

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA
FACULTÉ DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE ET DES SCIENCES DE LA TERRE
DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE



Réf :/UAMOB/F.SNV.ST/DEP.BIO/2017

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine : SNV Filière : Sciences Biologiques

Spécialité : Eau, santé et environnement

Présenté par :

BOUZID Akila & BAALI Hadjer

Thème

*Traitement des eaux polluées par une zéolite commerciale
de type mordenite*

Soutenu le : 04 / 07 / 2017

Devant le jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>		
<i>M. LEKBAL Farouk</i>	<i>Prof.</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Président</i>
<i>M. DAHMOUNE Farid</i>	<i>MCA</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Promoteur</i>
<i>M. REMINI Hocine</i>	<i>MCB</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Co-Promoteur</i>
<i>M. HAMDANI Azize</i>	<i>MAA/MAB</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Examineur</i>

Année Universitaire : 2016/2017

Remerciements

En préambule à ce mémoire, nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Nous tenons à remercier chaleureusement Mr. DAHMOUNE Farid notre promoteur de mémoire, pour avoir accepté de nous encadrer et pour tous les conseils techniques, les encouragements, les orientations qu'il nous a prodigués durant la préparation de notre mémoire.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance envers Mr REMINI qui a eu la gentillesse de lire et corrigé ce travail. Nous tenons à remercier Mr CHEDRIE à son aide durant la réalisation de mémoire.

Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait Mr LEKBAL Farouk en étant présidente du jury. Nous aimerions exprimer notre gratitude et nos remerciements à tous les membres de jury.

A Melle. BELHADJ Wahiba pour son aide et son orientation

A Melle. DAHMOUNE Bouchra pour son aide

A Mme. Wahida Ingénieur de laboratoire pour l'aide qu'elle nous a accordé

En fin, nous adressons nos remerciements à notre promotion, à tous nos proches et amies qui ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à toutes et à tous.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à

A mes parents, ceux qui m'ont toujours tout donné sans rien demander en retour, qui m'ont soutenu et encouragé tout le temps ; J'espère pouvoir un jour vous rendre un peu de tout ce que m'avez apporté.

A mes très chers frères (Abderrahmane, Fatah, Azzedine et bien sur yahia).

A mes adorables sœurs (Amel et salssabil).

A mes amies (iman, sabiha, Massouda, amina, donia et mimi).

A toute ma famille.

A tous ceux qui sont proche de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à

A mes parents, ceux qui m'ont toujours tout donné sans rien demander en retour, qui m'ont soutenu et encouragé tout le temps ; J'espère pouvoir un jour vous rendre un peu de tout ce que m'avez apporté.

A mes très chers frères (Abderrahmane, Mohamed amine).

A mes adorable sœurs (Rokaya, amina, hannane).

A mes amies (imane, Nadia ,houda, manal).

A toute ma famille.

A tous ceux qui sont proche de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.

Table des Matières

Remerciement

Dédicace

Liste des Abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction	01
I.1.Les eaux polluées	03
I.2.Les différents Types polluants de l'eau	03
I.2.1.les pollutions chimique	03
I.2.2.les pollutions physique	03
I.3. L'adsorption et les adsorbants.....	04
I.3.1. Mécanisme d'adsorption et typologie	04
I.3.1.3. Utilisation d'adsorption	05
I.3.1.4.Caractérisation des adsorbants	05
I.3.1.5. Porosité et surface spécifique des adsorbants	05
I. 3.1.6. Description du mécanisme d'adsorption	07
I.3.1.7.Isotherme d'adsorption	08
I.3.1.8. Modèles d'isothermes.....	09
I.3.1.9. Facteurs influençant l'adsorption	11
I.3.1.10.Les principaux types des adsorbants	11
I. 3.2.Les adsorbant.....	12
I. 3.2.1.Charbon actif	12

Table des Matières

a).Principales applications	15
I. 3.2.2.Zéolite.....	16
a).Composition et structures	16
PARTIE PRATIQUE	
II.1.Préparation des solutions mères utilisées.....	19
II.1.2. Préparation de la solution de (Bleu de méthyle et orange G).....	20
II.1.3.Méthode et appareil de dosage des colorant	20
II.1.3.1. Préparation des dilutions.....	20
II.2.Les essais d'adsorption	21
II.2.1.pHinitial... ..	21
II.2.2. Adsorption	21
II.3.Etude de l'élimination des colorants	25
II.3.1. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants,cinétique en fonction de la concentration initial.....	25
II.3.2.Influence de certains paramètres de procédé sur d'adsorption	28
II.3.2.1.Influence de la masse.....	28
II.1.3.2.Influence de la concertation de BM sur l'adsorption	30
II.1.3.3.Influence de pH	31
II.4.Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	34
II.4.1.Modèle de pseudo-premier ordre	34..
II.4.2. Modèle de pseudo-second ordre	36
II.4.3.modèle de diffusion intra-particulaire	38
II.5.Les isothermes d'adsorption	39
II.5.1.Le modèle de Langmuir	40

Table des Matières

II.5.2.Le modèle de Freundlich	40
--------------------------------------	----

Concution générale.

Réfèrance bibliographiques

Annexe

Résume

Liste des figures

Figure 01 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif.....	06
Figure 02 : mécanisme d'adsorption.....	07
Figure 03 :Les types des isothermes d'adsorption.....	08
Figure 04 : structure de charbon actif.....	13
Figure 05 : charbon actif extrudé.....	13
Figure 06 : charbon actif en grain	14
Figure 07 : charbon actif en poudre.....	14
Figure 08 : Deux zéolithes naturelles : la Scolecite (à droite) et la Stilbite (à gauche).....	16
Figure 09 : Enchaînement des tétraèdres SiO ₄ et AlO ₄	17
Figure 10 : structure chimique de BM	19
Figure11 : structure chimique d'orange G	19
Figure12 : Présenté les différentes dilutions d'orange G et de Bleu de méthylène.....	21
Figure13 : PH METER (de type BPH-231).....	21
Figure14 : spectrophotomètre (OPTIZEN 3220UV).....	22
Figure15 : Agitateur de laboratoire (2mag-magmatic motion-MIX 15 eco).....	22
Figure 16 : cinétique d'adsorption du BM en fonction de la nature de l'adsorbant pour un concentration de 4,7mg/L	25.
Figure 17 : effet de la quantité de la zeolite sur l'adsorption de BM	26
Figure18 : effet de la masse de la zeolite activé sur l'adsorption de BM et d'OG.....	29
Figure 19 : L'effet de différentes concentrations de l'adsorbant (a ;b ;c ;d) sur l'élimination de l'orange G.....	30
Figure20 : effet de pH 3sur l'adsorption de BM par les différents adsorbants	31
Figure21 : effet de pH 6 sur l'adsorption de BM par les différents adsorbants	32

Liste des figures

Figure22 : effet de pH 9 sur l'adsorption de BM par les différents adsorbants	33
Figure 23 : Cinétique d'adsorption sur différents adsorbants (la Zéolite ; zéolite activée ; 3charbon et atomax).....	33
Figure24 : Cinétique d'adsorption sur différents adsorbants (la Zéolite ; zéolite activée ; charbon et atomax) : modèle de pseudo-premier-ordre.....	35
Figure25 : Cinétique d'adsorption sur différents adsorbants (la Zéolite ; zéolite activée ; charbon et atomax) : modèle de pseudo-second ordre	37
Figure26 : Cinétique d'adsorption sur différents adsorbants (la Zéolite ; zéolite activée ; charbon et atomax) : modèle de diffusion intra-particulaire	38
Figure 26 : Isothermes d'adsorption des quatre adsorbants (zeolite ; zeolite.activé ; charbon7 ; et l'atomax).....	39
Figure 27 :Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption d'orange G sur différents adsorbant	40
Figure 28 :Application du modèle de Freundlich à l'adsorption d'orange G sur différents adsorbant	41

Liste des tableaux

Tableau 01 : Les critères de distinction de la chimisorption et la physisorption.....	04
Tableau 02 : Les principaux types d'utilisation d'adsorption.....	11
Tableau 03 : les caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	12
Tableau 04 :Différents domaines d'utilisation de charbon actif.....	15
Tableau 05 : Caractéristiques physico-chimique de bleu de méthylène et de l'orange G...	25

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel soit le degré de développement de la société [1].

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance démographique, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. L'un des importants polluants, ce sont des contaminants, pouvant constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire d'illimé le plus possible ces contaminants en mettant en place un moyen de traitement adapté comme une unité de décoloration.

Il existe plusieurs méthodes pour traiter et décolorer les effluents pollués tel que l'échange d'ions, l'adsorption etc.

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des contaminants et elle est devenue une méthode très efficace et simple pour son utilisation.

Le principe de traitement par adsorption est de piéger les contaminants (colorants) par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, boues et charbons actifs...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Les recherches se sont axées sur l'utilisation des adsorbants les moins coûteux, disponible localement, adsorbant biodégradable, ces dernière (les charbons actifs et zéolites), ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorée en raison de leur structure poreuse, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption [2].

L'utilisation des colorants, sans générer de polluants est un grand défi est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement.

A l'heure actuelle les matériaux microporeux sont un domaine de recherche en pleine essences, pour nombreuses applications auxquelles ils peuvent être associées, et en particulier à la miniaturisation des systèmes des pores. De plus, il a été montré que ces matériaux présentent un fort pouvoir adsorbant grâce à leurs propriétés physico-chimiques ; ils développent de grandes surfaces spécifiques qui leur permettent diverses applications.

Ce solide poreux tel que les zéolites deviennent alors des matériaux stratégiques en termes d'énergie. Ces tamis moléculaires permettent, par exemple de piéger des colorants des effluents aqueux. Ces procédés exploitent les propriétés de sélectivité d'adsorption des molécules dans ces tamis, des propriétés résultantes de la taille de leurs pores, ainsi que de leur composition chimique; Ces matériaux poreux sont des matériaux présentant un grand nombre de cavités ; L'existence de ces cavités crée une surface interne importante.

Notre travail s'inscrit dans cette optique. Il porte sur l'efficacité des zéolites de type mordenite comme adsorbant dans l'élimination des polluants (colorants) en solution aqueuse.

Le développement de ce mémoire est articulé autour de deux grandes parties :

La première traite une synthèse bibliographique qui est subdivisée en trois éléments:

- Pollution des eaux, leurs types, les colorants et les procédés de traitement ;
- Nous avons décrit le processus d'adsorption, ses différents types, son mécanisme et sa cinétique, avec les paramètres intervenant dans ce processus, les isothermes et les divers adsorbants utilisés industriellement à savoir les charbons actifs, les argiles et les zéolites qui représentent l'objet de ce travail de recherche ;

La deuxième partie intitulée « étude expérimentale », dans laquelle est présentée les résultats relatifs à : la caractérisation du matériau utilisé, la préparation des colorants et activation de zéolite, les essais d'adsorptions des colorants sur des différents adsorbants et également les zéolites, la réactivité de l'adsorption en présence de différents types de matériaux adsorbants et enfin une modélisation mathématique du phénomène d'adsorption/désorption a été opéré.

I.1. Les eaux polluées

Un cours d'eau est considéré pollué lorsque la composition et/ou l'état de l'eau est modifié; dans ce cas, elle se prête moins facilement à toutes utilisations auxquelles elles pourraient servir à leur état naturel ou à certain d'être elle [3,4]. Toute pollution d'eau est définie comme une altération dans un sens défavorable d'une ou plusieurs caractéristiques physiques, chimiques ou biologiques dont cette altération est provoquée par le souillage par des produits liquides solides ou gazeux.

I.2. Les différents types de polluants de l'eau :

I.2.1. la pollution physique : une pollution de nature physique peut être mécanique. Thermique ou radioactive. Elle est liée au facteur influençant sur l'état physique de l'eau. La pollution physique mécanique est due à une charge importante des eaux en éléments. la pollution thermique est causée par les rejets d'eau chaude (centrale électrique, source thermique)[46].

I.2.2. la pollution chimique : Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industriel, domestiques et agricole. la pollution chimique des eaux est regroupée dans deux catégories :

- **Organique** (les hydrocarbures, les pesticides, les détergents)
- **Minérale** (les métaux lourds, azote, phosphore) [46].

Les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable [6]; Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes [7]; Et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène), lorsqu'un groupe auxochromes donneur d'électrons (amino, hydroxy, ..) est placé sur un système aromatique conjugué la molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [8].

Procédés de traitement des colorants

Les systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaCl, H₂O₂, ...), biologiques (traitement aérobie et anaérobie), et physiques (les technologies membranaires et les procédés de séparation, **l'adsorption**) [9].

I.3. L'adsorption et les adsorbants

I.3.1. Mécanisme d'adsorption et Typologie :

C'est un processus largement utilisé en traitement des eaux. Elle consiste à mettre l'effluent à traiter en contact avec un matériau absorbant afin de retenir les polluants présent en phase liquide à l'intérieur de ses pores[10].Ce qui va permettre l'élimination des substances(adsorbats) par une autre phase liquide dans laquelle se trouve) [11],et peut être définie comme un phénomène de concentration de molécule d'une phase fluide à la surface d'un solide [12].

L'adsorption de nature physique ou chimique [12], sa diffère selon la nature des interactions et selon les catégories des forces de l'adsorbant [10] ,et selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons[11]. (**tableau01**) [10,11,13] .

Tableau 01: Les critères de distinction de la chimisorption et la physisorption

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
	Un phénomène réversible : résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules (solide/substance adsorbée), nommées adsorption de vanderwaals.	Adsorption activée : résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat.
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	Environ 5kcal/mol	Environ 10kcl/mol
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile, peut être totale	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

I.3.1.3. Utilisation d'adsorption : Les Type d'utilisation d'adsorption et leur Principe présente dans le (tableau 02).

Tableau 02 : Les principaux types d'utilisation d'adsorption.

Type d'utilisation d'adsorption	Principe
Séparations gazeuses	Permet la déshumidification de l'air ; élimination d'odeurs et la récupération des solvants.
Séparation liquides	Fractionnement des mélanges d'hydrocarbures ; décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses.
Traitement des eaux	Usages dans différentes industries (agroalimentaires, textiles).

I.3.1.4.Caractérisation des adsorbants : Un adsorbant se caractérise par des propriétés physiques et chimiques ;

- ✚ Propriétés physiques : forme (poudre, granulés...), dimensions, surface spécifique, volume poreux, teneur en température...etc.
- ✚ Propriétés chimiques : affinité polaire(hydro-phile/phobe), teneur en eau[10 ,11,13].
- ✚ [. Les adsorbants intéressants, sont ceux qui possèdent un réseau poreux très développé ainsi qu'une surface spécifique importante[10]

I.3.1.5. Porosité et surface spécifique des adsorbants : La porosité est le réseau poreux d'un adsorbant généralement constitués de pores de différentes tailles selon la nature du matériau, ce réseau développe un certain volume permettant l'adsorption de l'adsorbat ; la classification des pores selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est subdivisée en 3 types :

- Les micropores : diamètre inférieur à 2nm ;
- Les mésopores : diamètre varie entre 2 et 50nm ;

- Les macropores : diamètre supérieur à 50nm [10 , 14].

La surface spécifique d'un adsorbant, exprimée en $m^2.g^{-1}$; est la surface disponible pour adsorber une monocouche de molécule d'adsorbant sur la totalité des pores ; elle comprend la surface externe (parois des mésopores et macropores) ainsi que la surface interne (parois des micropores) (Figure 1) [14]. La surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif $2000m^2.g^{-1}$ [14].

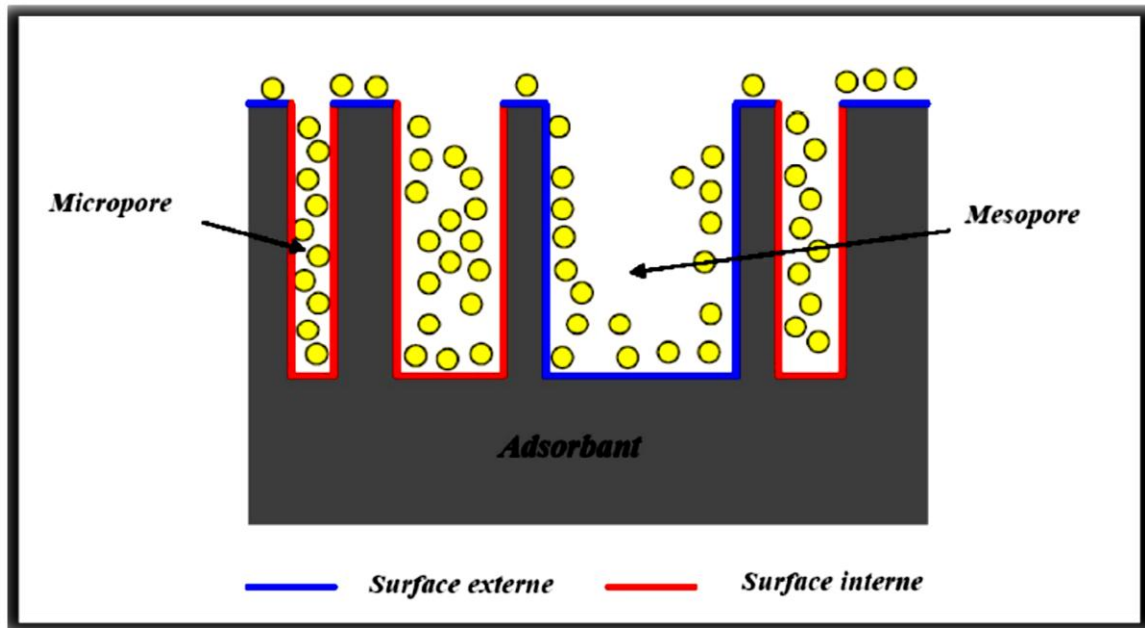


Figure 01: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif [15].

Les adsorbants peuvent être classés en deux catégories selon leur structure :

- Les adsorbants homogènes: constitués d'un seul matériau, ayant une structure poreuse qui s'étale sur toute l'échelle d'un grain, (exemple des charbons actifs) ;
- Les adsorbants hétérogènes: constitués de microparticules d'adsorbant homogènes agglomérés par un liant inerte différent, formant un plus gros grain, (exemple des zéolithes de forme bâtonnets ou billes) [10] .

I. 3.1.6. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une molécule sur un matériau adsorbant, le transfert aura lieu de la phase fluide (liquide) vers les sites actifs de surface de l'adsorbant .Donc c'est le contact

d'un liquide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Le mécanisme se déroule en trois étapes qui ont présentés dans (**figure 02**)

- ❖ Diffusion externe : La migration de l'adsorption à partir de la phase aqueuse vers la surface de l'adsorbat ; celui-ci diffuse dans la couche limite entourant le grain d'adsorbant (film fluide).
- ❖ Diffusion interne : C'est le transfert de matière intra-particulaire ; après la pénétration des particules de fluide à l'intérieur des pores ; dans le cas de double porosité (le transfert de matière interne macroporeux correspondant à la diffusion des molécules de la surface vers l'intérieur des grains dans les macropores et mésopores, puis le transfert interne microporeux dans les micropores).
- ❖ Diffusion de surface : Cette réaction consiste en l'adsorption proprement dit de l'adsorbat sur un site actif de surface l'intérieur des pores de l'adsorbant par physisorption ou chimisorption [10 , 11].

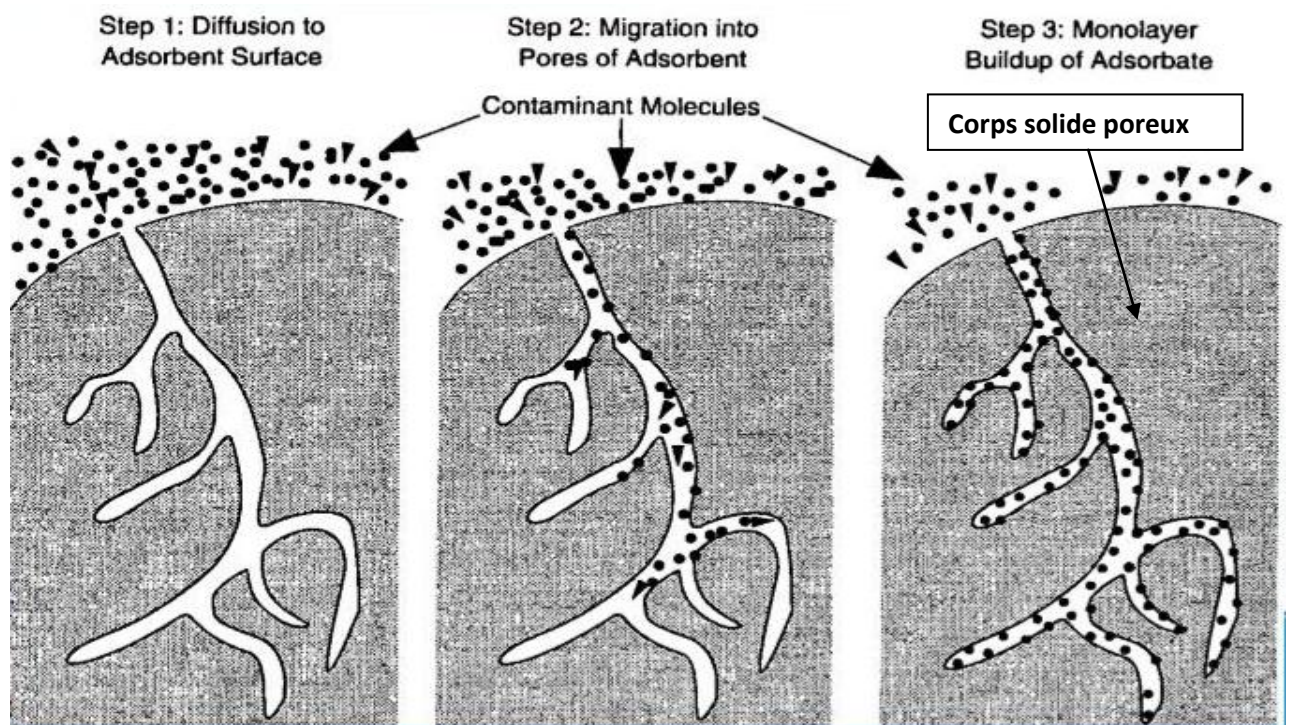


Figure 02 : Mécanisme d'adsorption) (anonyme 1).

I.3.1.7. Isotherme d'adsorption

La capacité des adsorbants a adsorbé les différentes molécules contenues dans un fluide ; constitue l'un des facteurs le plus déterminants pour les performances des procédés de traitement faisant appel à l'adsorption.[10]

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant à l'équilibre et à température constante, la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume de l'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbant [10 , 11].

Plusieurs auteurs, dont Giles *et al.* (1974), ont proposé une classification des isothermes d'adsorption [16]. la forme des isothermes d'équilibre d'adsorption fournit des informations sur les mécanismes mis en jeu lors du processus d'adsorption. De nombreux modèles mathématiques peuvent être ajustés aux données expérimentales. la (Figure 03), présente les quatre types d'isothermes répertoriés par IUAPC dans le cas de l'adsorption en phase liquide [10].

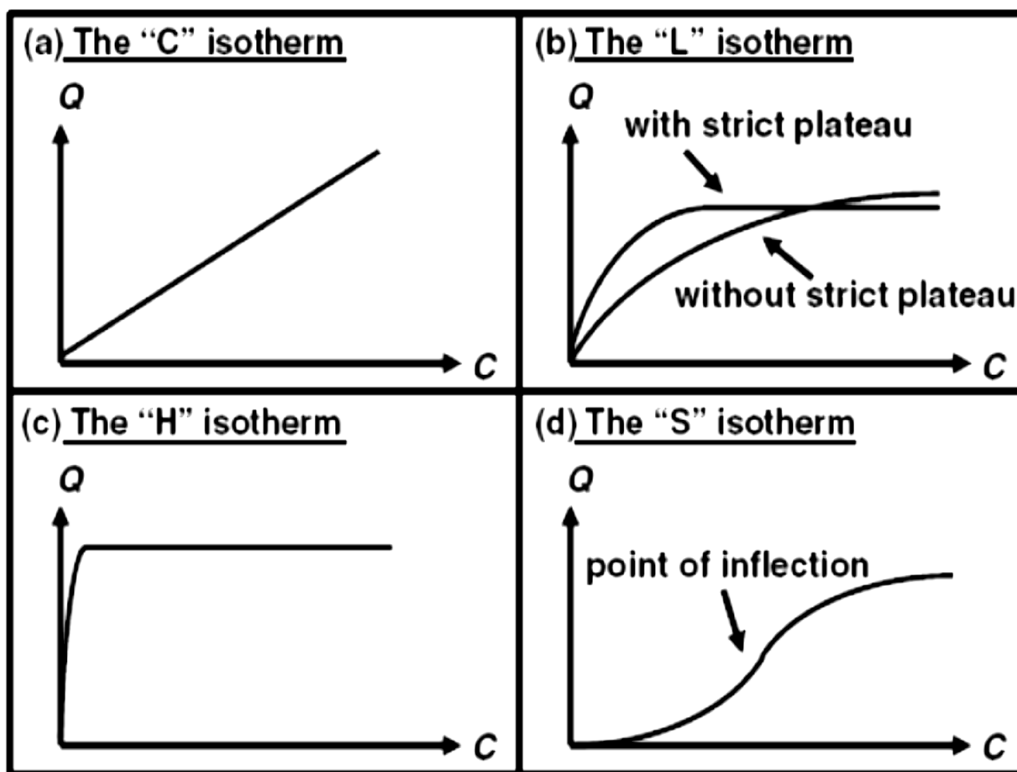


Figure 03 : Les types des isothermes d'adsorption [16].

Isotherme de « C » : Dite de partition constante ; une droite passant par zéro, signifie que le rapport $Q_e/C_e = K_d = cte$; c'est l'adsorption sur les argiles; la linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption; donc les isothermes de cette classe sont obtenus quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouvertes préalablement par le solvant.[15] ; l'isotherme de « C » est souvent utilisée comme une approximation de la réalité [11].

Isotherme de « H » : Cas particulier de la forme « L » ,où la pente initiale est très élevée ; c'est le cas de soluté exhibe une forte affinité pour le solide[16] ; Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très forte [15].

Isotherme de « L » : Correspondant aux faible concentrations en soluté dans l'eau ; l'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide; donc la concavité se traduit à une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption ; ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faible[15].

Ce type d'isotherme est le plus fréquemment rencontré pour les charbons actifs et les zéolithes [11].

Isotherme de «S » : Présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption ; cas quand une première couche de soluté est d'abord absorbée puis quand plusieurs couches supplémentaires devient favorisée [16]; ces isothermes présentent à faible concentration ; les molécules favorisent d'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative),qui s'attirent par des forces de Van Der Waals[16].

I.3.1.8. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad (\text{Eq.I.1})$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{KQ_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (\text{Eq.I.2})$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K \cdot Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, citant sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et K qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels quels charbons actifs, les sols et les argiles ; Elle examinée de la manière suivant :

$$Q = Kf C_e^{1/nf} \quad (\text{Eq.I.3}).$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

Kf et $1/nf$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné [7].

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

$$\ln Q = \ln Kf + 1/nf \ln C_e \quad (\text{Eq.I.4}).$$

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/nf$ et d'ordonnée à l'origine $\ln Kf$ [7].

I.3.1.9. Facteurs influençant l'adsorption

Température : C'est un facteur nécessaire pour l'adsorption, la chimisorption demande des températures plus élevées (phénomène endothermique) et la physisorption s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique) donc la température doit être fixée dès le départ (entre 5 et 20°C).

pH : peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que l'adsorption ; tout dépend de l'origine des eaux à traiter et de la procédure de leur traitement.

Quantité de l'adsorbant : la capacité d'adsorption est plus importante que la masse d'adsorbant.

Surface spécifique : plus la surface spécifique est grande, plus il aura une meilleure adsorption.

Solubilité de l'adsorbat : plus la solubilité est grande, plus l'adsorption sera faible.

Polarité : un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant polaire, les deux doivent être de polarité voisine.

Masse moléculaire de l'adsorbat : plus la masse moléculaire des particules est faible, plus leur chance d'être adsorbées est grande.

Structure moléculaire de l'adsorbat : plus la structure moléculaire de l'adsorbat à fixer est grande, plus le remplissage des pores est important ; ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules [10]

I.3.1.10. Les principaux types des adsorbants : Les charbons sont couramment utilisés dans le traitement des eaux par l'adsorption de certains colorants organiques des rejets liquides ; avec d'autres utilisations :

- La récupération des solvants ou d'essence ;
- L'élimination des poly phénols et métaux lourds ;
- Utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux.

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont ; les charbons actifs, les zéolithes...etc., dont les caractéristiques sont récapitulées dans (**tableau03**) [10].

Tableau03: les caractéristiques des principaux adsorbants industriels.

Adsorbant	Surface spécifique (m²/g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400à2000	1à4	0.4à0.8
Zéolites	500à800	0.3à0.8	0.3à0.4

I. 3.2. Les adsorbants

I.3.2.1.Charbon actif

Les charbons actifs sont des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très développée et un haut degré de porosité [15]. Les charbons actifs sont des adsorbants très peu spécifique avec une structure poreuse bien développée, formée par des micropores et des mésopores différents diamètres ;ce sont des adsorbants plus fabriqués et plus utilisés industriellement [11] ;pour l'élimination des composés indésirables et des gaz [12] ; donc l'adsorption sur charbon actif constitue l'un des plus importants procédés physico-chimiques d'élimination de la plupart des micropolluants organique contenus dans les eaux [17] ;Les charbons actifs sont les premiers matériaux adsorbants utilisés à l'échelle industrielle notamment pour la décoloration de sirop de sucre en Angleterre dès 1794 ; Ils peuvent être préparés à partir d'une variété des pierres de matières premières dures, telles que le charbon à coke, charbons de bois, noix de coco, abricot et de pêche coquilles, en bois, olive [17] ; Et des autres préparés par voie chimique [18] .

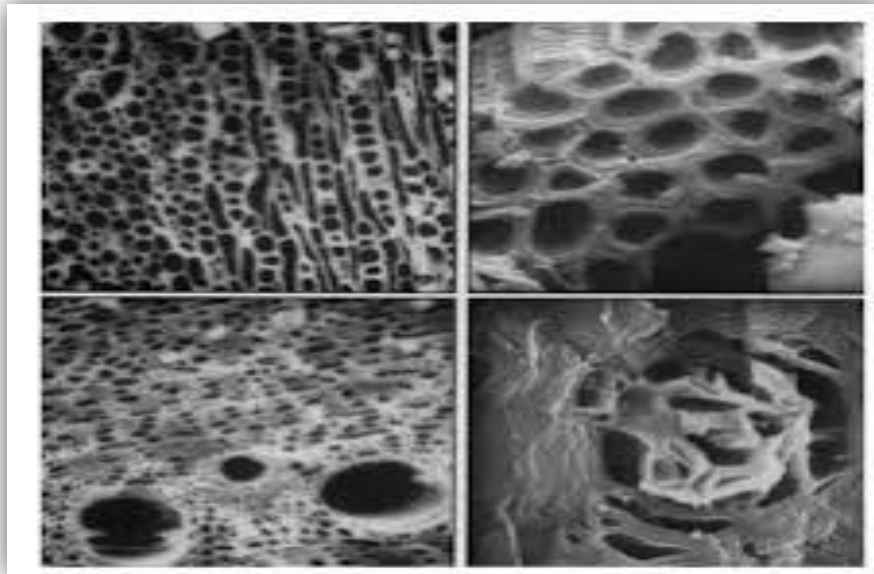


Figure04 : structure de charbon actif (anonyme 2).

Les formes du charbon actif plus utilisés sont :

- ✓ Le charbon actif extrudé : est de forme cylindrique, de diamètre 0.8mm à 5mm ; Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible inertie de charge, de sa grande résistance mécanique et sa faible teneur en poussière.



figure 05: charbon actif extrudé (anonyme3)

- ✓ Le charbon actif en grain : est de forme granulaire, caractérisé par une taille des particules supérieure à 1 mm, une grande surface interne et externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption.



Figure 06: charbon actif en grain (anonyme 4)

- ✓ Le charbon actif en poudre : présentent une granulométrie inférieure à 100 μm , un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ; Ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [11].



Figure07: charbon actif en poudre (anonyme5)

a).Principales applications

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines résumés dans le tableau04

Tableau04 :Différents domaines d'utilisation de charbon actif [15] .

Domaines	Usage de charbon actif
Filtration.	-décontamination de l'eau potable :le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides ; -filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux) ; -système de filtration pour aquarium.
Chimie.	-décoloration des eaux ; -traitement des effluents liquides ; -décaféinassions du café : avec de l'eau ; -l'élimination des hydrocarbures dans l'eau.
Industrie.	-extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif). -super condensateurs. -stockage de l'hydrogène.
Médecine.	-épuration digestive avec en particulier abaissement du taux de cholestérol total et du taux des LDL ; -diarrhées, le charbon actif étant un constipant ou anti diarrhéique ; - aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences.

I.3.2.2.Zéolites

Les racines étymologiques grecques «Zéo» et «lithos» signifient littéralement « pierre qui bout », fut introduites pour la première fois par le minéralogiste suédois A.F Cronstedt en 1756 après la découverte de la stilbite.[19]

Les zéolithes sont des minéraux qui ont une microstructure poreuse, solides cristallins, d'origine naturelle ou synthétique dont le diamètre des pores est inférieur à 20 Å, il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants et, jusqu'à présent y a près de 200 types des zéolithes différentes dont 150 synthétisé dans laboratoire [20].

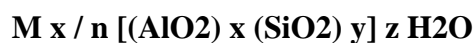
- Ils sont résultants d'enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène. Cela crée des réseaux cristallins de taille régulière contrairement aux autres adsorbants ;
- Les zéolithes sont utilisées comme tamis moléculaires, dans de nombreuses industries, notamment la catalyse, l'adsorption, les procédés séparatifs et dans le contrôle de la pollution [22].



Figure 08 : -Deux zéolithes naturelles : la Scolecite (à droite) et la Stilbite (à gauche) [23].

a).Composition et structures

Les zéolithes sont des aluminosilicates poreux cristallins possèdent une charge électrique négative et de formule générale de leur composition est :



M : cation de compensation de valence n ;

X: nombre d'atomes d'aluminium.

Y: nombre d'atomes de silicium.

Z: représente le nombre de molécules d'eau [24].

La plupart des zéolithes sont très hydrophiles, et contiennent ainsi des molécules d'eau adsorbées [20] .

- Les unités primaires des zéolithes sont des complexes d'enchaînement de tétraèdres de $(\text{SiO}_4)_4$ et de $(\text{AlO}_4)_5$, Reliées par un pont oxygène (**figure 09**). C'est ce complexe formé de cations Si^{4+} ou Al^{3+} en liaison avec quatre oxygènes qui procure les propriétés physiques et chimiques des différents types de zéolithes [25].
- La structure cristalline donne aux zéolithes des pores de forme et de taille parfaitement homogènes [26] .

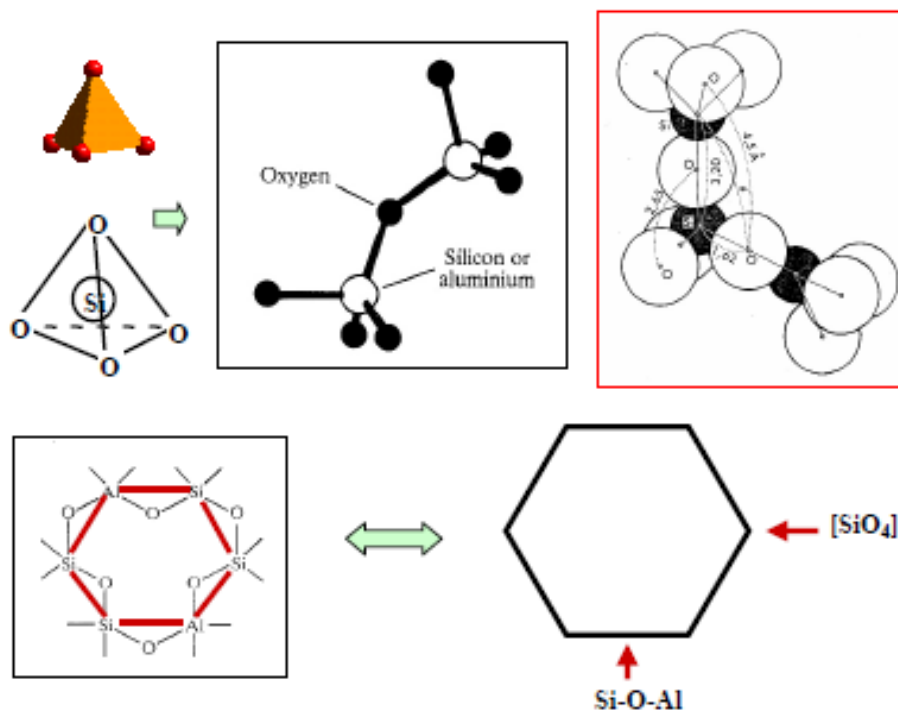


Figure09: Enchaînement des tétraèdres SiO₄ et AlO₄ [24] .

L'étude a été réalisée au niveau de laboratoire de la faculté SNV l'Université Akli Mohaned Oulhadj, Bouira.

Cette partie est consacrée à:

- Présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption des polluants contenus dans l'eau (l'orange G et bleu de méthyle) ; sur des supports synthétiques
- Traite les essais d'adsorption de ces deux colorants suivants : l'orange G et Bleu de méthyle) sur différents adsorbants (les zéolites, atomax et charbon actif) ;
- L'influence des différents paramètres sur ce processus d'adsorption a également été étudiée ;
- La cinétique d'adsorption a été mise en évidence et modélisée grâce à trois modèles empiriques : pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre et diffusion intra particulaire.

En dernier lieu, nous avons étudié les isothermes de ces deux colorants, afin de modéliser ces isothermes, deux modèles ont été exploités (modèle de Langmuir, modèle de Freundlich).

II.1. Préparation des solutions mères.

Les caractéristiques des solutions utilisées dans la présente étude sont citées dans le tableau et les figures 10 -11 :

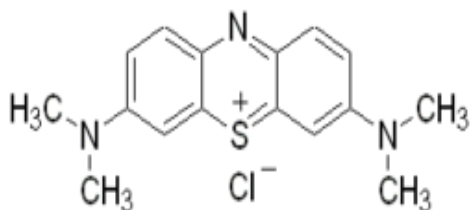


Figure 10: structure chimique de BM [38].

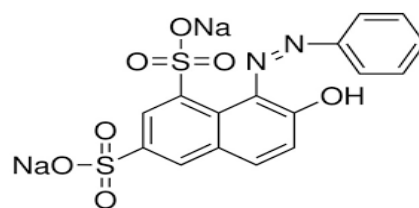


Figure11 : structure chimique d'orange G [27].

Le **tableau 5** représenté les Caractéristiques physico-chimique de bleu de méthylène et de l'orange

Tableau 05: Caractéristiques physico-chimique de bleu de méthylène et de l'orange G[6 , 34 , 41]

Nom usuel	Bleu de Méthylène	Orange G
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$
Masse moléculaire	319.86 g.mol ⁻¹	452,38 g. mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Elevée	Elevée
λ max(nm)	664	478
Utilisé	-Textile -colorations vitales	- textile - colorant en bactériologie

II.1.2. Préparation des solutions (Bleu de méthyle et Orange G).

Les solutions ont été préparées en faisant dissoudre 0.007g des colorants d'Orange G et Bleu de méthylène dans 500 ml d'eau distillée ; Homogénéisé à température ambiante pendant 15 min dans un bécher .

II.1.3.Méthode et appareil de dosage des colorants

Le travail a été effectué sur la zéolithe de type mordenite d'origine synthétique et les charbons de types de charbon 07

- **La Zéolite** : la zéolite utilisée est d'origine synthétique de type mordenite disponible du laboratoire de recherche de la faculté SNVT , utilisée dans sont état brut et état activé (voir annex)
- **Le charbon actif** : le charbon utilisé est de types 07 (fournis par le laboratoire de recherche de la faculté SNVST, voir annexe).
- **Atomex** et une molécule d'adsorption synthétique commercialisée sous le nom ATOMEX d'origine et de caractéristiques non divulguée pour raison de secret industriel.

II.1.3.1. Préparation des dilutions

Nous avons préparé 5 dilutions à partir d'une solution mère de 14 mg/l nommées respectivement ils sont présentés dans la figure 12:

$$C_1 = 14 \text{ mg/L}$$

$$C_2 = 0.7 \text{ mg/L}$$

$$C_3 = 1.4 \text{ mg}$$

$$C_4 = 3.5 \text{ mg/L}$$

$$C_5 = 4.7 \text{ mg/L}$$

$$C_6 = 7 \text{ mg/L}$$

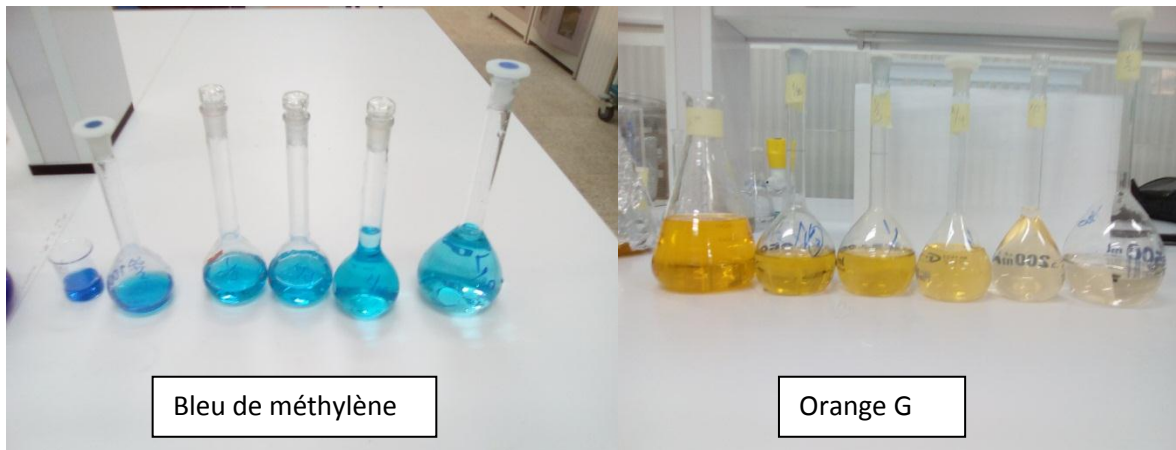


Figure 12 : Présenté les différentes dilutions d'orange G et de Bleu de méthylène.

II.2. Essais et mesures :

II.2.1. pH initial : Les mesures du pH sur les différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire (type BPH-231) voir . Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales.



Figure 13 : PH METER (de type BPH-231).

II.2.2. L'Adsorptions

Les essais d'adsorptions sont mis en évidence par la détermination de la concentration résiduaire des colorants par dosages spectrophotométrique dans le domaine du visible dans

les longueurs d'onde respectives 663 nm pour le bleu de méthylène et 478 nm pour l'orange G, en utilisant le spectrophotomètre UV -Visible (de type OPTIZEN 3220UV). Présenté dans la (figure 15)



Figure 14: spectrophotomètre (de type OPTIZEN 3220UV).

Le Protocol expérimental après un brainstorming est le suivant

- 0,02g puis 0,06 g des différents adsorbants ont été mis en contact avec 50 ml de chaque colorant testé dans un bécher de 100 ml muni d'un barreau magnétique
- Agiter pendant différents temps (5, 10, 15, 20, 25, 30 min jusqu'en 60 puis 90,120, 150,180.....etc.) sur une plaque agitatrice montré dans la (figure16) à une vitesse de 250 (tour/min) Cette assure le contact adsorbant-adsorbat.



Figure 15 : Agitateur (2mag-magmatic motion-MIX 15 eco).

- 3 ml de chaque solution avant et après mise en contact avec les adsorbants ont été prélevé dans des cuves pour la mesure des absorbances

Calcule des quantités adsorbées (Q_{ads}) par les équations suivantes : $Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t)}{M} * V$.

Avec :

- Q_{ads} : la quantité adsorbée a l'instant t' (mg/g);
 - V : le volume de la solution en (ml);
 - C_0 : la concentration initiale
 - C_t : la concentration à l'instant t : calculée sur la base de projection sur la courbe d'étalonnage des du colorants retrouvées dans l'Annexe.
 - M , masse de l'adsorbant (g)
- Des cinétiques d'adsorption et de relargage ont été modalisé et comparer aux modèle standards [40].

II. 3. Etude de l'élimination des colorants

En adsorption on n'a qu'un composé à doser, la spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus facile. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution ;

Pour calculer la concentration du BM ou du OG restante après l'adsorption, on utilise les courbes d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage à partir de solution de concentrations connues du composé à doser.

La solution mère du bleu de méthylène et l'orange G sont préparée à raison de 14 mg/l dans l'eau distillée (pH=6,8 ; pH=8). Des dilutions successives sont réalisées, afin d'établir les courbes d'étalonnage absorbance = f (concentrations en bleu de méthylène et l'orange G)

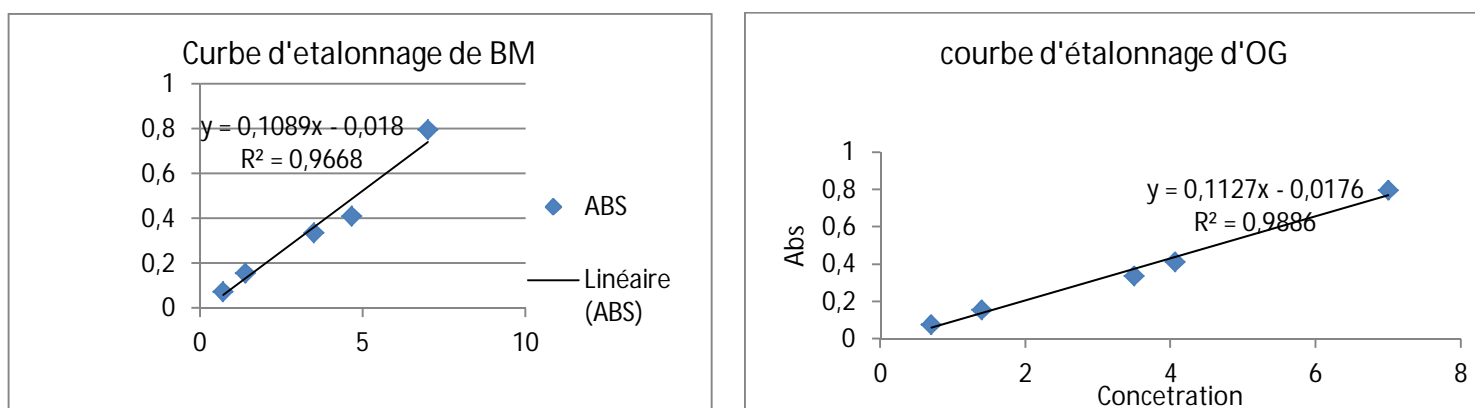


Figure16 : Les courbes d'étalonnage de bleu de Méthylène et d'orange G testés.

II.3.1. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants, cinétique en fonction de la concentration initial

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluée [40].

L'adsorption des colorants cationiques étudiés (BM et Orange G) sur les différents adsorbants utilisés (zéolithe, zéolithe activée, charbon actif 7 et atomax) a été effectuée sur des concentrations de 100 et 60 mg dans la solution de 50 mL du BM et de l'Orange G de concentration initiale C_0 (4,7 mg.L⁻¹).

Les échantillons ont été disposés sur une plaque d'agitation multipostes (15 postes) à température ambiante, une agitation vigoureuse de 500t/mn permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec les solutions colorantes. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, L'analyse de la concentration de colorant initiale est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible (de type OPTIZEN 3220UV). Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe en quantité adsorbée en fonction de temps $Q_{ads} = f(t)$ [36 , 6] .

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit la formule :

$$Q_{ads} = \frac{c_0 - c_t}{m} * V$$

Q_{ads} : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g) ;

V : le volume de la solution en (mL) ;

C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du

Colorant en (mg/L).

M : la masse de l'adsorbant en (g) [42, 45].

Dans le but de comparaison entre les différents adsorbants de l'adsorption du **BM**, les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du BM sont illustrés dans la **figures 17**.

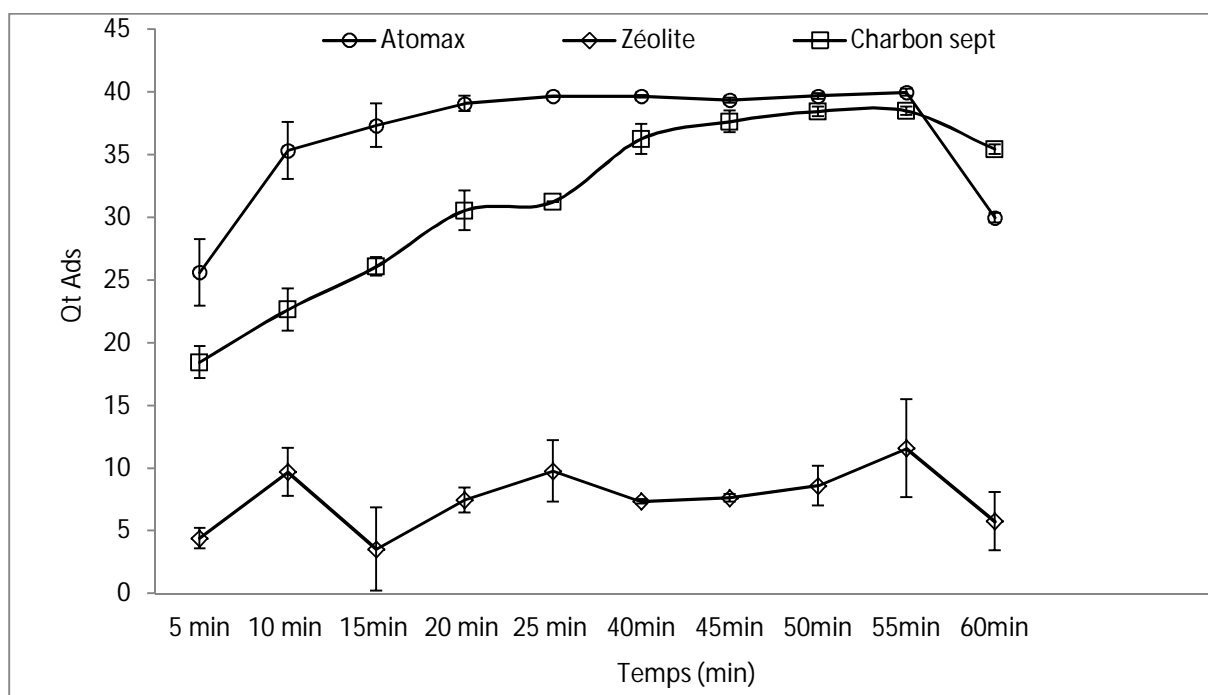


Figure 17 : Cinétique d'adsorption du BM en fonction de la nature de l'adsorbant pour un concentration de 4.7mg/L.

Nous remarquons d'après ces expériences que l'échantillon qui a été activé (charbon 7), présente des cinétiques d'adsorption beaucoup plus rapide que les échantillons qui ne sont pas activés.

La lecture montre la **figure 17** du 5 à 55min, on constate une nette augmentation puis stabilisation de la quantité d'adsorption par les trois adsorbants avec une légère différence, cette augmentation de la quantité adsorbée est due au remplissage progressif des sites d'adsorption grâce à la grande affinité entre l'adsorbant et le colorant sur les trois adsorbants avec une légère différence d'un adsorbant à un autre. Néanmoins, à partir de 55 min, une diminution de quantité adsorbée pour les trois adsorbants testés a été enregistrée, la diminution de la quantité d'adsorption est due probablement à la saturation des sites d'adsorption.

Il est à signaler qu'un effet de relargage caractéristique de la zéolite qui est peut être dû à une alternance d'adsorption et désorption par cette dernière, Ce comportement pourrait être développé par les équations suivantes : $Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t)}{M} * V$ par contre $\%R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100$. [39].

avec Q_{ads} , la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g); V, le volume de la solution en (ml); C_0 et C_t , la concentration initiale et à l'instant t du colorant (mg/l) respectivement; M, masse de l'adsorbant (g)

Donc dans notre cas les résultats de l'adsorption sont estimés comme ci-dessous :

- zéolite : $R \% = \frac{4.7 - 0.4}{4.7} * 100 = 90\%$;
- charbon 7 : $R \% = \frac{4.7 - 0.39}{4.7} * 100 = 91\%$;
- atomax : $R \% = \frac{4.7 - 1.14}{4.7} * 100 = 75\%$.

On remarque selon les résultats que le rendement d'élimination des colorants par charbon 7 et zéolite est efficace par rapport à l'atomax.

II.3.2. Influence de certains paramètres de procédé sur d'adsorption

II.3.2.1. Influence de la masse

L'effet de la masse de zéolite et zéolite activée sur l'adsorption du BM et Orange G (uniquement courbe 14) (4.7 mg/L) est représenté sur les **figures 18 et 19**, en variant la masse de l'adsorbant de 0,025 à 0,1 mg.L⁻¹ à la température ambiante.

Ces figures montrent que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination des deux colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbée. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) diminue pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption.

- **Dans le cas de zéolite**

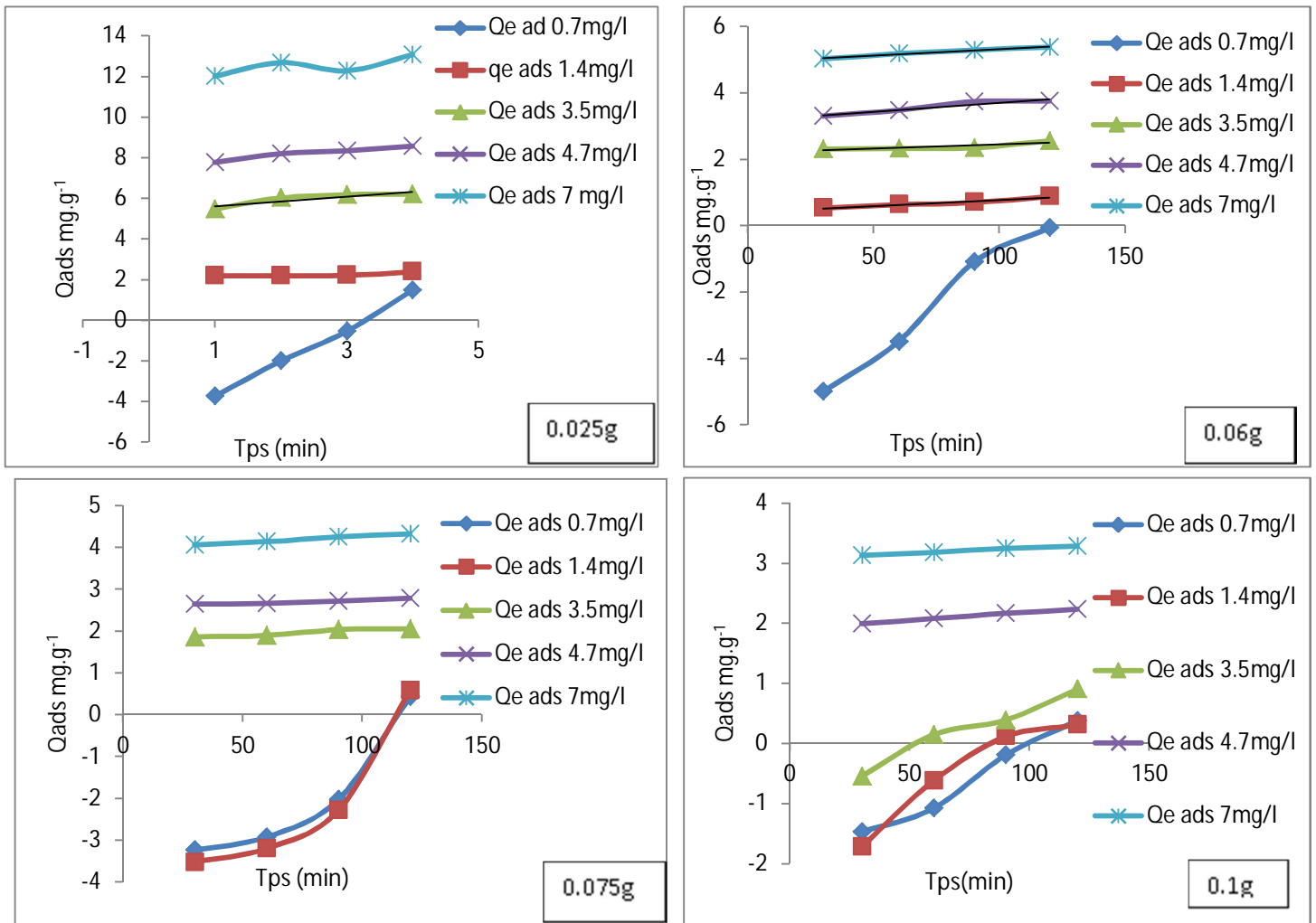


Figure 18 :Effet de la masse de la cinétique de la zéolite sur l'adsorption de BM.

On constate que l'augmentation de quantité adsorbée est proportionnellement avec l'augmentation de différentes quantités d'absorbants.

- Dans le cas de zéolite activée

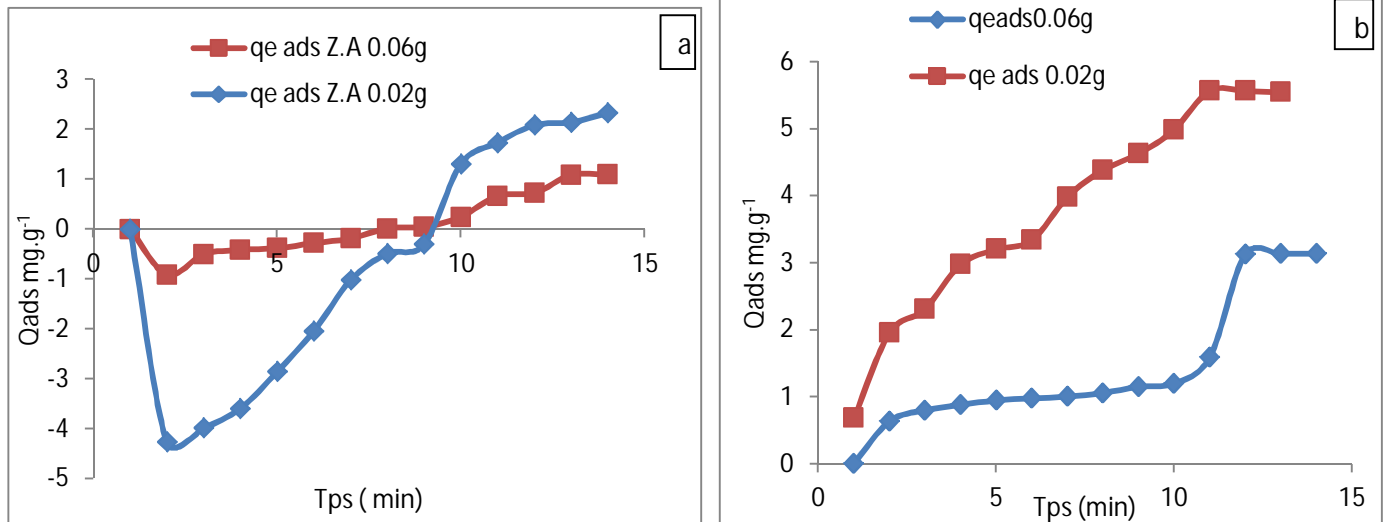


Figure 19 : effet de la masse de la zéolite activée sur l'adsorption de BM (a) et d'Orange G (b).

Les courbes de la **figure 19** montrent que le pourcentage d'élimination des deux colorants (BM et OG) est pratiquement total pour les deux zéolites avec une faible concentration des colorants.

II.3.2.2. Influence de la concentration de BM sur l'adsorption

Les figures suivantes illustrent l'effet de différentes concentrations de l'adsorbant, zéolite (a) ; charbon actif (b) ; zéolite activée (c) et atomax (d) sur l'élimination de l'orange G.

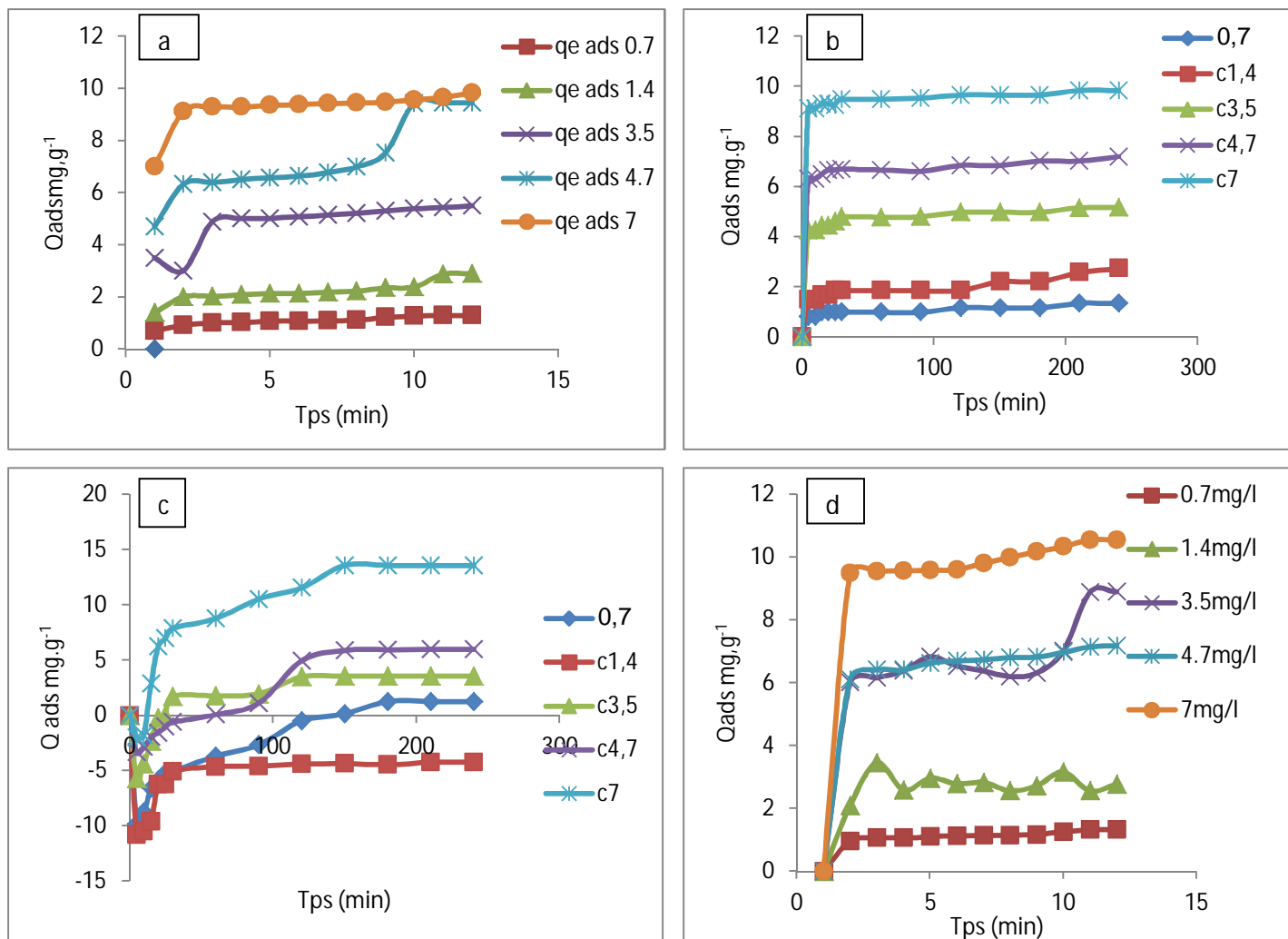


Figure 20 : L'effet de différentes concentrations de l'adsorbant, zéolite (a) ; charbon actif (b) ; zéolite activée (c) et atomax (d) sur l'élimination de l'orange G.

On ne constate que l'augmentation de quantité adsorbé inversement proportionnelle avec l'augmentation de concentration des colorants.

I.3.2.3. Influence de pH

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux polluées.

Dans les phénomènes d'adsorption, la valeur du pH est aussi un des facteurs qui influence la capacité d'adsorption. D'une façon générale, lorsqu'un composé est partiellement ionisé ou porteur de fonctions chargées, il faut considérer les interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu entre le colorant et l'adsorbant [38].

Pour un pH= 3 ; on constate que l'adsorption par Atomax est plus élevée que l'adsorption par zéolite, zéolite activée et Charbon 7. On peut donc juger que l'Atomax et zéolite activée comme adsorbent dans des milieux de pH modéré.

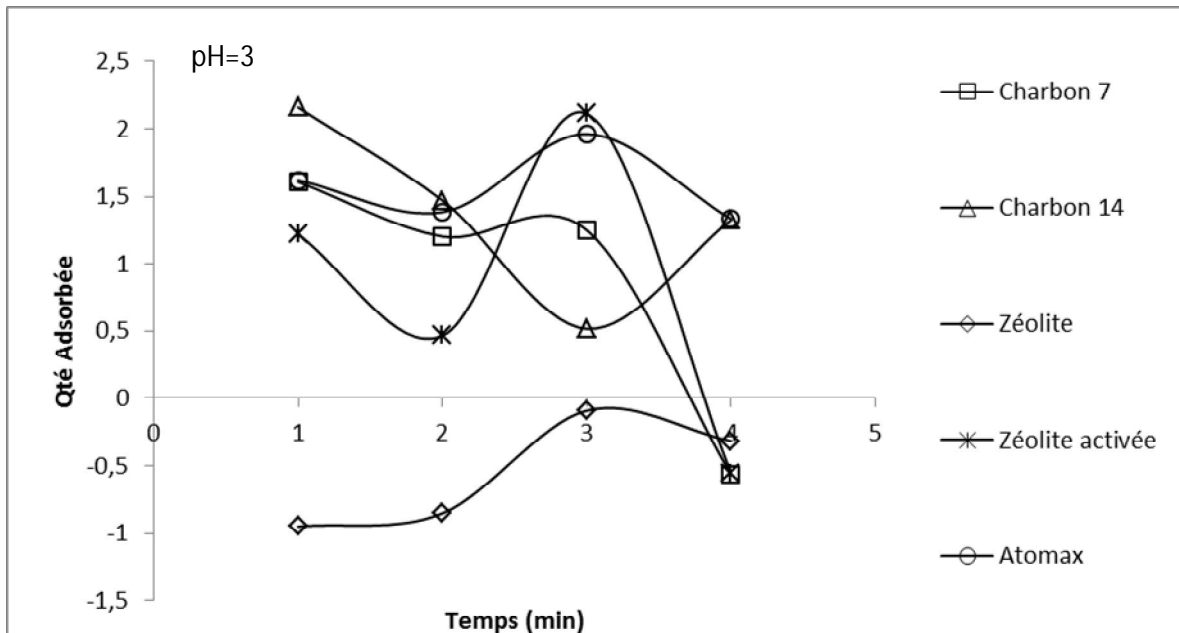


Figure 21 : Effet de pH 3 sur l'adsorption de BM par les différents adsorbants.

Pour un pH=6, on remarque que l'adsorption par atomax est plus élevée par rapport à l'adsorption du charbon 7 et celle de la zéolite qui demeure très faible. Cela, témoigne que le charbon 7 est un adsorbant caractéristique du milieu de pH modéré et atomax trouve ses conditions optimales d'adsorption au milieu modéré.

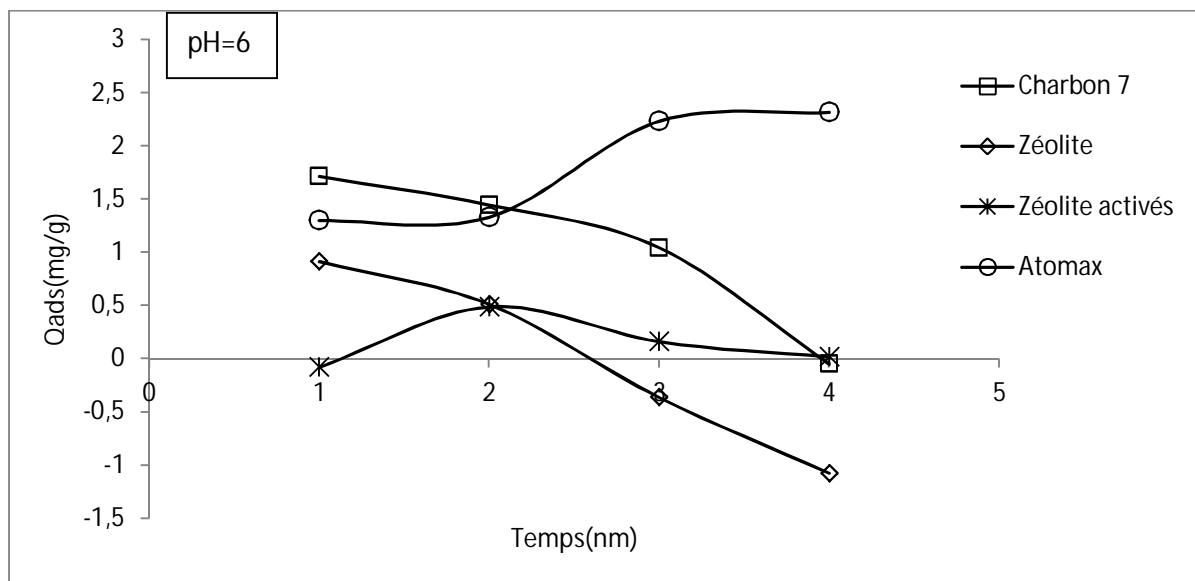


Figure 22 : effet de pH 6 sur l'adsorption de BM par les différents adsorbants.

Pour un pH basique; on constate que l'adsorption du atomax, charbon actif et zéolithe se stabilise au cour du temps ou les quartes adsorbants sont adsorbés par le colorant avec une faible différence de quantité due à la nature de l'adsorbant (composition chimique) et à la cinétique d'adsorption qui diffère d'un type à un autre.

Pour cette raison on peut dire que le pH basique est le pH le plus favorable pour les réactions d'adsorption de colorant BM.

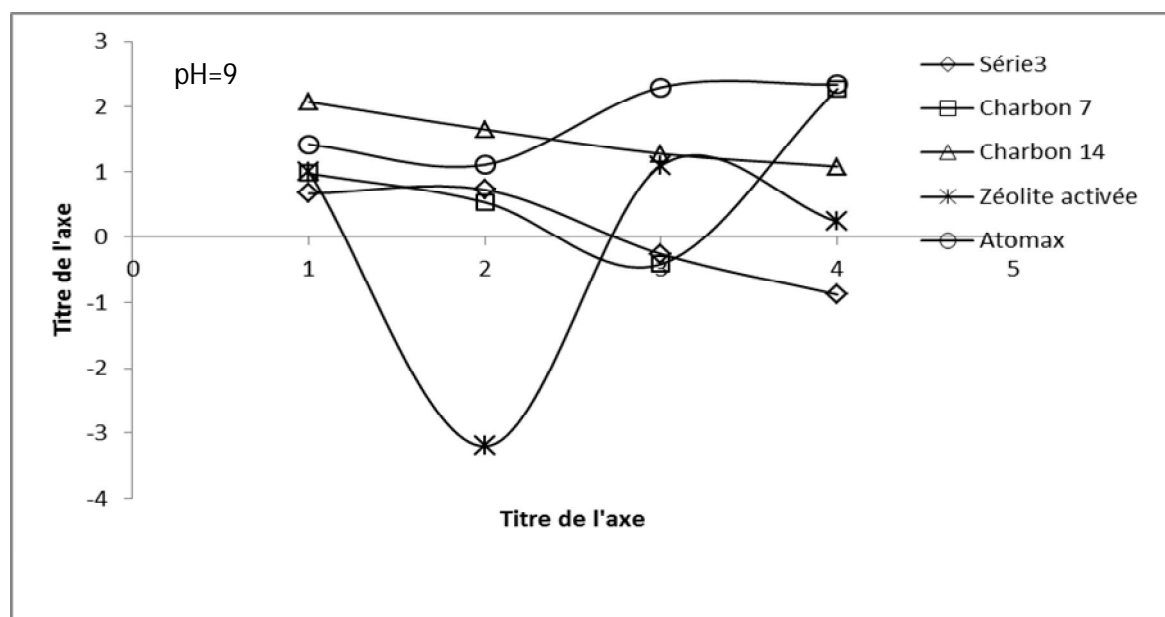


Figure 23 : effet de pH 9 sur l'adsorption de BM par les différents adsorbants.

II.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

II.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre (PPO) est un modèle expérimental qui exprime la cinétique d'adsorption dont l'expression est donnée par Lagergren comme suit [23] :

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t)$$

k₁: constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption de l'OG.

q_e: quantité du OG adsorbée à l'équilibre en (mg/g). **q_t** : quantité du OG adsorbée à l'instant t en (mg/g). **t** : temps de contact en (min).

Le tracé la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t [43].

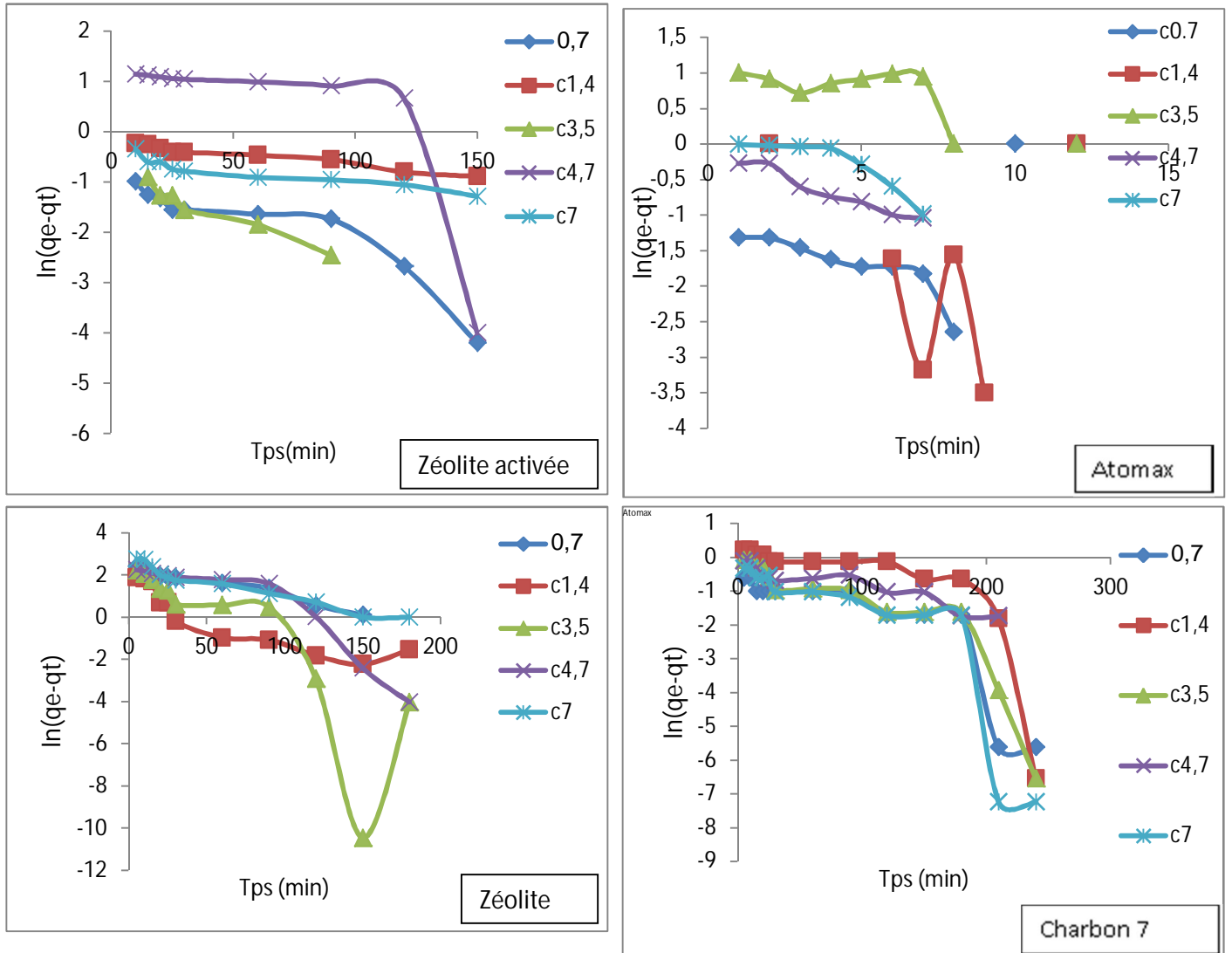


Figure 24 : Cinétique d'adsorption sur les différents adsorbants (la zéolite, zéolite activée,

charbon 7et l'atomax) : modèle de pseudo-premier- ordre.

La cinétique de zéolithe activée avec le modèle pseudo ordre montre une adsorption très rapide de zéolithe a concentration 4.7 mg/l et qui se diminue à partir de 150 min, le même effet est constaté pour les autres types à l'exception de 1.4 et 3.5 mg/l qui sont caractérisés par une cinétique relativement stable.

II.4.2. Modèle de pseudo-second ordre qui s'exprime selon l'équation :

$$\frac{dt}{dt} = K_2(q_e - qt)^2$$

K_2 : c Le tracé de la courbe t/qt en fonction de t

L'équation de diffusion intra particulaire peut être écrite comme suit : $qt = kdif \cdot t^{0.5} + c$

Kdif : la constante de la diffusion intra particule en $(mg.g^{-1}.min^{-1/2})$ [39]. C'est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite. Cette dernière est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle $qt=f(t^{0.5})$ [42].

Les figures ci-dessous représentent les cinétiques d'adsorption d'OG sur les différents adsorbants du modèle cinétique du 2ème ordre $(mg.g^{-1}.min^{-1})$.

Ce modèle s'exprime selon l'équation :

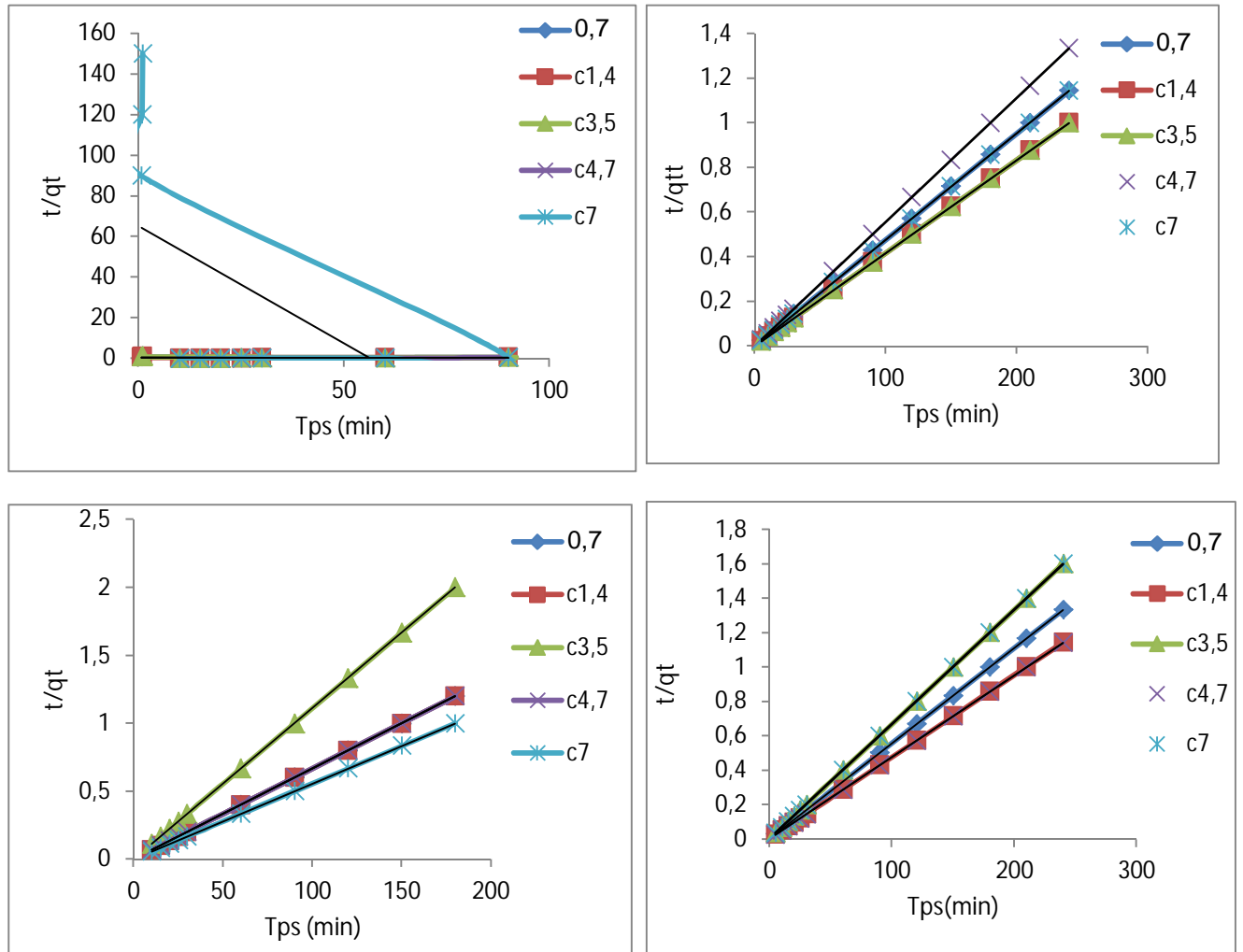


Figure 25: Cinétique d'adsorption des différents adsorbants (zeolite , zeolite activé , atomax , charbon actif) : modèle de pseudo-second ordre.

II.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

L'équation de diffusion intra particulaire peut être illustrée comme suit:

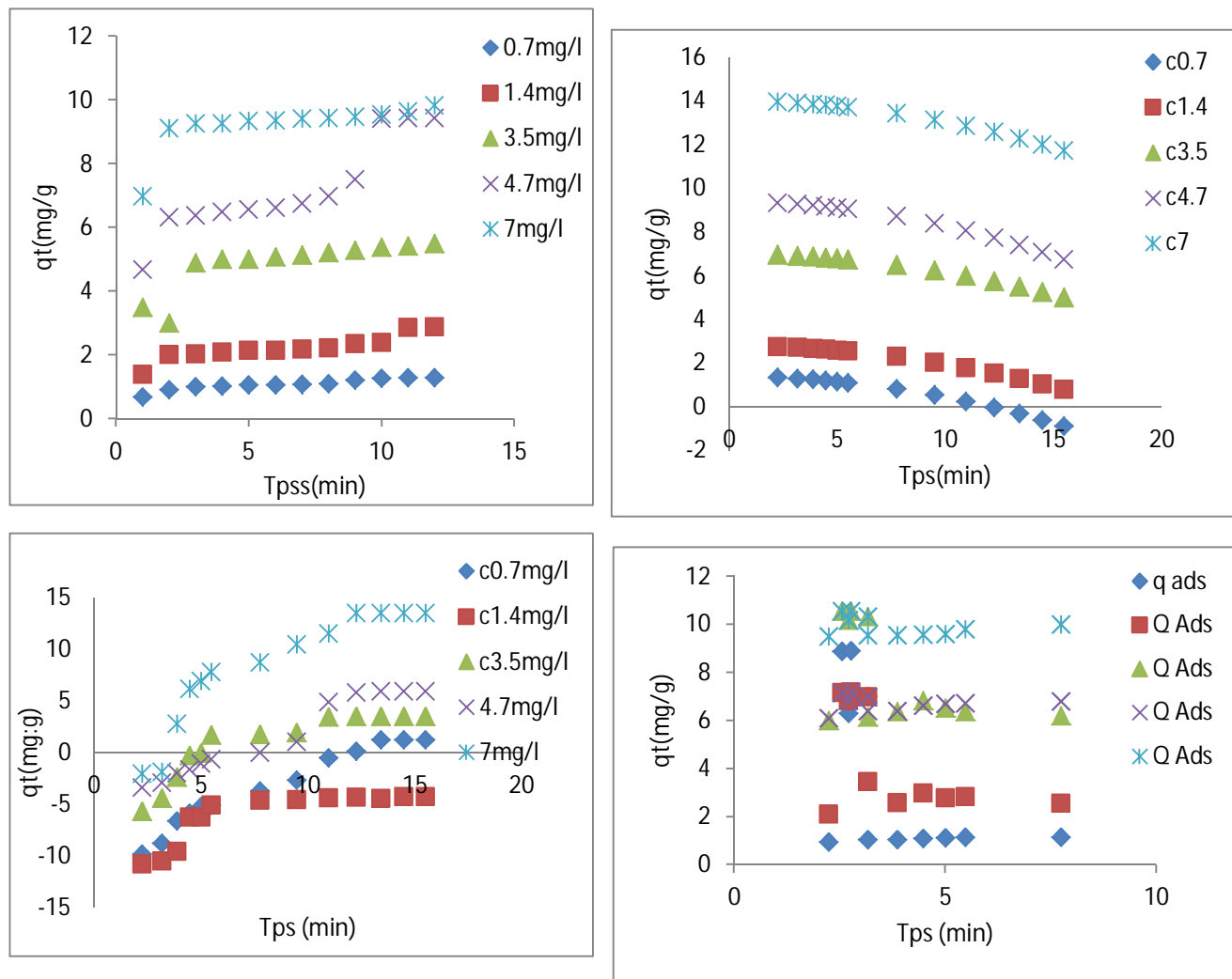


Figure 26 : Cinétique d'adsorption sur différents adsorbants (zéolite, zéolite activé, atomax , charbon 7) : modèle de diffusion intra-particulaire.

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [43].

A partir des résultats de la figure 26, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second-ordre avec un facteur $R^2 = 1$ pour toutes les concentrations, on peut déduire donc que le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption de l'orange G sur les différents adsorbants ;

l'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de la vitesse de pseudo-second-ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption de l'orange G.

D'après la **Figure 26**, on remarque qu'il y a deux étapes différentes. La première partie de la courbe et qui est la première étape représente la diffusion des molécules. Généralement, c'est l'étape la plus longue. La deuxième étape représente l'équilibre d'adsorption où a lieu la réaction.

Si la diffusion intraparticulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante devrait passer par l'origine [39]. Ce n'est pas ce cas-là que nous observons sur les figures précédant alors on peut dire que la diffusion intraparticulaire n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption de l'Orange G sur les différents adsorbants, elle existe, mais elle se fait en même temps que les autres mécanismes de diffusion.

II.6. Les isothermes d'adsorption

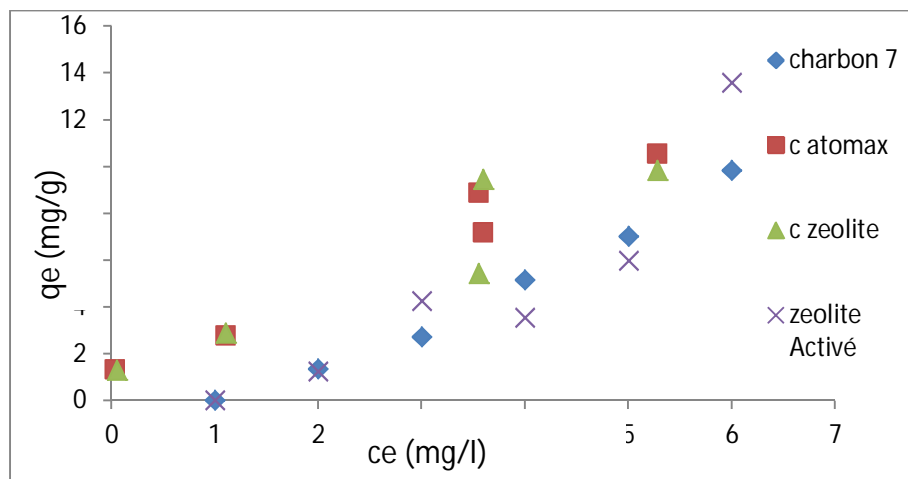


Figure 27 : Isothermes d'adsorption des quatre adsorbants (zeolite ; zeolite.activé ; charbon 7 ; et l'atomax)

D'après la classification de Giles et al. (1974); on remarque que la courbe obtenue suit une forme linéaire d'équation de type $y=ax+b$

Les paramètres précédant indiquent un modèle d'isotherme C passe par l'origine du repère ; ce qui témoigne d'un remplissage des pores progressif et linéaire obtenu suite à une modification de texture de substrat par solvant. Cette approximation est cependant la plus proche du modèle réel.[40 ,42]

II.5.1. Le modèle de Langmuir

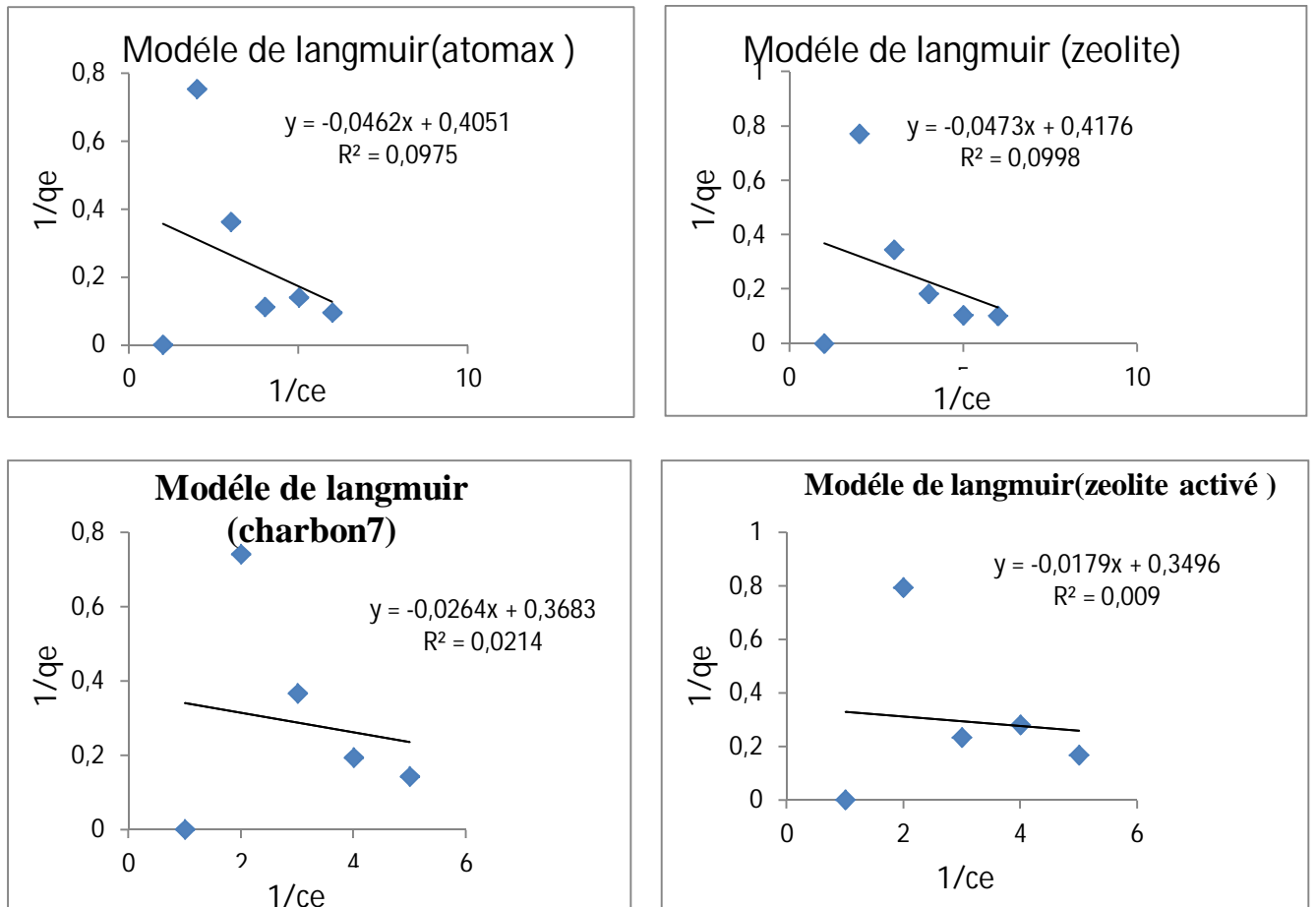


Figure 28 : Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption d'orange G sur différents adsorbant

II.5.2. Le modèle de Freundlich

La formule du modèle de Freundlich est donnée par la relation : $q_e = K_f \cdot (C_e)^{1/n}$ tel que:

K_f et **n** : constantes caractéristiques.

K_f (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

$1/n$: indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface [43].

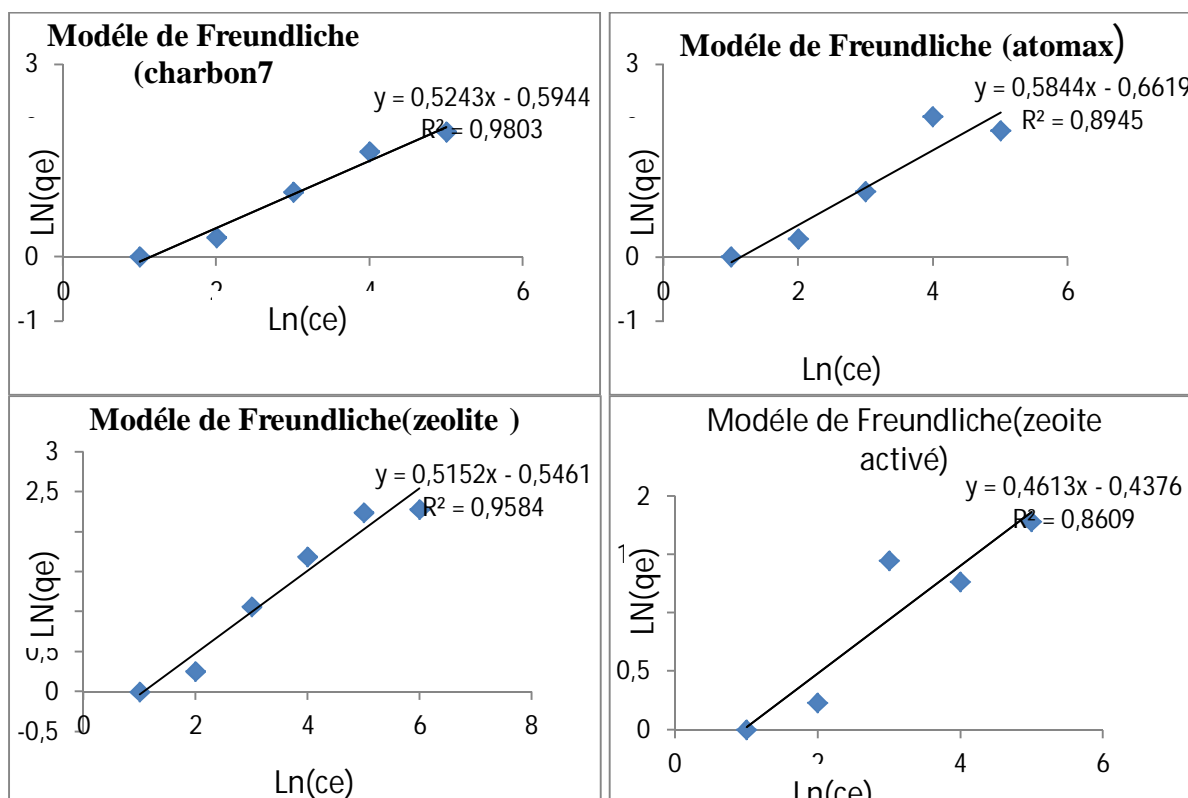


Figure 29 : Application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption D'orange G.

Par conclure il faut dire que les adsorbants possèdent des paramètres variables en fonction de leurs textures et de leurs propriétés :

Zéolite ; Elle est caractérisée par un pH neutre environ 6, une quantité adsorbée moyenne pour le bleu de méthylène et l'orange G et une cinétique caractérisée par un effet de relargage.

Charbon actif ; ayant un pH neutre environ 6, une adsorption efficace par l'orange G mais qui reste modeste par rapport à celle de zéolite activée, une cinétique qui s'accroît à partir de 150 mn .

Atomax ; un adsorbant commercial à caractéristiques optimales.

Pour terminer il faut dire que la zéolite en faisant référence aux analyses effectuées suivent un isotherme linéaire de type C , adéquat au Modèle freundliche dont de R^2 correspond à une valeur de 0,86.

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif l'étude de l'élimination de deux colorants cationiques à savoir le Bleu de méthylène et l'orange G par adsorption sur une zéolite commerciale, zéolite commerciale activée, charbon 7 et un adsorbant commercial baptisé atomax. En première partie, nous avons présenté les propriétés. Pour cette fin, nous avons suivi la cinétique d'adsorption, l'effet du pH, de la masse de l'adsorbant sur la qualité d'élimination de ces colorants et ensuite une modélisation mathématique a été mise en place afin de déterminer le modèle optimal et adéquat pour ces types d'adsorbants.

L'étude cinétique a montré que la zéolite possède une cinétique linéaire de type C avec un pH neutre avec le BM et proprement acide avec l'Orange G qui correspond à un modèle isothermique de Freundlich. La variation de la concentration en adsorbant influe sur les rendements qui s'améliorent avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbant.

La modélisation des cinétiques d'adsorption de la zéolite activée est le modèle adéquat de modèle pseudo-second ordre caractérisé par des coefficients de corrélation très proches de 1.

En fin, le modèle de Freundlich fournit la meilleure modélisation des isothermes d'adsorption des adsorbants étudiés.

En continuité à ces travaux, nous recommandons d'optimiser les paramètres influençant à savoir le pH, quantité de l'adsorbant, concentration initiale du colorant et la température, le procédé par un plan d'expérimentation factorielle du premier et du second degré afin de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et leurs dépendances.

Annexe

Le protocole d'activation de la zéolite

On prend 4 g de zéolite , mettre dans un bécher met en contact avec 8ml de NaOH .

Laisser en contact pendant 24 h ; rincer l'échantillon avec de l'eau de robinet puis avec l'eau distillée.

Sécher dans l'étuve à 40°C pendant 2h.

Le protocole d'activation de charbon actif de type 07

Après séparation des noyaux de dattes de la pulpe, ils sont lavés par l'eau distillée, étuvé à $105\pm 1^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures puis broyés et tamisé pour réduire la taille des particules. Les particules retenues sont imprégnées dans une solution d'acide phosphorique Concentrée à acide sulfurique concentré à 50% pour le charbon n°07, et un rapport volumique 1 volume d'acide par 1 volume de noyaux de dattes, Le mélange ayant été porté à ébullition à 140°C dans un montage de chauffage à reflux avec réfrigérant à air durant 2 heures. Après l'imprégnation le mélange séché dans l'étuve à 105°C pendant 14 heures, en suite La carbonisation est réalisée dans un four à moufle à 500°C pendant 1heurs avec un monté de température de $10^{\circ}\text{C} / \text{Min}$. Le charbon obtenu est refroidis à température ambiante dans un dessiccateur Afin d'éliminer les résidus éventuels de carbonisation, les charbons actifs sont lavés dans des solutions d'acide chlorhydrique 0,1 M puis rincés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Le charbon ainsi lavé et rincé par l'eau distillée est séché à 105°C pendant 24 h dans une étuve, puis refroidis dans un dessiccateur, écrasé, tamisé pour retenir les particules inférieur à $200\mu\text{m}$ et conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement.

Listes des références

[1] Anonyme

[2] MOUSSAOUI Souhila , Récupération des ions ferrique à partir des effluents aqueux par adsorption par les zeolites Nax et Nax modifiée . 2014.

[3] Hedi, Ben MANSOUR. Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement .Textiles dyes as a source of waste water contamination: screening of the toxicity and treatment methods, 2011, vol. 24, Num. 3, 211p..

[4] Julien Omlin LC. Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines. 2010 ;6 :62.

[5] Marcel M. Chartier Les types de pollutions de l'eau .1974. n°82 : 183-193p.

[6] BENAMRAOUI, Fouzia. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Faculté de technologie, Département de Génie de Procédé ; Université FERHAT ABBAS Sétif-1 UFAS (Algérie), 2014 , 5. 7 p.

[7] NAIDJA. Lamri . Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Chimie analytique , Constantine , 2010 . 122 p .

[8] MOUMENINE Sarah ,élimination des eaux usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant . Chimie , UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN.2011. 50p.

[9] DJEBRI. Manel Yasmine. Préparation de membranes chitosane montmorillonite, application a la rétention du vert du malachite . Chimie, Université Tlemcen . 2013 .55p .

[10] M. WAEL Aboussaoud . Etude du rôle d'adsorbants aluminosilicates dans un Procédé d'ozonation d'eaux usées pétrochimiques. Génie des Procédés et de l'Environnement, l'Université de TOULOUSE 2012 , 196 p.

[11] YAHIAOUI . Nouara , Etude de l'adsorption des composé phénolique des margie d'olive sur carbonate du calcium hydroxyapatite et charbon actif .chimie , Université Mouloud Mammeri . 2012. 129 p.

[12] M..L. Sekirifa, M.HADJ-Mahammed.Etude comparative de la capacité adsorbant d'un charbon actif Issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial. N°23, juin (2005), 55-59 p.

[13] Julien Omlin LC. Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines. 2010;62:62.

[14] MARDINI FA. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles 2008.

- [15] Faiza M. Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif. 2013-2014.
- [16] Marsteau S. Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail. 2013 .vol 7.num 1 : 7p.
- [17] J .B DONNET, P. COUDERC, KOBEL L, papirer e. Etude de texture poreuse des charbons et charbon actifs minéraux 1968.
- [18] MAZET M, YAACOUBI A, LAFRANCE P. Influence des ions métalliques libres par un charbon actif sur l'adsorption de Micropolluants organiques. Le rôle des ions calcium. 1988; vol 1, num 9 :9p .
- [19] ZALFA .Nour, Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des matériaux nanoporeux en couplant des approches quantiques et classique . Chimie, université Montreillier. 2011. 236 P.
- [20] ITANI, Lama. Mécanismes de Formation et Mise en forme de Cristaux Zéolithiques. Docteur en Chimie de l'Université de HAUTE ALSACE , 2010 ,20 p.
- [21] KUHN, Philippe. Zéolithes et chimie organique : Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes. Université de Strasbourg , 2011 , 3 p .
- [22] BRODU Nicolas. étude d'un procédé d'ozonation avancée sur zéolithe pour le traitement d'effluents organique gazeux .université de Toulouse .institut national polytechnique de Toulouse (INP Toulouse). 5 décembre 2012. 12-13 p .
- [23] WINÉ, Gauthier. Synthèse de zéolithe BETA sur du β -SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Docteur en Chimie. L'Université LOUIS Pasteur De Strasbourg, mai 2004, 1 p.
- [24] MEKKI DAOUADJI, Charifa. Elaboration et caractérisation des zéolithes de types X et LSX et étude de leurs applications dans l'environnement. Génie des matériaux. Université Des Sciences Et De La Technologie D'oran Mohamed Boudiaf, 2014, 22 p.
- [25] BOURASSA Carolyne. Étude De L'influence De La Technologie Des Microparticules Avec Les Zéolithes Sur Le Traitement D'une Eau Usée De Désencrage. Université du QUÉBEC à Trois-Rivières. Août 2000, 21 p.

- [26] MARIE Jeffrey. Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés Structurales. Université Paris Sud -11.France. Chimie-Physique. 1 Juillet 2010.
- [27] CHENINI Halima . Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « ORANG G ». En milieu aqueux homogène et hétérogène. Chimie, université Constantine.151 P.
- [28] GUISET, Michel ; RIBEIRO Fernando, Ramôa .Les Zéolithes, Un Nanomonde Au Service De La Catalyse 2006, 39 p.
- [29] J. B. DONNET, P. COUDERC, L. KOBEL et E. PAPIRER . Etude de la texture poreuse des Charbons et charbons actifs Minéraux 19170 , Vol. 8 : 63-75 p .
- [30] MAZET. Michel, ABDELRAANI ,Yacoubi et PIERRE LAFRANCE . Influence des ions Métalliques libres par charbon actif sur l'adsorption de micropolluants organiques ,le role des ions calcim. 1988. vol .22, Num 10 : 1321-1329 p.
- [31] AL MARDINI ,Fadi . Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Chimie et Microbiologie de l'Eau, « l'Université de Poitiers Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers » Rennes , 2008. 245 p.
- [32] DAHMOUNE . Farid et al . Comparatif study of biological sludge powder vs activated carbon on dye methylene blue removal rate from aqueous solution. 2016.
- [33] Messemeche . Faiza , Mémoire de Master en Chimie fondamentale et appliquée Intitulé :Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif , Chimie. Université Med Khider Biskra .2013 : 71 p .
- [34] ANOUA , Hayat. Et al, Elimination de l'orange 16 colorant azoïque par adsorption sur charbon actif en poudre . Nov. 2014 , 3. (9) : 1373-1377 p.
- [35] L. Bouna , B. Rhouta . Synthèse, caractérisations et tests photo catalytiques d'un matériau argileux d'origine naturelle à base de beidellite fonctionnalisée par TiO₂ , Vol. 100 (n°3). 241-252 p.
- [36] Michel, Guisnet et Fernando, Ramôa Ribeiro .Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse .
- [37] TCHAKALAO , Ibrahim . ptimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H₃PO₄) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton , 2012 . 6(1): 461-478, 2012.18 p.

- [38] Aarfane A, et al. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Méthylène Blue deys on fly ash and bottom ash in aqueous medium) (6) (2014) 1927-1939 p ,
- [39] ASMAA BENNANI , Karim . Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi 2010 . Vol 23, num 4, 15 P.
- [40] KUMAR .Djamel Belaid , KACHA. Smail. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois . 2011 . Vol 24, num 2 :15p .
- [41] HOUAS. A. Etude de L'élimination de bleu de méthylène dans L'eau par le charbon actif commercial CECA40. 1999 . num 96 : 479- 486 P .
- [42] MADANI . Med amine . Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants(charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) . Génie des Procédés , Université Mohamed Khaider–Biskra . 2014 .75 p.
- [43] N. Ababou . Etude de l'adsorption de colorants textiles sur une diatomite marocaine. 2002 . num 6 : 130p .
- [44] Tchakala I, Bawa LM, Djaneye-Boundjou G, Doni KS, Nambo P. Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H_3PO_4) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton. International Journal of Biological and Chemical Sciences. 2012;
- HABBIB. Ghobarkar, Oliver Schäf, Yvan Massiani, Philippe Knauth. The reconstruction of natural zeolites .1ère ed .france .kluwer academic publishers ,2003
- [45] SAKR . F. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). 2015 .vol ,6 . num 2 : 10p .
- [46] ZEGHOUD Mohamed .etude de synthèse d'épuration des eaux usées urbaines par lagunage de village de méghibra .université EL-OUED , hydraulique .2013 , 70 p .

Résumé

L'adsorption est considérée parmi les méthodes de traitement et de décolorisation qui consiste à piéage de déchets et /ou de colorant. L'étude comparative d'adsorption de bleu de méthylène et d'orange G à permet de comparer entre deux adsorbants distincts : la zéolithe et le charbon actif selon plusieurs paramètres et a plusieurs dosages ;

Les résultats obtenus ont permet de juger la zéolithe activée (m=0,1 g) comme étant l'adsorbant ayant une meilleure performance et de bonnes caractéristiques pour adsorption de colorants.

Mots clés : adsorption – zéolithe – charbon actif – traitement.

Abstract

The adsorption is one of treatment and decolonization methods, it consists on trapping rubbish and colorants.

The study compeers between two adsorbents: activated zeolite and active Carbone in term of adsorption of methylene blue and orangeG, according to many parameters with several dosages

Obtained results allowed us to decide that activated zeolite is the adsorbent with best performance and good characteristics (0,1 g).

Key words: adsorption – zeolite – activated coal – treatment

المخلص

من العمليات و الطرق المستخدمة بكثرة في معالجة المياه و إزالة الملونات . و تركز هذه تعتبر عملية الامتزاز الطريقة على حصر النفايات أو الملونات في ثقب المادة المستعملة

إن الدراسة المقارنة بين معالجة ملوني أزرق المثيل و البرتقالي – ج سمحت بالمقارنة بين نوعين من مواد الامتزاز و هي معدن الزيوليت و الكربون المنشط على مستوى عدة خصائص و بتراكيز مختلفة

إن النتائج المحصل عليها سمحت باثبات أن معدن الزيوليت المنشط لديه الفعالية و الخصائص المثلى في معالجة الملونات و النفايات

الكلمات المفتاحية : الامتزاز – الزيوليت – الفحم المنشط – المعالجة