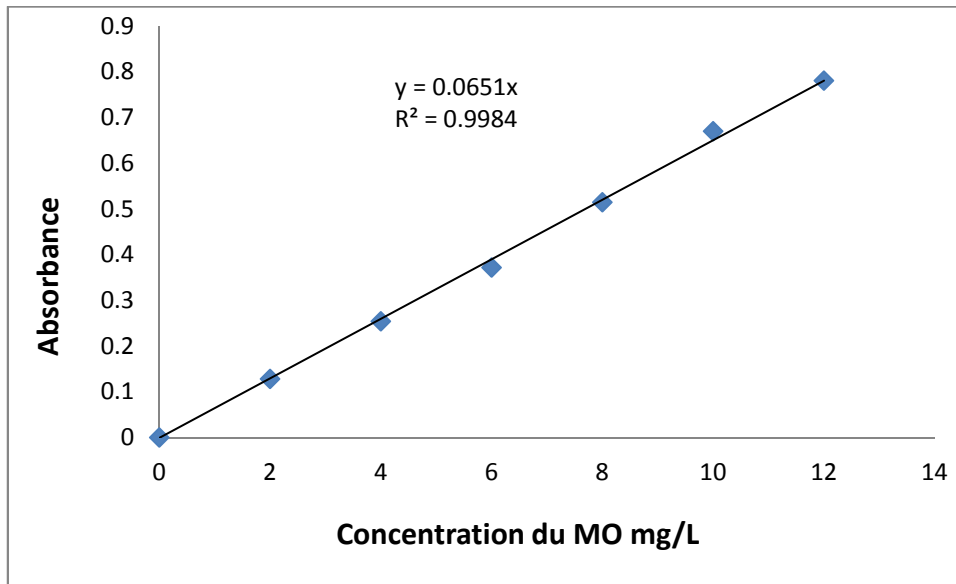
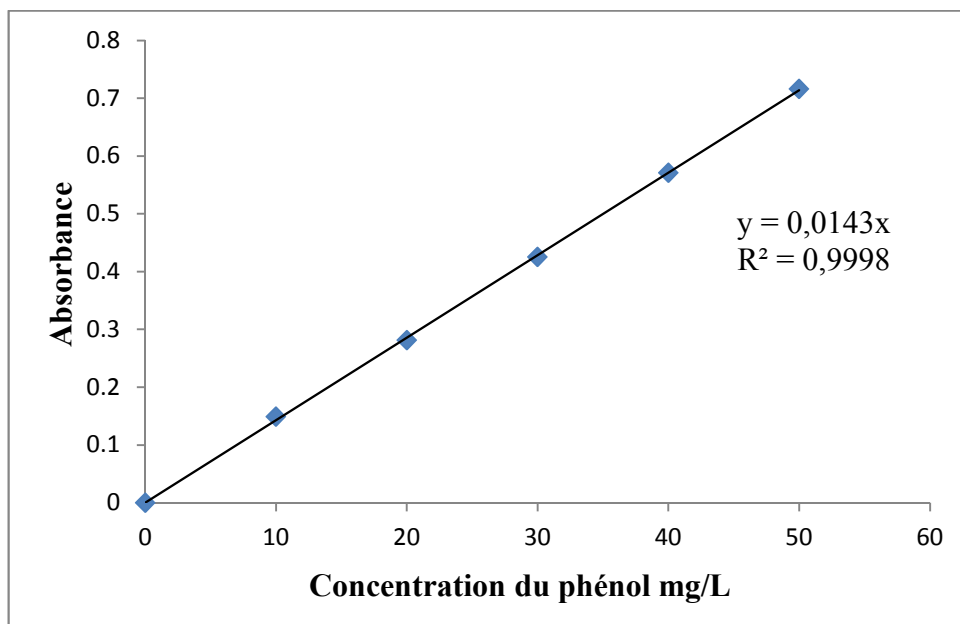
t (min)	0	5	10	15	20	25	30
T (%)	0	66,6	74,1	75,9	77,2	77,4	77,8

Tableau 15 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO et du phénol (50mg/L) par Np-charbon actif 2 en fonction de la variation du temps :

t (min)	5	10	15	20	25	30
T_{MO}(%)	72,7	84,8	84,8	75,0	78,3	78,3
T_{Ph}(%)	11,3	18,0	20,6	21,3	21,6	21,7

Tableau 16 : Variation du taux et des capacités d'adsorption du MO et du phénol (12.5mg/L) par Np-charbon actif 2 en fonction de la variation du temps :

t (min)	5	10	15	20	25	30
T_{MO}(%)	72,7	84,8	91	92,8	93,2	93,3
T_{Ph}(%)	4,9	10,6	13,3	15,1	15,9	16,3

Figure 7 : Courbe d'étalonnage de méthyle orange.**Figure 8** : Courbe d'étalonnage de phénol.

Résumé:

Cette étude concerne l'adsorption d'un colorant anionique (MO) sur le charbon actif et un composite charbon actif/ magnétite, préparé par la méthode de co-précipitation in situ.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mode batch, les résultats montrent que les taux d'adsorption dépendent du pourcentage des nanoparticules introduites dans le charbon actif.

Plusieurs paramètres ont été étudiés (Concentration initiale en polluant; masse de l'adsorbant; pH; la présence d'un autre polluant). Les résultats montrent que ces adsorbants présentent des capacités d'adsorption très appréciables.

L'introduction des nanoparticules d'oxyde de fer dans le CA conduit à un adsorbant facilement régénérable. Les expériences de recyclage montrent que les nanocomposites, ainsi formés, ne perdent pas leur performance même après plusieurs cycles d'adsorption-désorption.

Mots clé : adsorption, méthyle orange, nanocomposite, charbon actif, oxyde de fer

Abstract

This study concerns the adsorption of an anionic dye (MO) on activated carbon and an activated carbon / magnetite composite, prepared by in situ co-precipitation method.

The adsorption experiments were carried out in batch mode, the results show that the adsorption rates depend on the percentage of nanoparticles introduced into the activated carbon.

Several parameters were studied (Initial concentration of pollutant, mass of the adsorbent, pH, the presence of another pollutant). The results show that these adsorbents have good adsorption capacities.

The introduction of iron oxide nanoparticles into the CA results in an easily regenerable adsorbent. The recycling experiments show that the as formed nanocomposites do not lose their performance even after many adsorption-desorption cycles.

Keywords : adsorption, methyl orange, nanocomposite, carbon activated, oxide iron oxydes