

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. M. OULHADJ - Bouira  
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés



# Mémoire

Présenté par :

*BOURAHLA Amina*  
*ABBAS Tamazighth*

Pour l'obtention du diplôme de

# MASTER

Filière: GENIE DES PROCEDES  
Spécialité : Génie chimique

**Elimination de deux colorants cationiques (Bleu de Méthylène et Vert de Malachite) par une Zéolithe du type 4A.**

Soutenu le 22 / 09 / 2018

Devant le jury composé de :

Mr. LOUNICI Hakim	UAMO, Bouira	Président
Mr. AOUDJIT Farid	UAMO, Bouira	Examinateur
Mme GHERNOUS Rachida	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mr. MOUNI Lotfi	UAMO, Bouira	Promoteur
M <sup>elle</sup> .CHIKH Sabrina	UAMO, Bouira	Co-promotrice

# *Remerciement*

*Dieu merci pour nous avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.*

*Nous tenons à exprimer toute nos reconnaissances à notre promoteur Professeur MOUNI Lotfi, pour nous avoir permis de préparer notre Master dans les meilleures conditions, pour son encadrement chaleureux et ses remarques éclairées.*

*Nous tenons également à adresser nous remerciments pour notre Co-promotrice Melle. CHIKH Sabrina pour tous ses efforts, sa disponibilité permanente, son soutien tout au long de cette étude.*

*Nos vifs remerciments vont au Professeur LOUNICI Hakim pour l'honneur qu'il nous a fait en président le jury de notre soutenance.*

*Nous tenons également à remercier Mr AOUDJIT Faridet Mme GHERNOUS Rachida qui ont pris la peine d'examiner ce travail.*

*Nous désirons également remercier le personnel de l'unité de traitement de gaz particulièrement Mr. HAMAIDI Ahmed.*

*Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire de Gestion et Valorisation des Ressources Naturelles et assurance Qualité de l'université d'Akli Mohand-Oulhadj BOUIRA.*

*Enfin, nous exprimons nous profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

*Merci*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail et ma profonde gratitude*

*À tous celui qui a sacrifié pour m'offrir les conditions propices à ma*

*réussite :*

*À mes deux adorables et agréables parents*

*Mes guides dans ma vie*

*Que dieu leur procure bonne santé et longue vie*

*À mes chers frères et sœurs et toute ma famille.*

*À tous mes amis et mes collègues, surtout Abd El Rahman, Mohamed et*

*Khadîdja*

*À tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom*

*À ma copine et binôme tamazight et sa famille*

*Amina*

# *Dédicaces*

*Je dédie cet humble travail*

*A mes très chers parents*

*Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent  
de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie*

*Je les remercie de m'avoir accompagnée tout au long de mon parcours*

*A mes chers frères et sœurs et toute ma famille.*

*A tous mes amis surtout Kenza, Nassima, Hayet et Fariza*

*A mon adorable amie et binôme Amina*

*A tous ceux qui me sont proches et chers,*

*Merci également à tous ceux qui ont, un jour ou l'autre, m'ont offert leurs*

*Amitiés et des moments inoubliables.*

*Tamazighth*

### Liste des abréviations :

***BM : Bleu de Méthylène***

***VM : Vert de Malachite***

***UV : Ultra violet***

***IR : Infra Rouge***

***DRX : Diffraction des rayons***

***C : Concentration***

***A : Adsorption***

***BET : Méthode de Brunauer, Emmett et Teller.***

***pH : potentiel d'hydrogène.***

***pH<sub>pzc</sub> : potentiel d'hydrogène au point de charge zéro.***

Liste des figures :

Chapitre I : Les colorants

*Figure I.1 : Exemple sur les colorants azoïque*

*Figure I.2 : Exemple sur les colorants anthraquinoniques*

*Figure I.3 : Exemple sur les colorants indigoïdes*

*Figure I.4 : Exemple sur les colorants xanthènes*

*Figure I.5 : Exemple sur les colorants phtalocyanines*

*Figure I.6 : Exemple sur les colorants nitrés et nitrosés*

*Figure I.7 : Exemple sur les colorants triphénylméthanes*

*Figure I.8 : Exemple sur les colorants à mordants*

*Figure I.9 : Exemple sur les colorants directs (ou substantifs)*

*Figure I.10 : Exemple sur les colorants azoïques insolubles ou développés*

*Figure I.11 : Exemple sur les colorants de cuve*

*Figure I.12 : Exemple sur les colorants réactifs*

*Figure I.13 : Exemple sur les colorants acides ou anioniques*

*Figure I.14 : Exemple sur les colorants basiques ou cationiques*

*Figure I.15: Structure chimique de quelque amine aromatique toxique*

Chapitre II : L'adsorption

*Figure II-1 : Allure des isothermes d'adsorption*

*Figure II-2 : modélisation de l'isotherme de Langmuir*

*Figure II-3: isotherme d'adsorption  $Q_e=f(C_e)$*

*Figure II-4 : linéarisation de l'équation de Freundlich  $\ln Q_e = f(\ln C_e)$*

*Figure II-5 : courbe expérimentale de Freundlich  $\ln Q_e = f(C_e)$*

Chapitre III : Les argiles

*Figure III.1 : Exemple de structure d'une zéolithe*

Chapitre IV : Matériel et méthodes

*Figure IV.1 : Broyage et tamisage de zéolithe brute*

*Figure IV.2: Purification et lavage de la zéolithe*

*Figure IV.3: La zéolithe après lavage*

*Figure IV.4 : Spectrophotomètre infrarouge IR*

*Figure IV.5: Diffraction des rayons X (DRX)*

*Figure IV.5 : Spectrométrie UV visible*

*Figure IV.6 : La structure chimique de Bleu de Méthylène*

*Figure IV.7 : La structure chimique de vert malachite*

*Figure IV.8: montage de l'effet de température*

Chapitre V : Résultats et discussion

*Figure V.1 : Diagramme de diffraction des rayons X de la zéolithe avant l'adsorption*

*Figure V.2: Spectre infrarouge de la zéolithe*

*Figure V.3: Détermination du pH charge nulle de la zéolithe*

*Figure V.4 : Courbe d'étalonnage du Vert de malachite à 620 nm*

*Figure V.5 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à 664 nm*

*Figure V.6 : Cinétique d'adsorption de VM sur la zéolithe en fonction de la concentration*

*Figure V.7 : Cinétique d'adsorption de BM sur la zéolithe en fonction de la concentration.*

*Figure V.8: Effet de masse de la zéolithe sur le taux d'élimination du VM*

*Figure V.9 : Effet de la masse de Zéolithe sur la quantité adsorbée du VM*

*Figure V.10 : Effet de la masse de Zéolithe sur le taux d'élimination du BM*

*Figure V.11 : Effet de la masse de la Zéolithe sur la quantité adsorbée du BM*

*Figure V.12 : Effet de la masse de la Zéolithe sur l'adsorption du BM et du VM*

*Figure V.13 : Effet de la taille des particules de l'adsorbant sur le taux d'élimination du VM*

*Figure V.14: Effet de la taille des particules de l'adsorbant sur le taux d'élimination du BM*

*Figure V.15 : Effet de la taille des particules de la Zéolithe sur l'adsorption du BM et du VM*

*Figure V.16: Effet de la vitesse d'agitation sur le taux d'élimination du VM*

*Figure V.17: Effet de la vitesse d'agitation sur le taux d'élimination du BM*

*Figure V.18 : Effet de la force ionique sur le taux d'élimination du VM*

*Figure V.19 : Effet de la force ionique sur le taux d'élimination du BM*

*Figure V.20 : Effet du pH sur le taux d'élimination du VM*

*Figure V.21 : Effet du pH sur le taux d'élimination du BM*

*Figure V.22 : Effet du PH initial de la solution sur l'adsorption du BM et du VM*

*Figure V.23: Effet de la température sur la capacité d'adsorption de VM*

*Figure V.24: Effet de la température sur la capacité d'adsorption de BM*

*Figure V.25: Effet de la température sur l'adsorption du BM et du VM*

*Figure V.26 : la zéolithe après adsorption de VM et BM respectivement*

*Figure V.27 : Modèle pseudo 1<sup>er</sup> ordre pour le VM*

*Figure V.28 : Modèle pseudo 1<sup>er</sup> ordre pour le BM*

*Figure V.29: Modèle pseudo 2<sup>eme</sup> ordre pour le VM*

*Figure V.30: Modèle pseudo 2<sup>eme</sup> ordre pour le BM*

*Figure V.31: Isotherme d'adsorption du VM sur la zéolithe*



*Figure V.32: Isotherme d'adsorption du BM sur la zéolithe*

*Figure V.33: Effet de la concentration initiale du VM sur le taux d'élimination*

*Figure V.34: Effet de la concentration initiale du BM sur le taux d'élimination*

*Figure V.35 : Application du modèle de Langmuir 01 à l'adsorption du VM*

*Figure V.36 : Application du modèle de Langmuir 01 à l'adsorption du BM*

*Figure V.37 : Application du modèle de Langmuir 02 à l'adsorption de VM*

*Figure V.38 : Application du modèle de Langmuir 02 à l'adsorption de BM*

*Figure V.39 : Application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du VM*

*Figure V.40: Application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du BM*

Liste des tableaux :

Chapitre I : Les colorants

*Tableau I-1 : Principaux groupe chromophores et auxochromes, classé par intensité croissant.*

Chapitre III : Les argiles

*Figure III.1 : Composition de zéolithe 4A*

Chapitre V : Résultats et discussion

*Tableau V.1 : l'interprétation des pics*

*Tableaux V.2: Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo premier ordre et celles déterminées expérimentalement pour VM et BM sur zéolithe*

*Tableau V.3 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo 2<sup>ème</sup> ordre et celles déterminées expérimentalement pour VM et le BM*

*Tableaux V.4 : Résultats de la modélisation d'isotherme d'adsorption du VM et du BM par le modèle de Langmuir 01*

*Tableaux V.5 : Résultats de la modélisation d'isotherme d'adsorption de VM et BM par le modèle de Langmuir 02*

*Tableau V.6 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du VM et du BM sur la Zéolithe par le modèle de Freundlich*

*Remerciement*

*Dédicaces*

*Liste des abréviations*

*Liste des tableaux*

*Liste des figures*

*Introduction générale.....1*

## *Partie théorique*

### *Chapitre I : Les colorants*

*I.1.Généralité et définition des colorants.....3*

*I.2. Classification des colorants .....4*

*I.2.1.Classification chimique.....4*

*I.2.1.1.Les colorants azoïques .....4*

*I.2.1.2. Les colorants anthraquinoniques.....5*

*I.2.1.3. Les colorants indigoïdes .....5*

*I.2.1.4. Les colorants xanthènes.....5*

*I.2.1.5. Les phtalocyanines.....6*

*I.2.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés.....6*

*I.2.1.7. Les colorants triphénylméthanes.....7*

*I.2.2.Classification tinctoriale.....7*

*I.2.2.1.Les colorants à mordants .....7*

*I.2.2.2.Les colorants directs (ou substantifs) .....8*

*I.2.2.3.Les colorants dispersés .....8*

*I.2.2.4.Les colorants azoïques insolubles ou développés.....9*

<i>1.2.2.5. Les colorants de cuve.....</i>	<i>9</i>
<i>1.2.2.6. Les colorants réactifs .....</i>	<i>10</i>
<i>1.2.2.7. Les colorants acides ou anioniques .....</i>	<i>10</i>
<i>1.2.2.8. Les colorants basiques ou cationiques.....</i>	<i>10</i>
<i>1.3. Toxicité des colorants.....</i>	<i>11</i>
<i>1.3.1. Toxicité sur la santé humaine .....</i>	<i>12</i>
<i>1.3.2. Toxicité sur les milieux aquatiques.....</i>	<i>12</i>
<i>1.4. Procédés d'élimination des colorants .....</i>	<i>12</i>
<i>1.4.1. Les procédés physiques.....</i>	<i>13</i>
<i>1.4.1.1. Méthodes physico-chimiques: coagulation – floculation.....</i>	<i>13</i>
<i>1.4.1.2. Filtration sur membrane.....</i>	<i>13</i>
<i>1.4.1.3. Adsorption.....</i>	<i>13</i>
<i>1.4.2. Les procédés chimiques.....</i>	<i>14</i>
<i>1.4.3. Les procédés biologique.....</i>	<i>14</i>
<i>1.5. Utilisation et application des colorants .....</i>	<i>14</i>

## Chapitre II : L'adsorption

<i>II.1. Définition de L'adsorption .....</i>	<i>15</i>
<i>II.2. Principe de l'adsorption.....</i>	<i>15</i>
<i>II.3. Type d'adsorption.....</i>	<i>16</i>
<i>II.3.1. Adsorption physique (Physisorption).....</i>	<i>16</i>
<i>II.3.2. Adsorption chimique (Chimisorption) .....</i>	<i>16</i>
<i>II.4. Paramètres influençant l'adsorption.....</i>	<i>16</i>
<i>II.5. Capacité d'adsorption.....</i>	<i>16</i>

---

<i>II.6. Isothermes d'adsorption</i> .....	17
<i>II.7. Classification des isothermes d'adsorption</i> .....	17
<i>II.7.1. Classe L</i> .....	18
<i>II.7.2. Classe S</i> .....	18
<i>II.7.3. Classe H</i> .....	19
<i>II.7.4. Classe C</i> .....	19
<i>II.8. Modèles d'isothermes</i> .....	19
<i>II.8.1. Isotherme de Langmuir</i> .....	19
<i>II.8.1.1. Langmuir 1</i> .....	20
<i>II.8.1.2. Langmuir 2</i> .....	21
<i>II.8.2. Isotherme de Freundlich</i> .....	21
<i>II.9. Modèle d'adsorption</i> .....	24
<i>II.9.1. Modèle réversible de pseudo 1<sup>ier</sup> ordre</i> .....	24
<i>II.9.2. Modèle de pseudo 2<sup>eme</sup> ordre</i> .....	25
<b><u>Chapitre III : Les argiles</u></b>	
<i>III.1. Généralité sur les argiles</i> .....	26
<i>III.2. Types d'argiles</i> .....	26
<i>III.2.1. Argiles sédimentaires</i> .....	26
<i>III.2.2. Argiles résiduelles</i> .....	26
<i>III.3. Constitution des principales espèces d'argiles</i> .....	27
<i>III.4. les zéolithe</i> .....	27
<i>III.4.1. Historique</i> .....	27
<i>III.4.2. Composition et propriétés des zéolithes</i> .....	28

---

<i>III.4.2.1. Acidité</i> .....	28
<i>III.4.2.2. Adsorption</i> .....	29
<i>III.4.3. Echange d'ions</i> .....	29
<i>III.5. Type de zéolithe</i> .....	29
<i>III.5.1. Zéolite type A</i> .....	29
<i>III.5.2. Zéolite type X ou Y</i> .....	30

*Partie expérimentale*

*Chapitre IV : Matériel et méthodes*

<i>IV.1. Petit matériel</i> .....	31
<i>IV.2. Appareillage</i> .....	31
<i>IV.3. Produits utilisés</i> .....	32
<i>IV.4. Préparation de l'argile</i> .....	32
<i>IV.4.1. Purification</i> .....	32
<i>IV.4.2. Caractérisation de la zéolithe</i> .....	34
<i>IV.4.2.1. Spectroscopie Infrarouge (IR)</i> .....	34
<i>IV.4.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)</i> .....	35
<i>IV.4.2.3. Spectrométrie UV visible</i> .....	36
<i>IV.4.2.4. Détermination du pH charge nulle (pH<sub>pzc</sub>)</i> .....	37
<i>IV.5. Préparation des solutions</i> .....	37
<i>IV.5.1. Colorants utilisés et leurs caractéristiques</i> .....	37
<i>IV.5.1.1. Bleu de méthylène (BM)</i> .....	37
<i>IV.5.1.2. Vert malachite (VM)</i> .....	38
<i>IV.5.2. Préparation des solutions des colorants BM et VM</i> .....	38

---

IV.5.3. Courbe d'étalonnage .....	39
IV.6. La procédure expérimentale .....	39
IV.7. Cinétique d'adsorption des colorants par la zéolithe .....	39
IV.7.1. Effet de concentration initiale de l'adsorbant.....	39
IV.7.2. Effet de la concentration de l'adsorbant .....	40
IV.7.3. Effet de la Température.....	40
IV.7.4. Effet de vitesse d'agitation .....	41
IV.7.5. Effet de la taille des particules de l'adsorbant.....	41
IV.7.6. Effet du pH initiale de la solution .....	42
IV.7.7. Effet de la force ionique .....	42
<u>Chapitre V : Résultats et discussions</u>	
V.1. Caractérisation de l'adsorbant.....	43
V.1.1. Caractérisation physique de Zéolithe.....	43
V.1.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	43
V.1.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR).....	44
V.1.2. Caractérisation chimique de zéolithe.....	45
V.1.2.1. Détermination du pH charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) .....	45
V.2. Caractérisation des colorants .....	46
V.2.1 Etalonnage de solutions .....	46
V.2.1. 1. vert de malachite .....	46
V.2.1.2. Bleu de méthylène .....	46
V.3. Résultats des essais d'adsorption .....	47

---

<i>V.3.1. Effet du temps de contact</i> .....	47
<i>V.3.2. Effet de la concentration de l'adsorbant</i> .....	49
<i>V.3.7. Effet de la température</i> .....	52
<i>V.3.4. Effets de la vitesse d'agitation</i> .....	54
<i>V.3.3. Effet de la taille des particules de l'adsorbant</i> .....	56
<i>V.3.6. Effet du pH initial de la solution</i> .....	58
<i>V.3.5. L'effet de la force ionique</i> .....	60
<i>V.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption</i> .....	62
<i>V.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre</i> .....	62
<i>V.4.2. Modèle de pseudo-second ordre</i> .....	64
<i>V.5. Isotherme d'adsorption</i> .....	67
<i>V.5.1. La modélisation des isothermes d'adsorption</i> .....	70
<i>V.5.1.1. Modèle de Langmuir1</i> .....	70
<i>V.5.1.2. Modèle de Langmuir 2</i> .....	71
<i>V.5.1.3. Le modèle de Freundlich</i> .....	73
<i>Conclusion générale</i> .....	76



# *introduction générale*

## Introduction générale

*L'eau est un élément indispensable à l'existence. Son rôle est fondamentale pour le développement économique de la civilisation humaine vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution [1].*

*Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries : papeteries, cosmétiques, agroalimentaires, textiles, agriculture produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales. La production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t /ans. Une partie de ces colorants ,approximativement 140 000 t/ans, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques, mutagène et difficilement biodégradables [2].*

*L'élimination de ce genre des polluants est toujours un grand défi. De nombreuses études ont développés plusieurs procédés de traitement afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques. Le procédé d'adsorption est l'une des méthodes qui ont exhibés une grande rentabilité pour l'élimination des contaminants de nature différents notamment les polluants organiques (pesticides, colorants, composés phénoliques...), les métaux lourds (cadmium, plombe, mercure...). Par ailleurs, la recherche et la mise au point de nouveaux adsorbants naturels, abondants économiquement rentables et efficaces pour le traitement des écosystèmes est un grand challenge.[1].*

*Les matériaux d'origine biologique comme les bio-polymères et les minéraux comme les argiles apparaissent porteurs de solutions quant au choix d'adsorbants abondants, de faible cout et régénérables [2].*

*Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre des polluants d'origines naturelle ou anthropique [3].*

*L'efficacité des argiles dans les processus de dépollution connait elle aussi un grand succès mais son utilisation reste quelques fois limitée [2].*

*Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux contenant des polluants organiques colorants. Dans ce contexte, nous avons étudié l'élimination du Bleu de Méthylène (BM) et du Vert de Malachite (VM) par adsorption sur une zéolithe.*

*Ce mémoire comporte cinq chapitres :*

*Dans le premier chapitre, nous présentons quelques généralités sur les colorants et leur classification, leur utilisation et toxicité.*

*La théorie sur l'adsorption sera décrite dans le chapitre II.*

*Le chapitre III présente une étude sur les argiles et la zéolithe.*

*Le chapitre IV décrit l'ensemble des modes opératoires suivis lors de cette étude.*

*Le chapitre V est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.*

*Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.*

*Partie*  
*théorique*

***Chapitre I :***  
***Les colorants***

*Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables. L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre [4].*

### **1.1.Généralité et définition des colorants :**

*Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo [5].*

*Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [6]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [7]. Le tableau I-1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexe de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [8].*

**Tableau I-1 : Principaux groupe chromophores et auxochromes, classé par intensité croissant**

<b>Groupes chromophores</b>	<b>Groupes auxo-chromes</b>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sup>2</sup> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

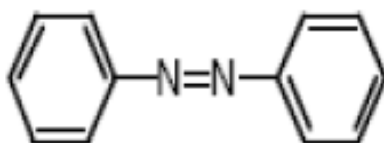
## **I.2. Classification des colorants :**

### **I.2.1. Classification chimique :**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

#### **I.2.1.1. Les colorants azoïques :**

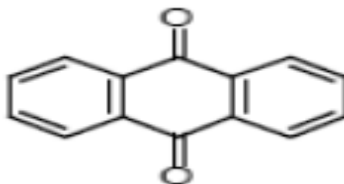
Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus que 50% de la production mondiale de matière colorantes [9]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau....., La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation [10].



**Figure I.1 : Exemple sur les colorants azoïque**

**I.2.1.2. Les colorants anthraquinoniques :**

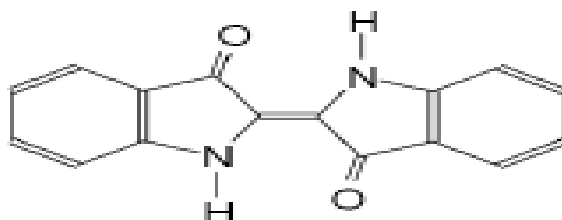
Ces colorants sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques [9]. L'anthraquinone est un dérivé de l'anthracène, la molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique [11].



**Figure I.2 : Exemple sur les colorants anthraquinoniques**

**I.2.1.3. Les colorants indigoïdes :**

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [8]. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [12], il est Résistance remarquable aux traitements de lavage [10].



**Figure I.3 : Exemple sur les colorants indigoïdes**

**I.2.1.4. Les colorants xanthènes :**

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression [13].



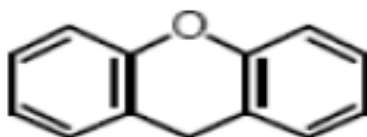


Figure I.4 : Exemple sur les colorants xanthènes

#### I.2.1.5. Les phthalocyanines :

Ce type des colorants est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [9].

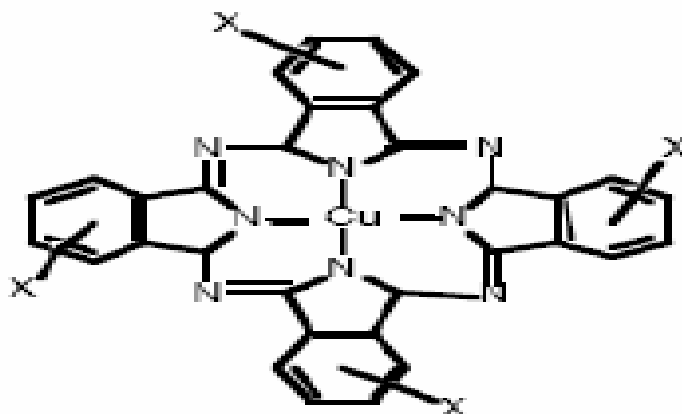


Figure I.5 : Exemple sur les colorants phthalocyanines

#### I.2.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés :

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [9,13].

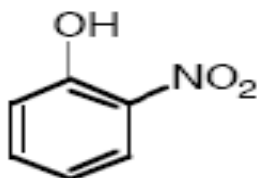


Figure I.6 : Exemple sur les colorants nitrés et nitrosés

**1.2.1.7. Les colorants triphénylméthanés :**

Des colorants qui dérivent du triphénylméthane, un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On trouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les trouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille [13].

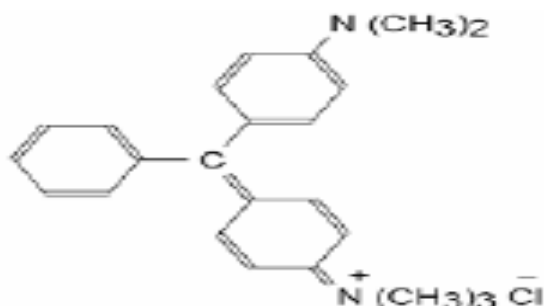


Figure I.7 : Exemple sur les colorants triphénylméthanés

**1.2.2. Classification tinctoriale:**

Cette classification permet aux utilisateurs professionnels, tels les teinturiers, de bien connaître le colorant en question. Il est clair que des informations comme la solubilité dans le bain de teinture, l'affinité vis-à-vis la fibre choisie et la nature de la fixation sont requises pour ce genre d'industrie. Les différentes classes tinctoriales de ces colorants se définissent par leurs auxochromes, et sont, essentiellement.

**1.2.2.1. Les colorants à mordants :**

Des colorants solubles qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Cependant, le chrome est le métal le plus utilisé et pour ce, on les appelle «colorants chroma tables» [12].

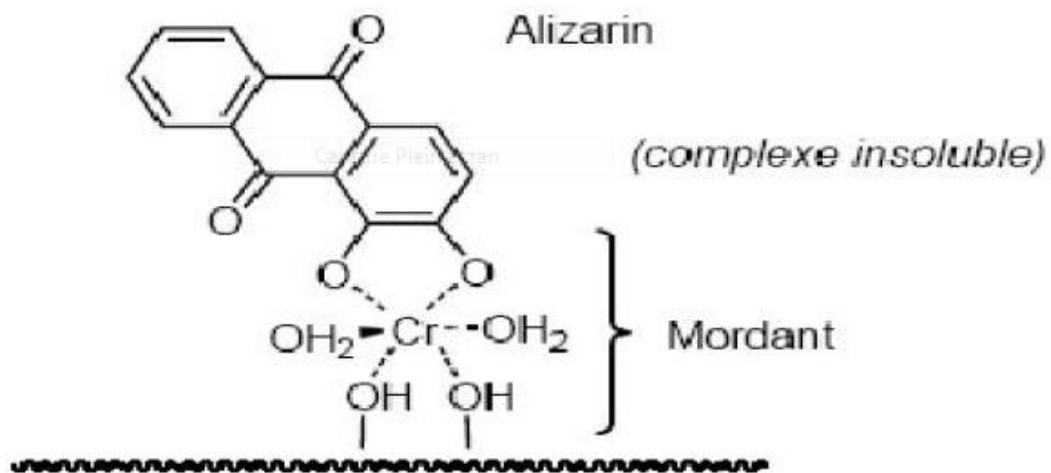


Figure I.8 : Exemple sur les colorants à mordants

### I.2.2.2. Les colorants directs (ou substantifs) :

Des colorants solubles dans l'eau présentant une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Ces colorants contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives qui sont électro statiquement attirées par les charges des fibres, ces colorants permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile [10,12].

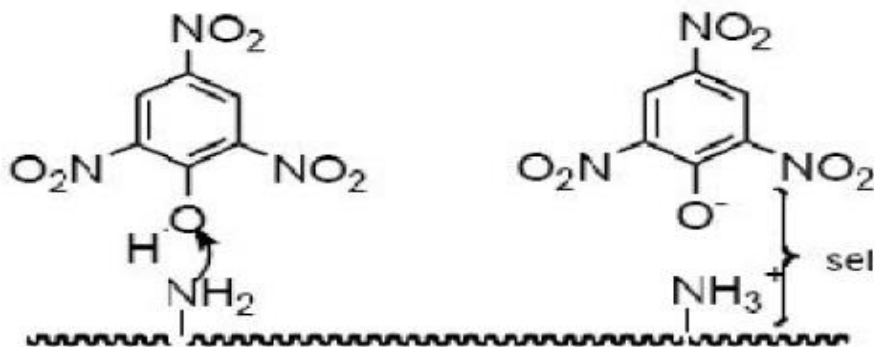


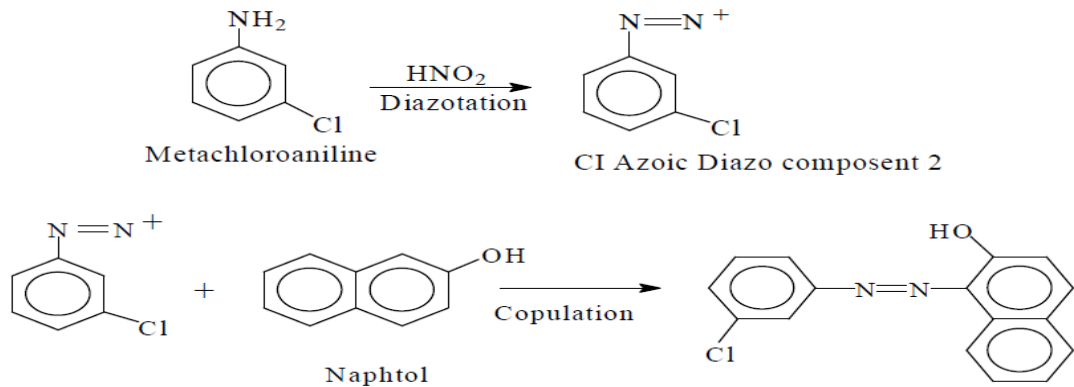
Figure I.9 : Exemple sur les colorants directs (ou substantifs)

### I.2.2.3. Les colorants dispersés :

Des colorants très peu solubles dans l'eau [10]. Ils sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ces derniers sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [9].

**I.2.2.4. Les colorants azoïques insolubles ou développés :**

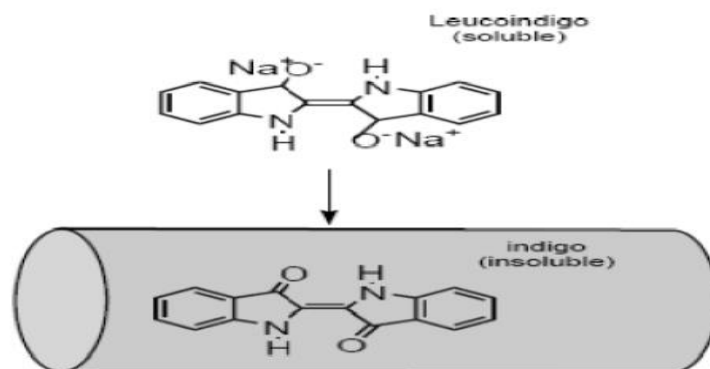
Ces colorants sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [8].



**Figure I.10 : Exemple sur les colorants azoïques insolubles ou développés**

**I.2.2.5. Les colorants de cuve :**

Des colorants insolubles qui doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Cette classe de colorants est réputée pour sa bonne résistance aux agents de dégradation [9].



**Figure I.11 : Exemple sur les colorants de cuve**

**I.2.2.6. Les colorants réactifs :**

Des colorants qui contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [9,10].

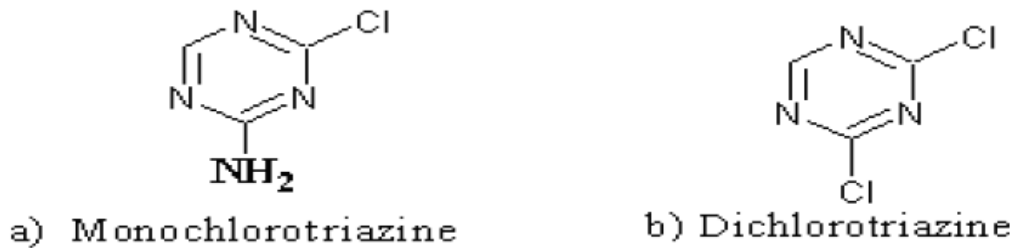


Figure I.12 : Exemple sur les colorants réactifs

**I.2.2.7. Les colorants acides ou anioniques :**

Des colorants solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements «amino» des fibres textiles [10,13].

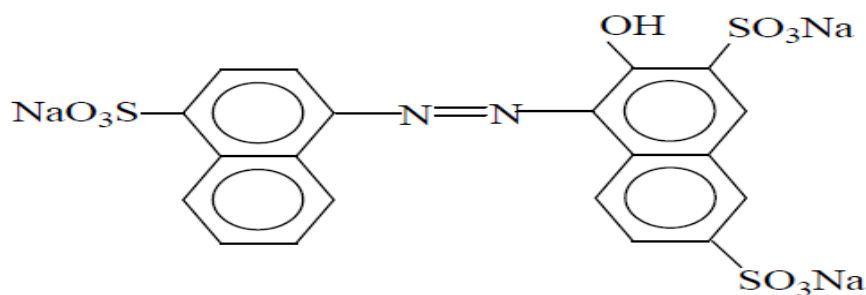


Figure I.13 : Exemple sur les colorants acides ou anioniques

**I.2.2.8. Les colorants basiques ou cationiques :**

Des colorants essentiellement constitués de sels d'amines organiques, ce qui leur confèrent une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. En phase de disparaître

de la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [10,12].

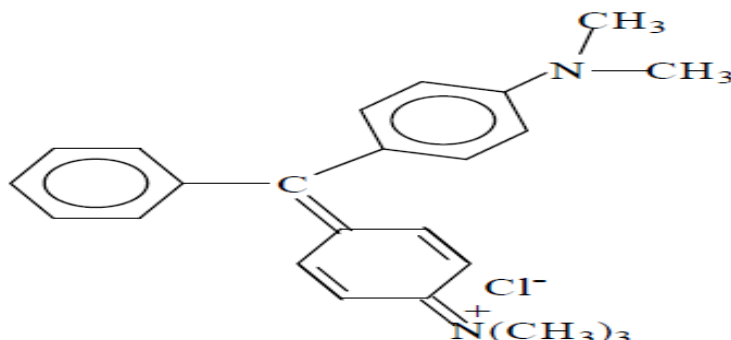


Figure I.14 : Exemple sur les colorants basiques ou cationiques

### I.3.Toxicité des colorants :

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux [11]. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires importants qui leur permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation [1].

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine [2].

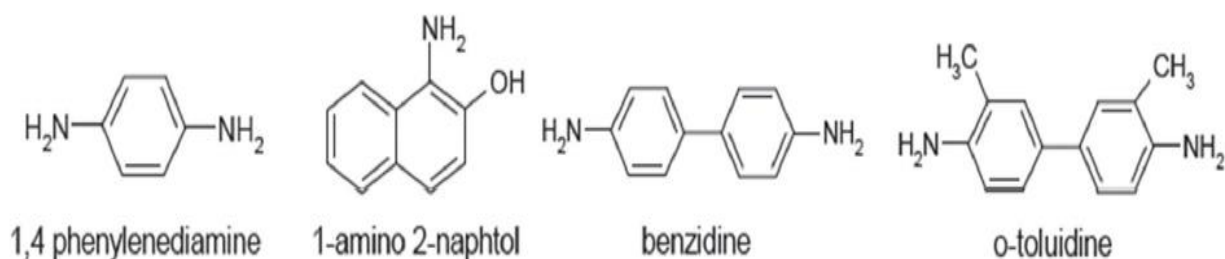


Figure I.15: Structure chimique de quelque amine aromatique toxique

**I.3.1.Toxicité sur la santé humaine :**

*La chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observé chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [2].*

*Ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérrogènes.*

*Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [11].*

**I.3.2.Toxicité sur les milieux aquatiques :**

*Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [2].*

*Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques :*

*Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : diminuant la capacité de ré aération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse.*

*Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il est une source d'alimentation importante de l'homme [11].*

**I.4.Procédés d'élimination des colorants :**

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

**I.4.1. Les procédés physiques:****I.4.1.1. Méthodes physico-chimiques: coagulation – floculation:**

Ce terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimique par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculant chimique en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun (sulfate d'Aluminium) donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de la cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation-floculation ne peut être utilisés pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Par ailleurs, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : Leur régénération ou réutilisation reste le seul issu mais demande des investissements supplémentaires. Plusieurs travaux relatifs au traitement des rejets liquides des teintureries textiles contenant des colorants azoïques sulfonés ont été publiés. Les procédés employés pour leur élimination font généralement appel aux techniques de floculation –coagulation [9].

**I.4.1.2. Filtration sur membrane:**

C'est une filtration où on utilise une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est bien défini, d'une manière que tous les polluants ayant des diamètres supérieurs seront retenus. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer.

Dans ce procédé, on distingue: la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration ou encore l'osmose inverse. En ce qui concerne le traitement des bains de teinture, la nano filtration est la méthode usuelle et la membrane agit comme un filtre moléculaire.

D'autre part, pour les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve, on procède par microfiltration utilisant une membrane écran [14].

**I.4.1.3. Adsorption:**

C'est un procédé qui consiste à transférer le polluant de son milieu d'origine ou la phase fluide (liquide ou gazeuse) vers la surface de l'adsorbant (solide). Ce mode de traitement reste, malgré tout, très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls, les colorants cationiques, les colorants à mordant, les dispersés, réactifs et de cuve sont éliminés par cette technique [15].



**I.4.2. Les procédés chimiques:**

*Les méthodes d'élimination chimiques, contrairement aux méthodes physiques, sont des méthodes destructives. Les polluants ou les molécules polluantes mères, ne sont pas existantes à la fin du traitement. Ceci dit, on distingue beaucoup de procédés chimiques, notamment les techniques d'oxydation qui sont généralement appliquées, pour le traitement des composés organiques, dits dangereux, présents en faibles concentrations, en prétraitement, avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, pour le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [16].*

**I.4.3. Les procédés biologiques:**

*Le traitement biologique est une méthode, faisant appel à des micro-organismes, qui pourrait être nécessaire à la dégradation des composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale et aboutir au carbone minéral ( $CO_2$ ) et à la formation de molécules d'eau ( $H_2O$ ), comme produits de traitement, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un, ou plusieurs composés ayant une structure différente de la molécule mère. Cependant, bon nombre de colorants synthétiques utilisés dans le domaine textile se sont avérés résistants à la biodégradation. Les procédés biologiques sont souvent assistés par des mesures telles que la D.B.O (demande biologique en oxygène) et de la D.C.O (demande chimique en oxygène). Principalement, on distingue deux méthodes de biodégradation: aérobie (ils sont effectués en présence de l'oxygène) et anaérobie (dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène) [9].*

**I.5. Utilisation et application des colorants :**

*Les grands domaines d'applications des colorants sont les suivants :*

- *l'industrie textile*
- *L'industrie de matières plastiques (pigments)*
- *L'industrie du bâtiment : peinture (pigments)*
- *L'industrie pharmaceutique (colorants)*
- *L'industrie des cosmétiques*
- *L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires)*
- *Dans l'imprimerie (encre, papier) [13]*

*Chapitre II :*  
*Adsorption*

*La technique de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des méthodes de séparation les plus importantes, en particulier parmi les techniques qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.*

*Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par Bain [10].*

### **II.1. Définition de L'adsorption :**

*L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenues dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type **Van der Waal** ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [10].*

### **II.2. Principe de l'adsorption :**

*Le phénomène d'adsorption se déroule en quatre étapes :*

- **1<sup>re</sup> étape :** transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limites du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide
- **2<sup>me</sup> étape :** transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide
- **3<sup>me</sup> étape :** diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration .Etape lente
- **4<sup>me</sup> étape :** adsorption dans un micropore .Etape très rapide

*Après un temps de contact suffisant, on arrive à un équilibre qui dépend de l'adsorbant, de la molécule à adsorber et de la température .L'adsorption est un phénomène exothermique [17].*

**II.3.Type d'adsorption :****II.3.1.Adsorption physique (Physisorption) :**

Elle résulte des forces de **Van Der Waals**. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à basses températures, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) [18].

**II.3.2.Adsorption chimique (Chimisorption) :**

Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [19].

**II.4.Paramètres influençant l'adsorption:**

Certains paramètres peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. On peut citer:

- La température qui définit la nature de l'adsorption.
- La structure de l'adsorbant et taille de ses particules qui jouent un rôle déterminant dans la fixation du substrat. En effet plus la taille des particules est petite, plus on a de surfaces de contact. Ce qui va donc augmenter le pouvoir de rétention. Mais aussi, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.
- La taille des molécules de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau [20].

**II.5.Capacité d'adsorption:**

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc....).La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$Q = (C_0 - C_t) / m * V$$

*Q* : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

*C<sub>0</sub>* : Concentration initiale du substrat (mg/l) à *t* = 0.

*C<sub>t</sub>* : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant « *t* » du processus d'adsorption.

*V* : Volume de la solution (substrat) (litre).

*M* : Masse du support (g).

*D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [21].*

### **II.6. Isothermes d'adsorption :**

*Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide), par poids d'adsorbant, en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).*

*Elles sont exprimées généralement par des équations mathématiques, non cinétiques. Ces expressions mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement :*

*De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.*

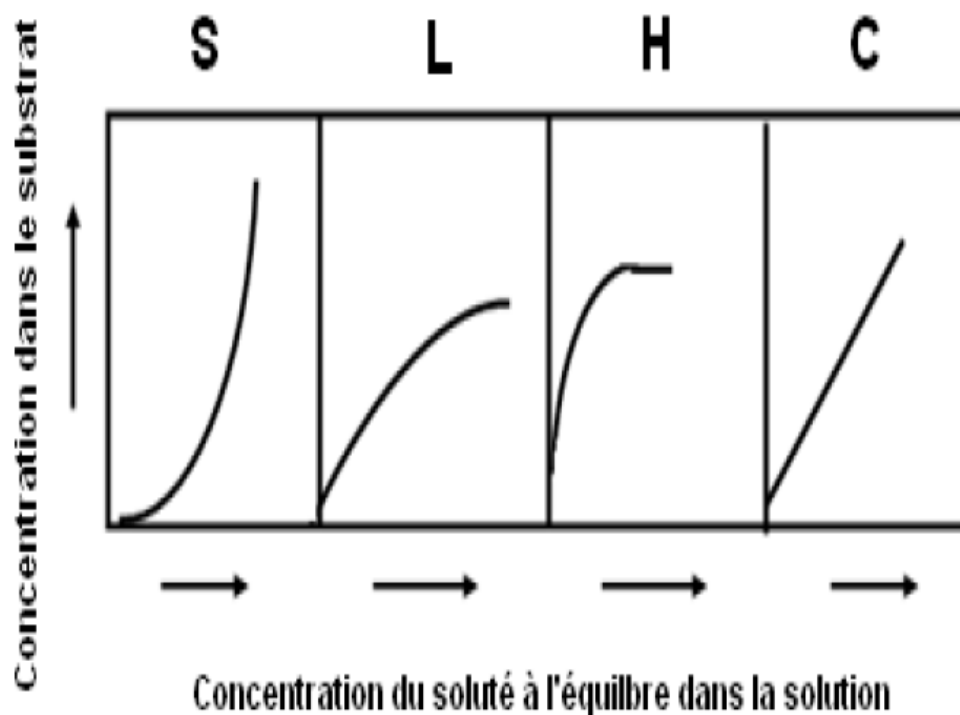
*D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.*

*De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.*

*Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes de celle-ci. Ils permettent seulement une comparaison entre différents systèmes [2].*

### **II.7. Classification des isothermes d'adsorption :**

*Expérimentalement, on distingue quatre principales classes d'isotherme d'adsorption : la classe **S** (Sigmoïde), la classe **L** (Langmuir), la classe **H** (Haute affinité) et la classe **C** (partition Constante). Ci-dessous, sont schématisées, ces différentes isothermes avec de brèves définitions :*



**Figure II-1 : Allure des isothermes d'adsorption**

### II.7.1. Classe L :

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit 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 faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [22].

### II.7.2. Classe S :

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et

d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [2].

### II.7.3. Classe H :

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [2].

### II.7.4. Classe C :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [2].

## II.8. Modèles d'isothermes:

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ces derniers expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. On exprime, ci-dessous, les deux principales lois, les plus utilisées, celle de **Langmuir** (1918) et celle de **Freundlich** (1962):

### II.8.1. Isotherme de Langmuir:

La théorie de **Langmuir** (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [12]:

L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.

L'adsorption se produit en monocouche.

Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.

La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

**II.8.1.1.Langmuir1 :**

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_0 a C_e / 1 + a C_e$$

Avec :

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant

$Q_0$  : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

$A$  : Coefficient d'adsorption.

$C_e$  : Concentration du substrat à l'équilibre.

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/Q_e = 1 + a C_e / Q_0 C_e = 1/Q_0 a C_e + 1/Q_0$$

Cela permet de déterminer les paramètres :  $Q_0$  et  $a$ .

En représentant :

$$1/Q_e = f(1/C_e)$$

Nous pouvons déduire ainsi :

$Q_0$  : à partir de l'ordonnée à l'origine.

$A$  : à partir de la pente.

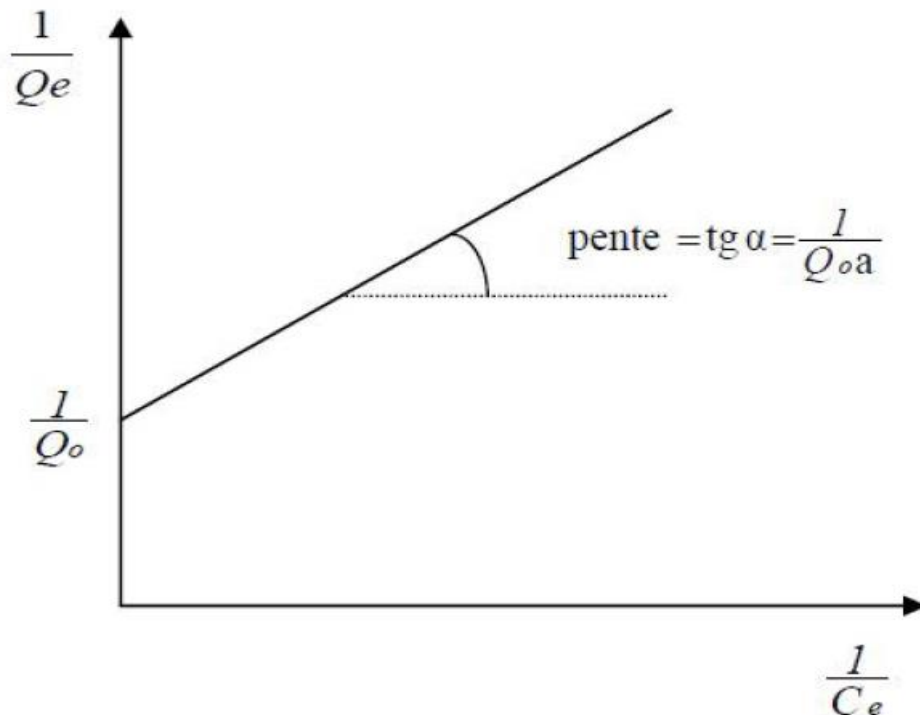


Figure II-2 : modélisation de l'isotherme de Langmuir



On peut également déduire  $Q_0$  à partir de la courbe expérimentale représentée par  $Q_e=f(C_e)$  et qui n'est d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation. Voir la figure ci-dessous :

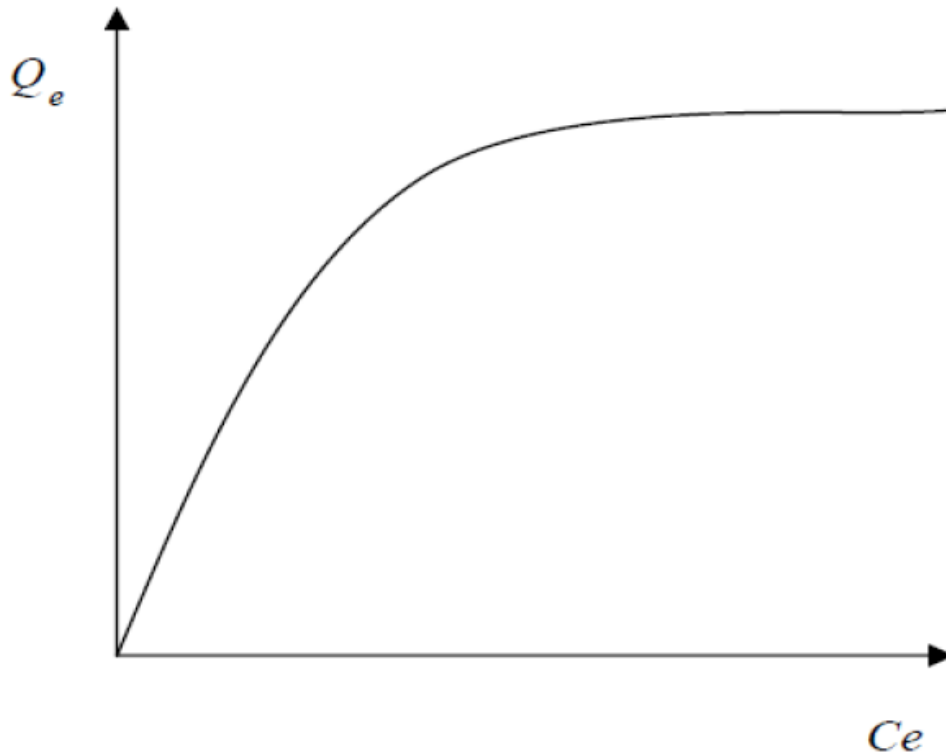


Figure II-3 : isotherme d'adsorption  $Q_e=f(C_e)$

### II.8.1.2.Langmuir 2 :

Le modèle de Langmuir 2 est exprimé par l'équation suivante :

$$Q_e = K_L Q_m C_e / 1 + K_L C_e$$

Avec:

$K_L$ : constant de Langmuir

$Q_m$  : quantité d'adsorption maximale du soluté sur la phase solide en (mg/g)

Les deux constantes  $K_L$  et  $Q_m$  peuvent être calculées à partir de la forme linéaire suivante :

$$C_e / Q_e = 1 / K_L Q_m + C_e / Q_m$$

### II.8.2.Isotherme de Freundlich:

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de

*l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante:*

$$Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

Où :

$Q_e$ : Capacité d'adsorption en (mg/g).

$K_f$ : Constante de Freundlich

$1/n$ : Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation est la suivante:

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

Cela permet la détermination de  $K_f$  et de  $1/n$ , en représentant :

$$\ln Q_e = f (\ln C_e)$$

Voir la figure ci-dessous :

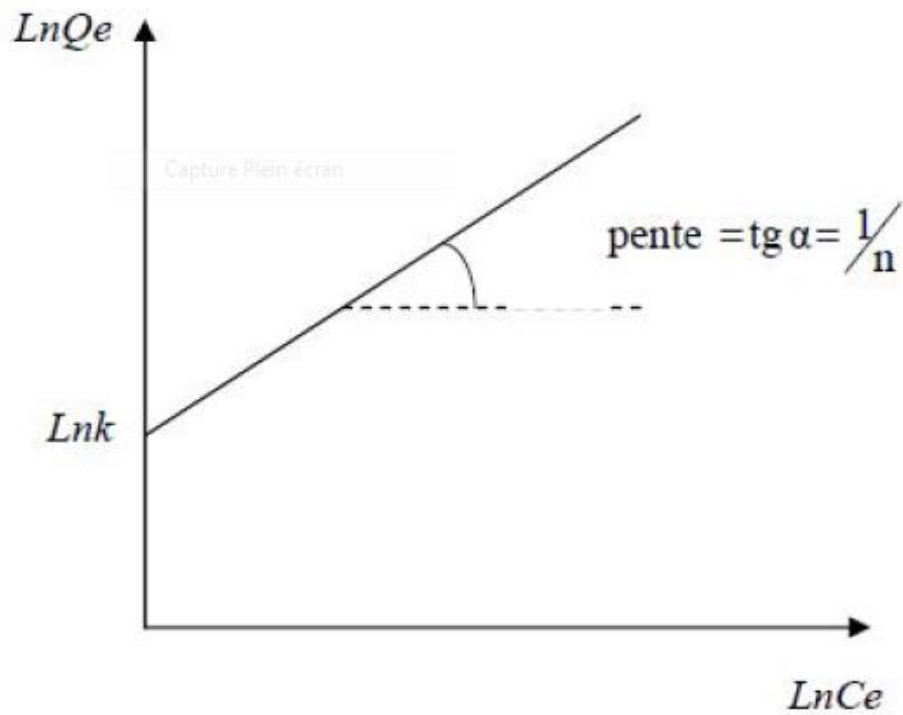


Figure II-4 : linéarisation de l'équation de Freundlich  $\ln Q_e = f(\ln C_e)$

On note que: pour

$1/n > 1$ , On a une forte adsorption tandis que pour

$1/n < 1$ , on a une faible adsorption. Voir la figure ci-dessous:

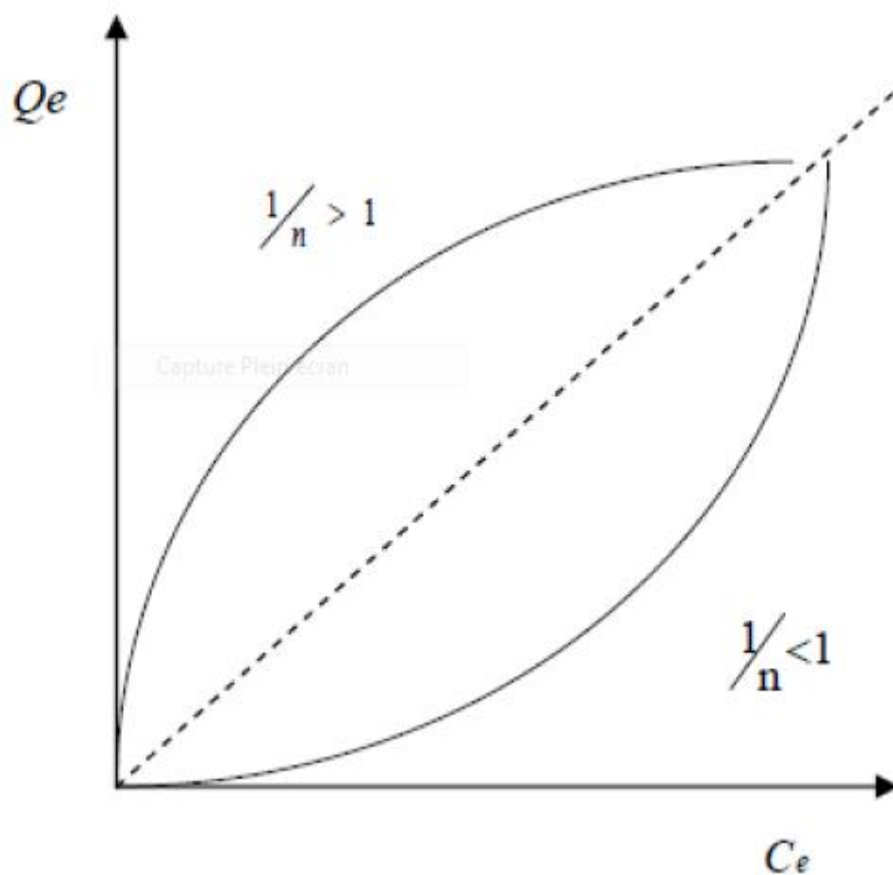


Figure II-5 : courbe expérimentale de Freundlich  $\ln Q_e = f(C_e)$

### II.9. Modèle d'adsorption :

Il existe plusieurs modèles parmi si modèle :

#### II.9.1. Modèle réversible de pseudo 1<sup>ier</sup> ordre :

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_{eq}$ , et la quantité adsorbée à cet instant  $q_t$  et que l'adsorption est réversible [23]. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit :

$$dq_t / dt = K_1 (q_{eq} - q_t)$$

$K_1$ : est un paramètre de vitesse qui à la dimension de l'inverse de temps (t)

$q_e$ : peut être exprimée soit par une isotherme linéaire soit une isotherme de Freundlich

L'intégration de l'équation donne :

$$\ln ( q_e - q_t ) = \ln q_e - K_1 / 2,303 \times t$$

### II.9.2. Modèle de pseudo 2<sup>ème</sup> ordre :

Ce modèle, est représenté par la formule [24] :

$$dq_t / dt = K_2 ( q_e - q_t )^2$$

L'intégration de l'équation donne :

$$t / q_t = 1 / (K_2 \cdot q_e^2) + ( 1 / q_e ) \cdot t$$

***Chapitre III :***  
***Les argiles***

### **III.1.Généralité sur les argiles :**

*L'argile design un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inférieur de 2 $\mu$ m). Sa formation est liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. La composition chimique des argiles est très semblable à la décomposition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins de 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, carbonates.....*

*Les argiles sont aussi souvent associées avec la matière organique sous forme de complexes argilo-humiques. Les argiles sont caractérisées par une structure feuilletée (phyllosilicates) ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). Grace à divers propriétés physico-chimiques comme la grande surface spécifique, la plasticité, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, la faible perméabilité, les argiles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines comme la fabrication de matériaux de construction, la cosmétique, la dépollution des eaux ou le stockage des déchets y compris les déchets nucléaires[1].*

### **III.2.Types d'argiles :**

*En géologie on distingue les argiles sédimentaires et les argiles résiduelles*

#### **III.2.1.Argiles sédimentaires :**

*Proviennent des boues qui se sont déposées dans des bassins marins, ou plus rarement lacustres. Elles peuvent être associées à des gypses, du sel, du calcaire, etc.... L'argile issue de la sédimentation après avoir été transportée loin de son lieu d'origine est dite secondaire. Elle est plus fine et renferme souvent des minéraux (fer, manganèse...) ou autre matière organique qui en change la couleur.*

#### **III.2.2. Argiles résiduelles :**

*Formées sans déplacement par la décomposition de certaines roches et en particulier par leur dissolution sous l'effet d'eau chargée de gaz carbonique [25].*

### III.3. Constitution des principales espèces d'argiles :

*Il existe plusieurs grands groupes des minéraux. Parmi eux, trois sont définis par l'épaisseur de leurs feuillets, chacun correspondant à l'empilement d'un nombre variable de couches d'oxygènes et d'hydroxyles.*

*Les types dont le feuillet a une épaisseur de 7 Å : Sont formés de trois plans, un hexagonal et deux compacts. Nous trouvons par conséquent un plan de cations tétraédriques, et un plan de cations octaédriques.*

- les types à 10 Å : constitués également par deux plans compacts d'oxygène, pris en sandwich par deux plans hexagonaux. Nous trouverons donc deux plans de cations tétraédriques et un plan de cations octaédriques.*
- les types à 14 Å : constitués par un ensemble de quatre plans d'oxygènes ayant le même type que dans le schéma précédent. Chacun de ces ensembles étant séparé par deux couches d'hydroxyles compacts. Il y a donc deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques [25].*

### III.4. Les zéolithes :

#### III.4.1. Historique :

*L'histoire des zéolithes a véritablement commencé avec la découverte, il y a 250 ans, par le minéralogiste suédois Crönstedt d'un minéral (la stilbite) qui, par suite de sa grande teneur en eau, gonflait quand on le chauffait dans une flamme. A cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates hydratés), Crönstedt donna le nom de zéolithes dérivant des mots grecs zéo et lithos : la pierre qui bout. Pendant près de 200 ans, les zéolithes furent encore essentiellement utilisées pour la beauté de leurs cristaux (joaillerie). C'est l'avènement de zéolithes synthétiques et simultanément la découverte de larges bassins sédimentaires qui ont permis leur utilisation pour de nombreuses applications. Notons que la quasi-impossibilité de disposer de lots de zéolithes naturelles, homogènes en composition et propriétés, limite considérablement leur utilisation industrielle les réservant pour des usages particuliers en relation directe avec l'homme et son environnement (matériaux de construction isolants, pisciculture, élevage, etc.).*

*Les spécialistes en synthèse des zéolithes ont été (et continuent à être) particulièrement créatifs : ainsi alors que seulement une quarantaine de zéolithes différentes ont été trouvées*



dans la nature, plus de 130 ont été synthétisées. Par ailleurs. Le champ de la synthèse reste largement ouvert, des considérations théoriques suggérant.

La possibilité d'un nombre bien plus élevé de structures zéolithiques Les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y, A) ont rapidement trouvé

Des applications dans trois grands domaines (adsorption, la catalyse, l'échange d'ions) [26].

#### **III.4.2.Composition et propriétés des zéolithes :**

La formule générale des zéolithes peut s'écrire  $Mx/n [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] zH_2O$ , où la Charpente est représentée entre crochet,  $M$  représente un cation échangeable soit métallique (Alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition) soit un ammonium, soit un proton qui Compense la charge négative résultant de la charpente. Le cation  $M$  est notamment Responsable des propriétés acido-basiques de Brönsted et Lewis, et des propriétés d'échanges cationiques de la zéolithe [27].



- Si ou Al
- Oxygène

**Figure III.1 : Exemple de structure d'une zéolithe**

La structure et la composition des zéolithes leur confèrent des propriétés particulières :

#### **III.4.2.1.Acidité :**

Les propriétés acido-basiques des zéolithes sont d'une importance principale en catalyse. L'acidité d'une zéolithe peut se caractériser par trois points : le nombre de sites acides, leur type et leur force. La force des sites est difficile à mesurer, elle peut être mesurée en étudiant l'interaction de molécules sondes avec le site acide et dépend notamment du type de site et du nombre d'aluminium en plus proche voisin. Il est vrai que des sites acides trop proches

*interagissent et s'affaiblissent, c'est donc quand ils sont mieux espacés qu'ils peuvent exercer toute leur force acide. Il semble exister une fraction molaire d'aluminium en dessous de laquelle la force des sites acides n'augment.*

#### **III.4.2.2.Adsorption :**

*A l'état normal, les zéolithes sont saturées d'eau de cristallisation qui se retrouve à l'intérieur des canaux et cavités du réseau cristallin. Les molécules d'eau peuvent être éliminées et remplacées par des molécules de tailles inférieures à la dimension des pores sans détruire la structure. C'est toutefois la découverte de leurs propriétés d'adsorption sélectives de molécules organiques qui a provoqué l'essor des travaux sur les zéolithes. Les propriétés adsorbantes des zéolithes sont essentiellement dues à trois facteurs :*

- *Leur grande surface spécifique associée à la dimension parfaitement calibrée des pores, qui permet un accès des molécules jusque dans les cavités.*
- *La taille des pores est importante aussi, par l'effet de concentration dans les micropores, où les molécules interagissent avec les parois plus que sur une surface plane.*
- *L'existence d'un puissant champ électrique au sein des cavités de la structure de la zéolithe, dû à la présence des cations, et d'où il en résulte une grande affinité pour les molécules polaires ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ) est polarisable ( $CO_2$ , hydrocarbures).*

#### **III.4.3.Echange d'ions :**

*La présence d'aluminium dans la charpente en substitution du silicium induit une charge négative. Les cations compensant la charge négative de la charpente des zéolithes sont le plus souvent des cations alcalins, alcalino-terreux, ammonium ou ammonium quaternaire, le cation minéral le plus fréquemment utilisé étant le sodium. La présence de ces cations qui peuvent donner lieu à un échange réversible dans la structure des zéolithes, leur confère des propriétés D'échangeurs d'ions remarquables [28].*

#### **III.5.Type de zéolithe :**

##### **III.5.1.Zéolite type A :**

*La construction de cette structure est assez simple. Des octaèdres Tronques sont liés entre eux le long de leurs faces carrées par des Cubes, c, de même arête. Les centres des octaèdres tronques sont Les nœuds d'un réseau cubique simple, Une cellule Élémentaire de ce type de*

zéolite possédé comme faces : six octogone réguliers, huit hexagones réguliers et douze carrés. Cela former un solide qui s'appelle le cuboctaèdre tronqué [29].

Elle a une forme sodique qui présente théoriquement un rapport Si/Al égale à 1 et en fonction de la position que les cations occupent dans la structure zéolithique, de la taille et de la valence de ces cations la section d'accès au pore peut varier, par exemple si le cation est le potassium la section d'accès sera approximativement de 3Å connue commercialement comme zéolithe 3A, dans le cas de sodium, ou la section d'accès est de 4Å elle s'appelle zéolithe 4A, avec le calcium la section d'accès est de 5Å elle s'appelle zéolithe 5A [27].

**Figure III.1 : Composition de zéolithe 4A [30]**

<b>Components</b>	<b>Zéolithe 4A</b>
<i>SiO<sub>2</sub></i>	33,30
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	25,65
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,39
<i>TiO<sub>2</sub></i>	0,18
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	20,02
<i>K<sub>2</sub>O</i>	<0,1
<i>LOI</i>	18,43

### **III.5.2.Zéolithe type X ou Y :**

La construction de cette structure est beaucoup plus compliquée des octaèdres tronques sont liés entre eux par certaines de leurs faces hexagonales avec des prismes (semi-) réguliers. A chaque octaèdre tronque sont ainsi colles quatre prismes.

Il est difficile de se représenter la forme de la cellule les centres des octaèdres tronques de cette structure constituent un réseau identique à celui des atomes de carbone en diamant [29].

Ce type de zéolithe présente la même structure cristalline les différences réside dans le rapport structural Si/A [27].

*Partie*  
*expérimentale*

***Chapitre IV :***  
***Matériels et méthode***

*L'étude expérimentale de ce travail a été menée dans le laboratoire de Gestion et Valorisation des Ressources Naturelles et assurance Qualité de l'université d'Akli Mohand Oulhadj BOUIRA.*

*Ce chapitre est basé sur l'étude réalisé sur la zéolithe, les produits chimiques utilisés lors de la préparation des solutions des colorants ainsi que tout le matériel utilisé au niveau de laboratoire.*

#### **IV.1. Petit matériel :**

- *Becher*
- *Erlenmeyer*
- *Fiole jaugée*
- *Verre de montre*
- *Spatule*
- *Entonnoir*
- *Pipette*
- *Flacon*
- *Thermomètre*
- *Mortier*
- *Tamis de diamètre  $<100\mu\text{m}$  ;  $<200\mu\text{m}$  ;  $<500\mu\text{m}$*

#### **IV.2.Appareillage :**

- *Un spectrophotomètre UV visible de model Optizen POP*
- *Une plaque agitatrice magnétique*
- *Un pH mètre*
- *Une Centrifugeuse de la marque (EZ,Swing 3 K )*
- *Une balance de la marque (Oltrus )*
- *Une étuve de la marque (memmert et du modèle 100 .800)*

**IV.3. Produits utilisés :**

- Bleu de méthylène
- Vert malachite
- Na OH (0,1M) et HCl (0,1M)
- Zéolithe de type 4A

**IV.4. Préparation de la zéolithe :****IV.4.1. Purification :**

Dans cette étape, les échantillons broyés et tamisés sont soumis aux plusieurs lavages, Le premier lavage se fait par l'eau distillée qui consiste à éliminer toutes les grosses particules du sable ainsi que d'autre impuretés. Ce traitement est suivi directement par un autres lavage avec de l'  $H_2O_2$  pour éliminer la matière organique.



**Figure IV.1 : Broyage et tamisage de Zéolithe brute**

100g de Zéolithe brut ont été mélangés dans 900ml d'eau distillée pour récupérer une grande quantité de Zéolithe purifiée, alors le mélange est laissé sous agitation pendant 2 heures, ceci dont le but d'éliminer les grosses particules par décantation.

Après une décantation, la suspension qui contient les fines particules est versée dans des cristallisoirs, puis séchée à une température de  $80^{\circ}C$  dans une étuve pendant 3 jours jusqu'au séchage total, le solide obtenu après trois jours du séchage, est broyé, puis tamisé.



**Figure IV.2: Purification et lavage de la Zéolithe**

*Pour éliminer les matières organiques présentes dans la poudre obtenue après tamisage, cette dernière est traitée par  $H_2O_2$  c'est le lavage à chaud.*

*85g de la zéolithe obtenue ont été dissoutes dans 300ml d'eau oxygénée 10% est laissé chauffé jusqu'à la température de 60°C, l'échantillon de la zéolithe est mis dans un Erlenmeyer de 1000ml remplis de l'eau distillée chauffée à 70°C et laissé sous agitation faible pendant une heure puis laissé décanter.*

*Après décantation, la suspension qui contient les fines particules est versée dans un cristallisateur, puis séchée à 80°C dans un étuve pendant 2 jours jusqu'au séchage totale. Le solide obtenu après deux jours du séchage, est broyé, puis tamisé sur un tamise [13].*



**Figure IV.3: La zéolithe après lavage**



#### **IV.4.2. Caractérisation de la zéolithe :**

*La compréhension des phénomènes de rétention et de transfert des polluants dans la zéolithe nécessite une connaissance précise de la composition de la zéolithe étudiée.*

*Cette connaissance devrait permettre à d'établir des relations entre la composition de la zéolithe et leur comportement vis-à-vis des polluants étudiés. Ainsi, dans ce travail, diverses méthodes physicochimiques ont été employées dans le but d'assurer une caractérisation la plus fine possible de la zéolithe étudiée.*

##### **IV.4.2.1. Spectroscopie Infrarouge (IR) :**

*La spectroscopie infra rouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Seule la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2,5 à 16  $\mu\text{m}$  ( $4000$  à  $625\text{ cm}^{-1}$ ) est habituellement explorée. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons. On distingue deux modes de vibrations:*

- *Les vibrations d'élongation (stretching), dites vibration de valences. Elles ont lieu quand deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. Ces vibrations sont observées habituellement dans le domaine d'énergie élevée.*
- *Les vibrations de déformation (bending) correspondent à une modification de l'angle de liaison. Il y a quatre vibrations possibles (rocking, scissoring, wagging et twisting) [1].*



**Figure IV.4 : Spectrophotomètre infrarouge IR**

#### IV.4.2.2. Diffraction des rayons x (DRX) :

*L'étude des argiles par la technique de diffraction des rayons X permet la détermination de la composition minéralogique de ces matériaux. Elle permet ainsi de connaître les différentes phases argileuses et celles des minéraux associés, Pour y parvenir, il faut se baser sur une étude comparative et une interprétation complète des spectres [1].*

*Les rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle  $\theta$  (C. VERWILGHEN, 2006)*

$$n \lambda = 2 d \sin (\theta)$$

Avec :

*$n$  : nombre entier positif qui désigne l'ordre de l'intensité maximale diffractée ;*

*$\lambda$  : longueur d'onde du rayon X ;*

*$d$  : distance entre plans réticulaires ;*

*$\theta$  : angle entre le rayon X et le plan réflecteur.*



**Figure IV.5: Diffraction des rayons X (DRX)**

#### IV.4.2.3. Spectrométrie UV visible :

*La spectroscopie UV-visible est une technique spectroscopique mettant en jeu des photons dont les longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm-400 nm), du visible (400 nm-750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes*

sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition(s) électronique(s). Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Cette technique consiste à mesurer l'intensité de la lumière passant au travers d'un échantillon et de la comparer à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique [3].

L'adsorption optique différentielle peut être directement employée pour mesurer des concentrations puisque cette absorption suit également la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \ln(I_0^A / I^A) = \sigma'(\lambda) \cdot I \cdot C$$

Dans ce cas-ci,  $\sigma'$  sont les sections efficaces d'adsorption différentielles ou relatives pour la bande d'adsorption considérée [31].



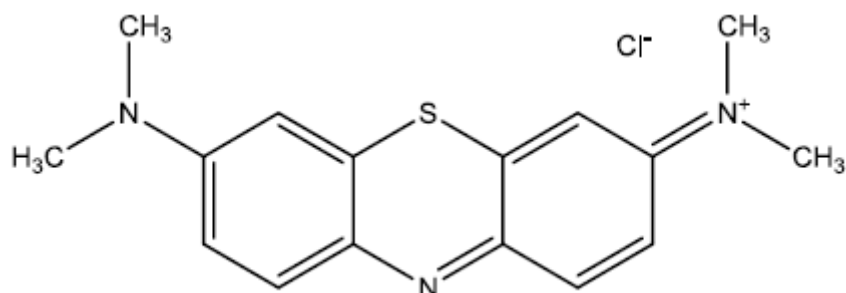
**Figure IV.5 : Spectrométrie UV visible**

#### **IV.4.2.4. Détermination du PH charge nulle (pH<sub>pzc</sub>) :**

On utilisant la méthode de dérivé de pH qui consiste à placer 50ml de solution de Na Cl 0,01 M en flacons fermés et ajuster le PH de chacun à des valeurs comprises entre 2 et 12 par addition de solution de NaOH ou HCL (0,1M), on ajuste ensuite à chaque flacon 0,15g d'adsorbant à caractérisé, les suspensions doivent être maintenues en agitation à température ambiante pendant 48h et le pH finale est alors détermine. Le pH final en fonction de pH initiale intercepte la ligne du pH final =pH initial [32]. pH de la solution Na Cl =6,5 [33].

**IV.5. Préparation des solutions :****IV.5.1. Colorants utilisés et leurs caractéristiques :****IV.5.1.1. Bleu de méthylène (BM) :**

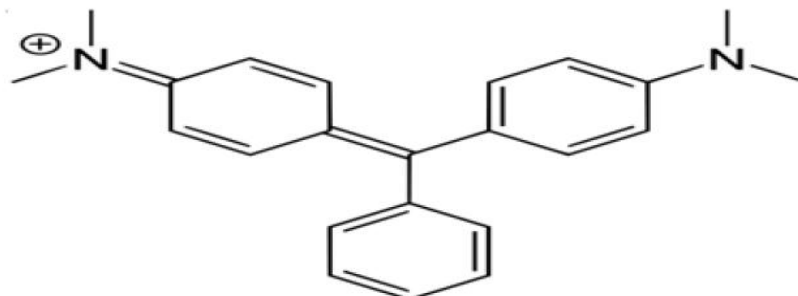
Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est l'un des polluants communs des effluents colorés [34], leur formule chimique est  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  et leur longueur d'onde maximale 664 nm [35].



**Figure IV.6 : La structure chimique de Bleu de Méthylène [36]**

**IV.5.1.2. Vert de Malachite (VM):**

Le vert malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de «Vert Malachite» provient du nom d'un carbonate minéral: la Malachite. Leur formule chimique est  $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$  et leur longueur d'onde maximale est 620 nm [8 ; 2].



**Figure IV.7 : La structure chimique de Vert de Malachite [9]**

**IV.5.2. Préparation des solutions des colorants BM et VM :**

*Des solutions mères du BM et VM avec une concentration de 100mg/l ont été préparées par dissolution de 0,05g de colorants dans 0,5l d'eau distillée.*

**IV.5.3. Courbe d'étalonnage :**

*En adsorption on a deux composés 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 [8].*

*Pour calculer la concentration des colorants après l'adsorption, on utilise les courbes d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage (absorbance) à partir de solution de concentration connue du composé à doser obtenues par des dilutions successives.*

*Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration.*

**IV.6. La procédure expérimentale :**

*Toutes les expériences de ce travail ont été menées dans le même dispositif expérimental sauf pour l'étude de l'effet de la température là ou un dispositif permettant de fixer la température a été mis en place.*

*Des solutions de Bleu de Méthylène (BM) et de Vert de Malachite à des concentrations initiales connues sont versées dans des erlenmyers fermés est disposée sur une plaque d'agitation multipostes (15 postes) pendant 3h pour assurer l'équilibre ,sauf pour l'étude de la cinétique où des prélèvements ont été effectués chaque 5 minutes ,puis 10 minutes et ensuite 20 minutes jusqu'à atteindre un temps de 120 minutes . Les échantillons prélevés sont séparés par centrifugation. L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par la spectrophotomètre UV-Visible.*

**IV.7. Influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption :****IV.7.1. Effet de la concentration initiale de l'adsorbat :**

Les concentrations en colorant et la masse de l'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration en colorant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorant [2].

Nous avons réalisé cette expérience pour des concentrations de BM (5mg/l ; 10mg/l ; 15mg/l ; 20mg/l ; 25mg/l) et des concentrations de VM (10mg/l ; 20mg/l ; 26.5mg/l ; 35mg/l ; 45mg/l), la masse de la zéolithe introduite est de 0,1g. La température est maintenue constante à 25°C et le mélange est agité à 200 tr/min. Des prélèvements sont effectués à des intervalles du temps, puis centrifuger pendant 10 minutes dans une centrifugeuse et analyser par spectrophotomètre UV-visible.

**IV.7.2. Effet de concentration de l'adsorbant:**

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons entamé cette étape sur deux colorants tels que le VM et le BM sur la zéolithe [36].

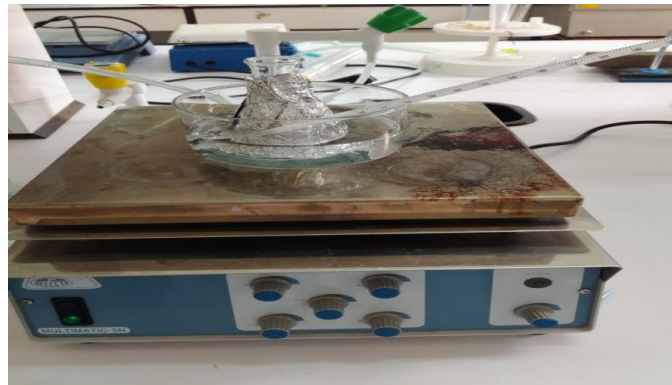
En fait varier la masse de la zéolithe de (0,05g ; 0,1g ; 0,2g ; 0,5g ; 1g ; 2g) dans 100 ml pour une concentration de 8mg/l de BM et 41 mg/l de VM à une température ambiante, après un certain temps d'agitation on procède au prélèvement d'échantillons pour analyser par spectrophotomètre UV-visible.

**IV.7.3. Effet de la Température :**

La température joue un rôle essentiel dans la détermination des chaleurs d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants, en général, le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température [2].

Pour l'étude de l'influence de la température de la solution sur la quantité adsorbé des colorants, des solutions de 100ml contenant l'adsorbat à une dose de 8mg/l et de 40mg/l de

BM et de VM respectivement à différentes température ( $40^{\circ}\text{C}$  ;  $50^{\circ}\text{C}$  ;  $60^{\circ}\text{C}$ ) ont été mises en contact avec  $0,1\text{g}$  de la zéolithe pendant  $3\text{h}$  à un pH des solutions.



**Figure IV.8 : Montage de l'effet de la température**

#### **IV.7.4.Effet de la vitesse d'agitation :**

Dans le cas d'un système solide-liquide, l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion des particules. Ainsi, il s'avère utile de déterminer la vitesse optimale d'agitation. Pour ce faire, on a effectué l'adsorption pour des vitesses d'agitation allant de  $150$  à  $500\text{tr}/\text{min}$ , dans les conditions opératoires suivantes : temps du contact =  $120\text{ min}$ ,  $C_0(\text{VM})=41\text{mg}/\text{l}$ ,  $C_0(\text{BM})=8\text{ mg}/\text{l}$ , masse de la Zéolithe =  $0,1\text{g}$ ,  $V=100\text{ml}$ ,  $T = 23\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

#### **IV.7.5.Effet de la taille des particules de l'adsorbant :**

L'étude de l'effet de diamètre de l'adsorbant sur l'élimination des colorants a été effectuée. On a fait varier la taille des particules de la Zéolithe ( $100\mu\text{m}$  ;  $200\mu\text{m}$  ;  $500\mu\text{m}$ ) pour une concentration de  $8\text{mg}/\text{l}$  du BM et  $41\text{mg}/\text{l}$  du VM dans des conditions opératoires suivantes : temps du contact =  $120\text{ min}$ , masse de la Zéolithe =  $0,1\text{g}$ ,  $V=100\text{ml}$ ,  $T = 23\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

**IV.7.6.Effet du PH initial de la solution :**

*Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [38], il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer : 1) la charge de la surface de l'adsorbant, 2) le degré d'ionisation de l'adsorbat et 3) le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [38].*

*Afin d'établir l'effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du BM et VM ,l'adsorption des deux colorants a été effectuée pour des valeurs des pH allant de 2 à 12,l'ajout de HCl et/ou NaOH permet d'ajuster le pH .Les expériences sont réalisés dans un réacteur, des solutions de 100ml contenant l'adsorbat ( $C_0$  (VM)=48mg/l,  $C_0$ (BM)=11.5 mg/l) à différents pH ont été mises en contact avec 0.1 gramme d'adsorbant et agiter pendant 120 minutes à une température ambiante.*

**IV.7.7.Effet de la force ionique :**

*Les eaux industrielles et naturelles contiennent beaucoup des sels qui ont un effet sur l'adsorption des colorants, donc il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique sur l'adsorption [39].*

*On ajoute aux solutions de (8mg/l et 16mg/l) de BM et de (40mg/l et 50mg/l) de VM des concentrations croissantes de Na Cl (0,01g ; 0,02g ; 0,03g ; 0,04g ; 0,05g ; 0,06g), mise en contact avec 0,1g de la Zéolithe, maintenues en agitation pendant 3h a une température ambiante.*



*Chapitre V :*  
*Résultats et discussions*

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption de vert malachite et bleu de méthylène comme polluants organiques, sur une zéolithe, une étude expérimentale été menée considérant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

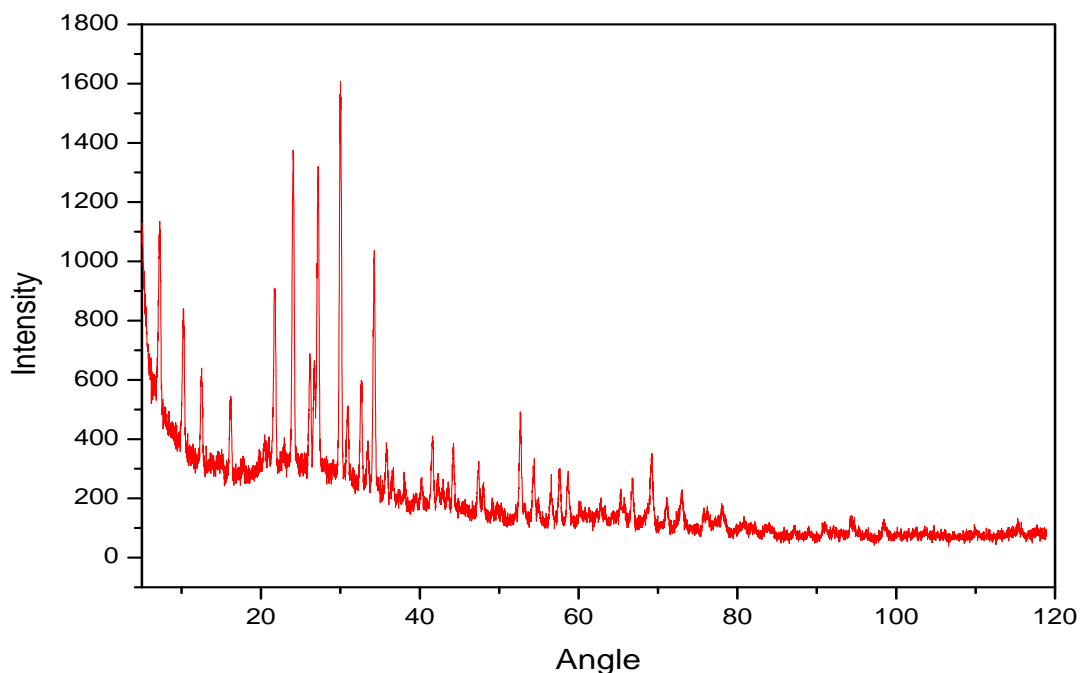
L'objectif étant de mettre en évidence l'efficacité d'adsorbant solide.

### V.1.Caractérisation de l'adsorbant :

#### V.1.1 .Caractérisation physique de Zéolithe :

##### V.1.1.1.Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

La technique de diffraction des rayons X a pour but la détermination de l'état de cristallisation des matériaux et leur état d'amorphisation après traitement thermique [40].



**Figure V.1 : Diagramme de diffraction des rayons X de la zéolithe avant l'adsorption**

On remarque que notre zéolithe identifié a une formule structurale  $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ . Le spectre de diffraction s'étend sur une bande de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  et  $60^\circ$ .

Les analyses en diffraction des Rayons X permettent de caractériser la nature de phases minérales cristallisées présentes dans la zéolithe. La cristallinité est visible, les spectres sont bien définis on voit 12 pics qui sont bien lisibles. C'est une méthode utilisée pour l'analyse quantitative [41].

### V.1.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge nous renseigne sur les caractéristiques structurales des zéolithes, en particulier des tétraèdres  $TO_4$  ( $T = Si$  ou  $Al$ ). Elle permet d'identifier les phases cristallines et de suivre l'avancement de la cristallisation. Elle offre en outre l'avantage de pouvoir étudier les phases amorphes [42].

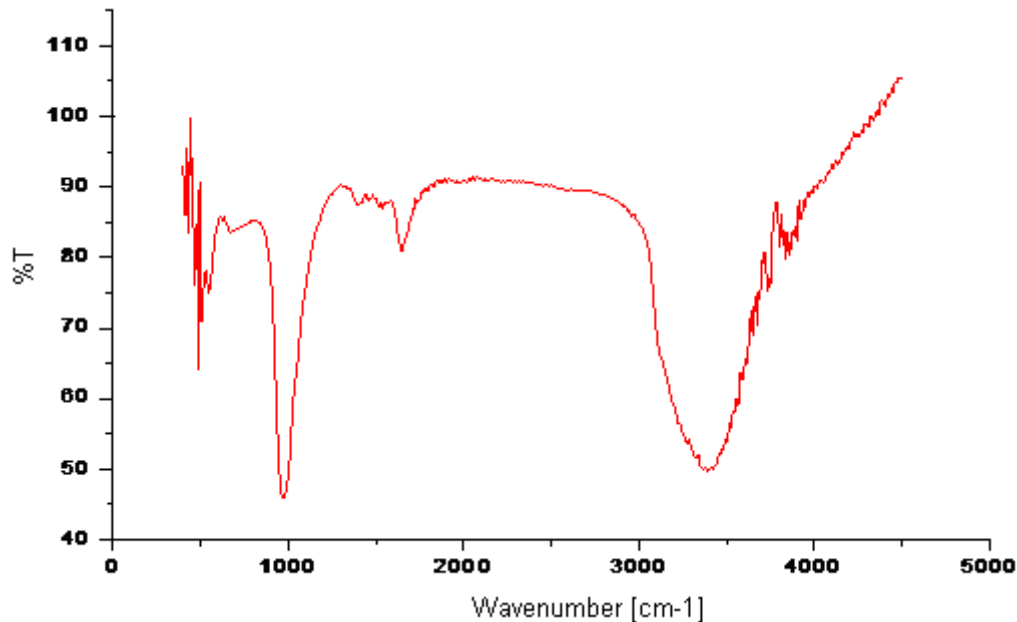


Figure V.2: Spectre infrarouge de la zéolithe

Tableau V.1 : l'interprétation des pics

<i>Pics</i>	<i>Interprétation</i>
$669.93 \text{ cm}^{-1}$	<i>Al-OH</i>
$792.85 \text{ cm}^{-1}$	<i>Al-O</i>
$998.017 \text{ cm}^{-1}$	<i>Si-O</i>
$1662.45 \text{ cm}^{-1}$	<i>Diffraction de l'eau adsorbée</i>
$3435.56 \text{ cm}^{-1}$	<i>Elongation d'eau</i>

Les vibrations internes aux tétraèdres de la charpente aluminosilicique sont représentées par trois bandes d'adsorption dont la plus intense se situe entre  $950-1250\text{ cm}^{-1}$  et les autres entre  $650-720\text{ cm}^{-1}$  et  $420-500\text{ cm}^{-1}$  [41].

### V.1.2. Caractérisation chimique de Zéolithe :

#### V.1.2.1. Détermination du pH charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) :

Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de zéolithe est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes (ce qui est souvent le cas avec les adsorbants en adsorption en phase liquide). Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  permet de déterminer le caractère acide ou basique d'adsorbant et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Ainsi, lorsque  $\text{pH}_{\text{pzc}} > \text{pH}$ , la surface d'adsorbant est chargée positivement, et lorsque  $\text{pH}_{\text{pzc}} < \text{pH}$  la surface d'adsorbant est chargée négativement [43].

Notre adsorbant qui est la zéolithe est caractérisée par un  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  basique  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 10,32$ . En dessous du pH 10,32 l'adsorbant est chargé positivement, tandis qu'au-delà de ce pH, sa surface est chargée négativement.

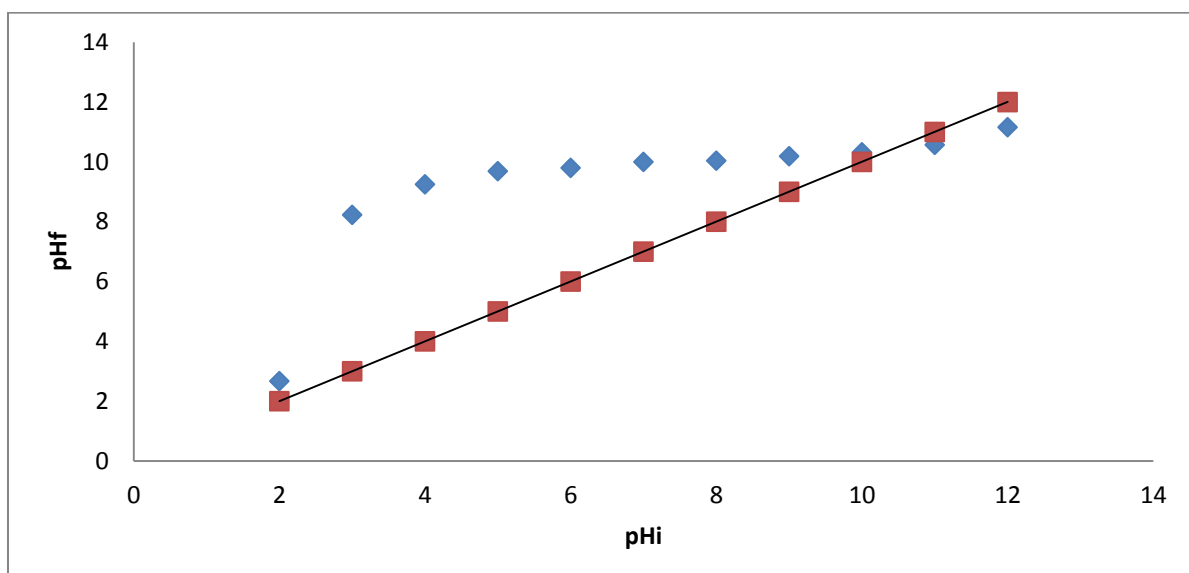
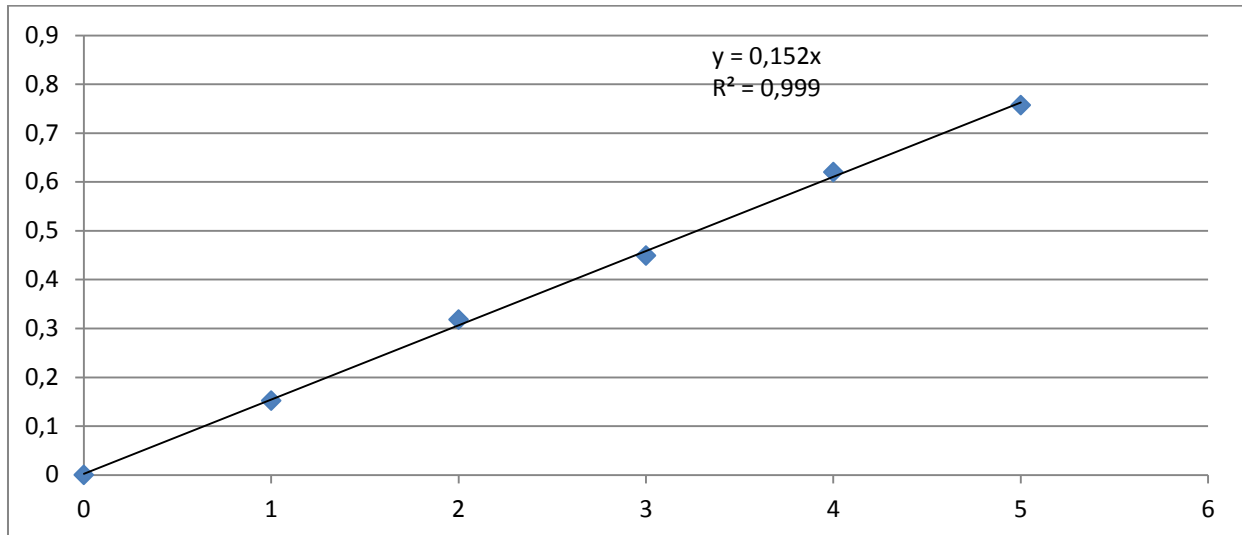
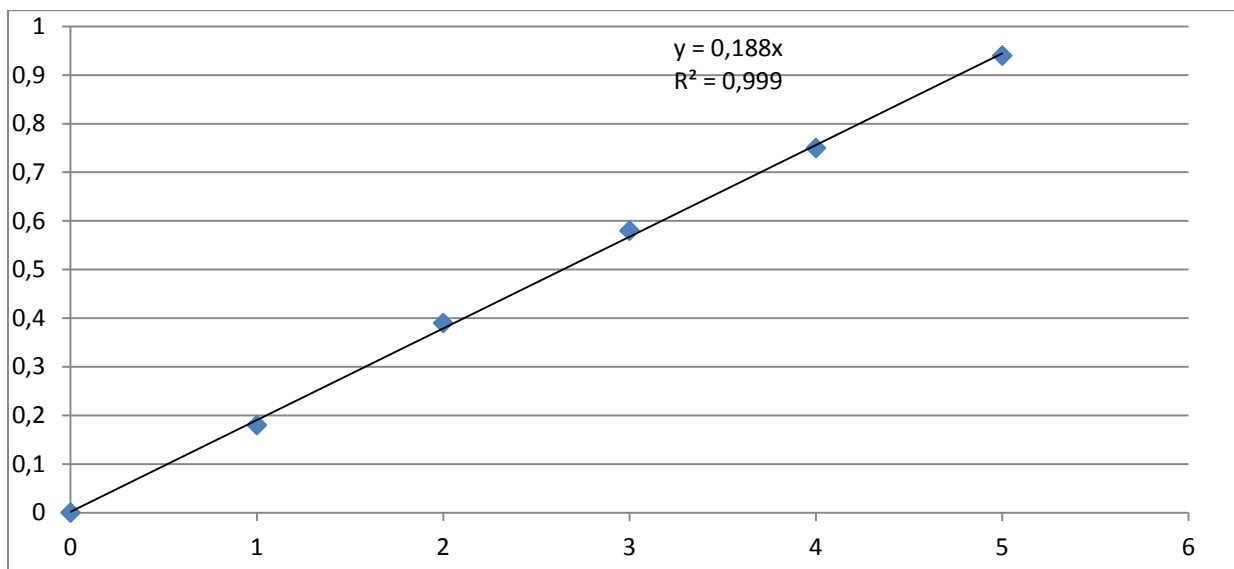


Figure V.3: Détermination du pH charge nulle de la zéolithe

V.2.Caractérisation des colorants :V.2.1 Etalonnage de solutions :V.2.1. 1.Vert de Malachite :

*Figure V.4 : Courbe d'étalonnage du Vert de malachite à 620 nm (pH=4.25)*

*Equation de la courbe :  $y=0.152x$  avec un coefficient de régression  $R^2=0,999$*

V.2.1.2.Bleu de Méthylène :

*Figure V.5 : Courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène à 664 nm (pH=6.5)*

*Equation de la courbe :  $y=0.188x$  avec un coefficient de régression  $R^2=0,999$*

*Les équations des droites donnant l'absorbance en fonction des concentrations pour le vert de malachite est  $A=0.152C$  et pour le bleu de méthylène est  $A = 0.188C$ , tels que le  $A$  est l'absorbance et le  $C$  est la concentration, avec un coefficient de régression  $R^2$  qui est égal à 0.999 pour les deux colorants.*

*Ces résultats sont considérés comme un bon ajustement linéaire, ces équations sont utilisées pour calculer la concentration des solutions données ( $C_{eq}$  en mg/L).*

### **V.3.Résultats des essais d'adsorption :**

*Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de vert de malachite et bleu de méthylène sur zéolithe, la préparation de l'adsorbant et la procédure d'adsorption ont été déjà décrites précédemment. Afin d'optimiser le pouvoir adsorbant de ce matériau, différentes influences ont été étudiées.*

#### **V.3.1. Effet du temps de contact :**

*L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbée 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 pollués [44].*

*Nous avons représenté sur les figures V-6 et V-7 les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du VM et du BM sur zéolithe respectivement.*

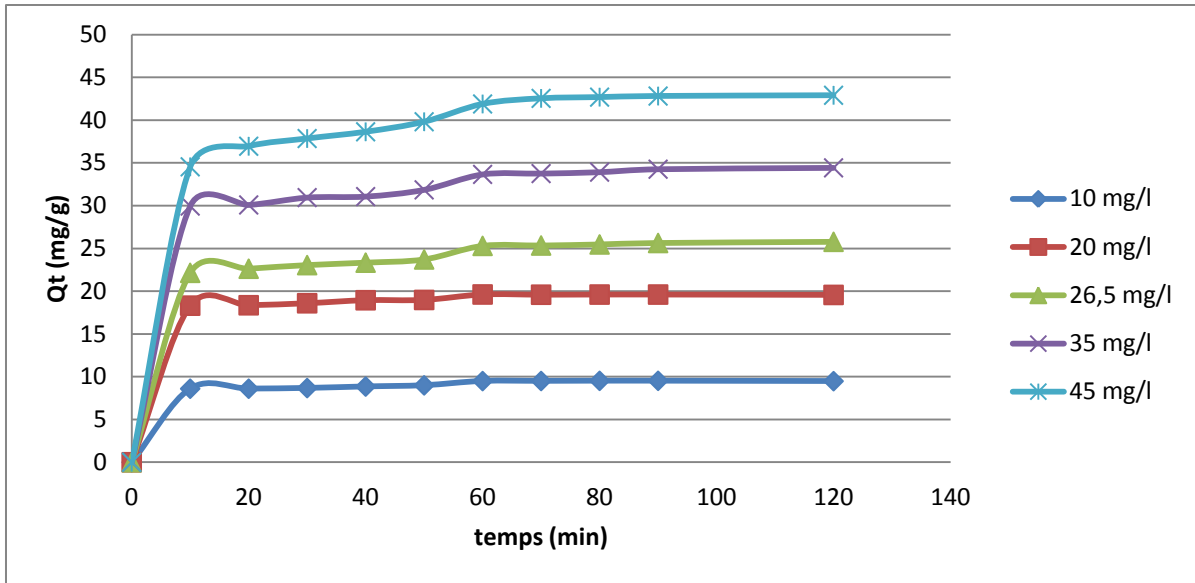


Figure V.6 : Cinétique d'adsorption de VM sur la zéolithe en fonction de la concentration, ( $S/L=1g/l$  ;  $T =23\pm 2^{\circ}C$  ;  $pH=4.25$ )

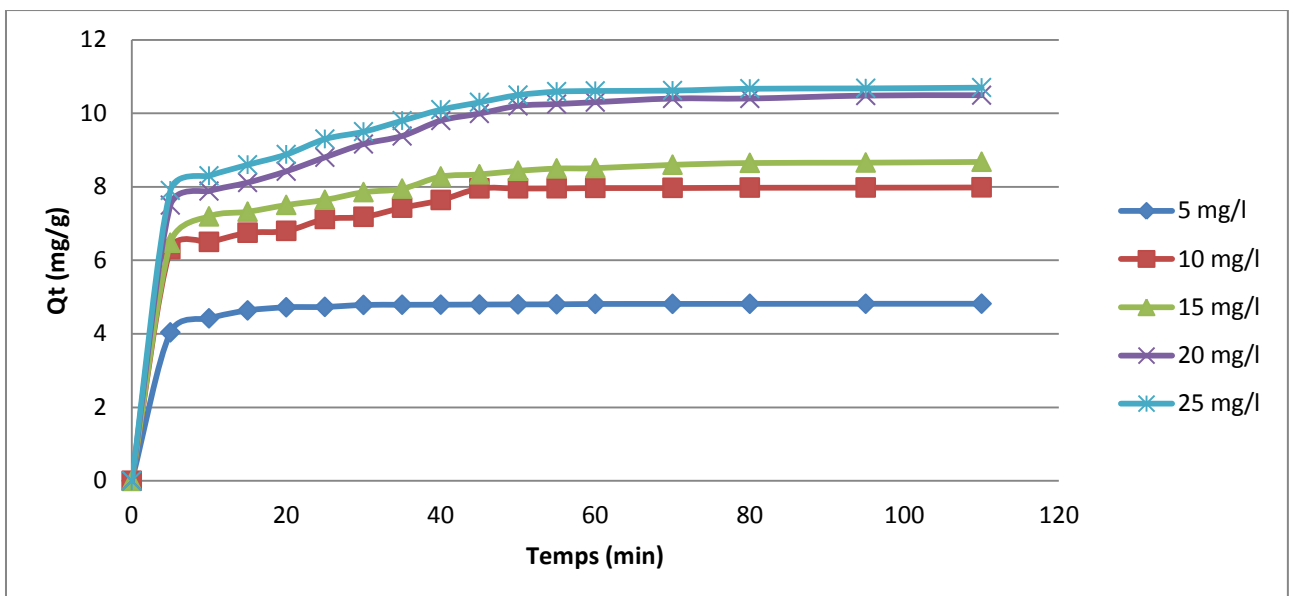


Figure V.7 : Cinétique d'adsorption de BM sur la zéolithe en fonction de la concentration, ( $S/L=1g/l$  ;  $T =23\pm 2^{\circ}C$  ;  $pH=6.5$ )

*L'étude de la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale qui présentée sur les figures montre que la quantité adsorbée des deux colorants est meilleure pour la forte concentration. Nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation dans l'adsorption des colorants, même observation par des autres chercheurs [39].*

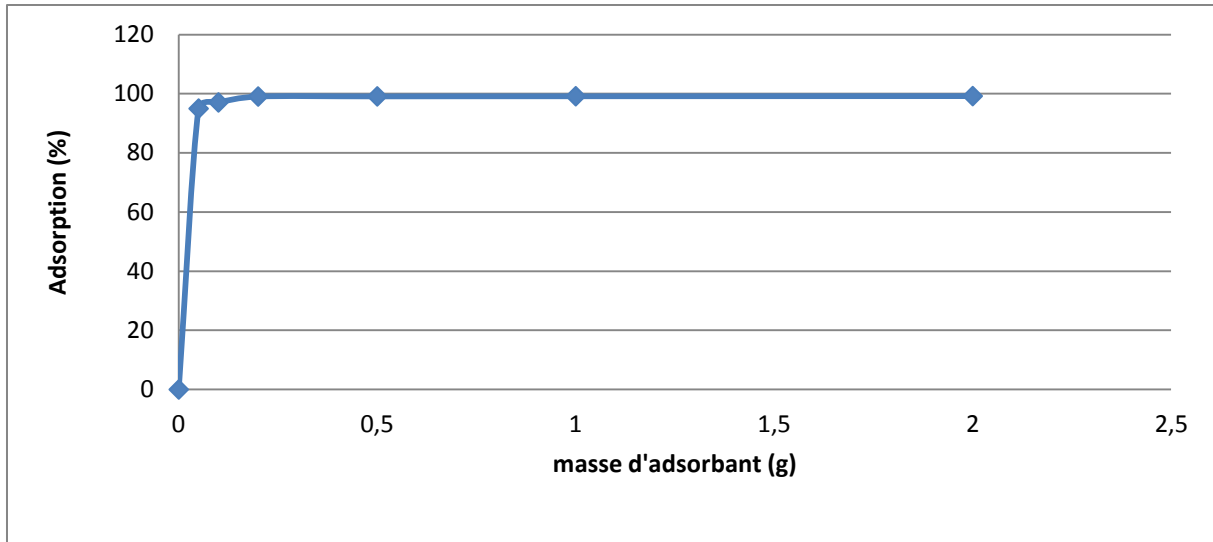
*Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 10 min pour des concentrations faibles, et un temps de 40 min et 60 min pour le BM et le VM respectivement pour des concentrations initiales plus élevée, ceci indique que la vitesse d'adsorption est très rapide. Les quantités maximales adsorbées sont respectivement 10.7mg/g et 42.mg/g pour le BM ( $C_0= 25\text{mg/l}$ ) et le VM ( $C_0=45\text{mg/l}$ ).*

*L'adsorption est rapide pendant les premières minutes de l'adsorption, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restants après un certain temps [45]. Pour les temps de contact élevées la molécule besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant [46], pour le reste de la quantité non adsorbée est interprété par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupées).*

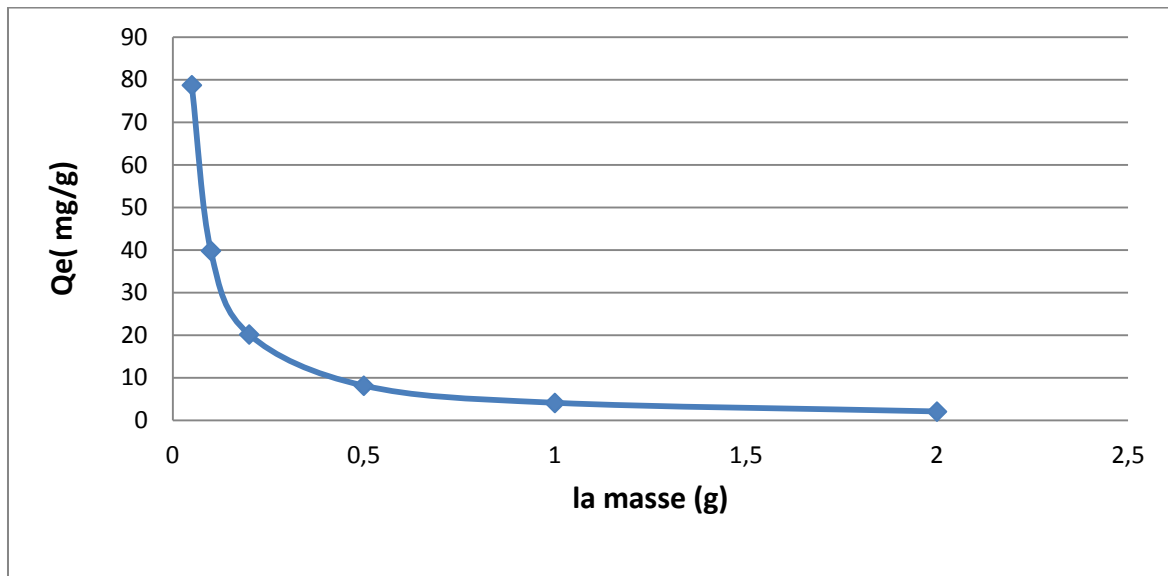
### **V.3.2. Effet de concentration de l'adsorbant:**

*La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons entamé cette étape. Pour les deux colorant VM et BM on fait varier la masse de 0.05g à 2g.les résultats obtenus sont présentées sur les figures V.8 et V.9.*

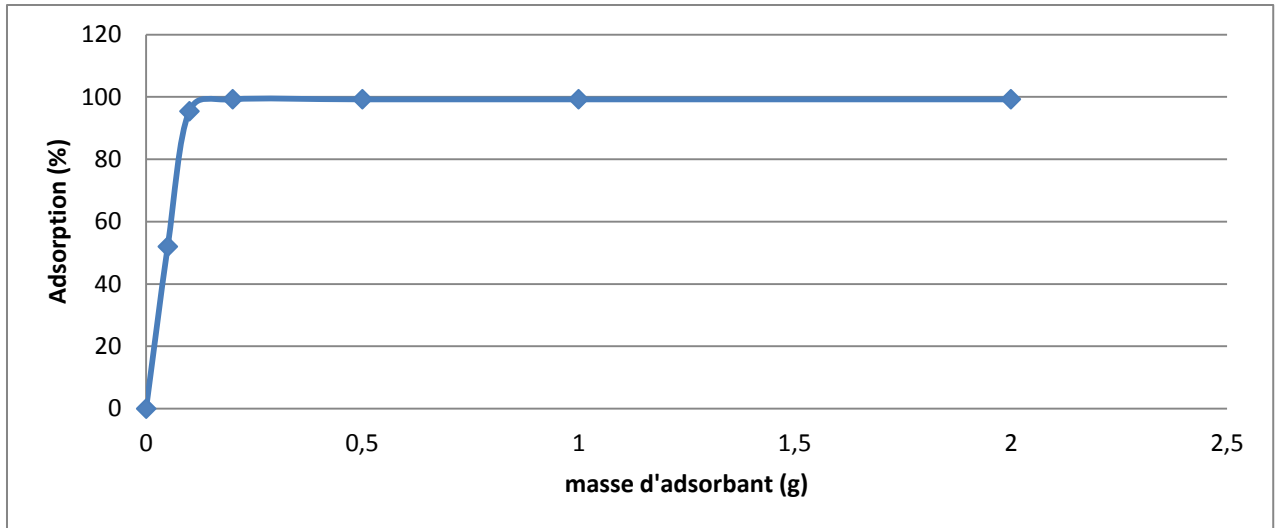




*Figure V.8: Effet de la masse de Zéolithe sur le taux d'élimination du VM*  
( $C_0=41$  mg/l;  $T =23\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} =4.25$ )

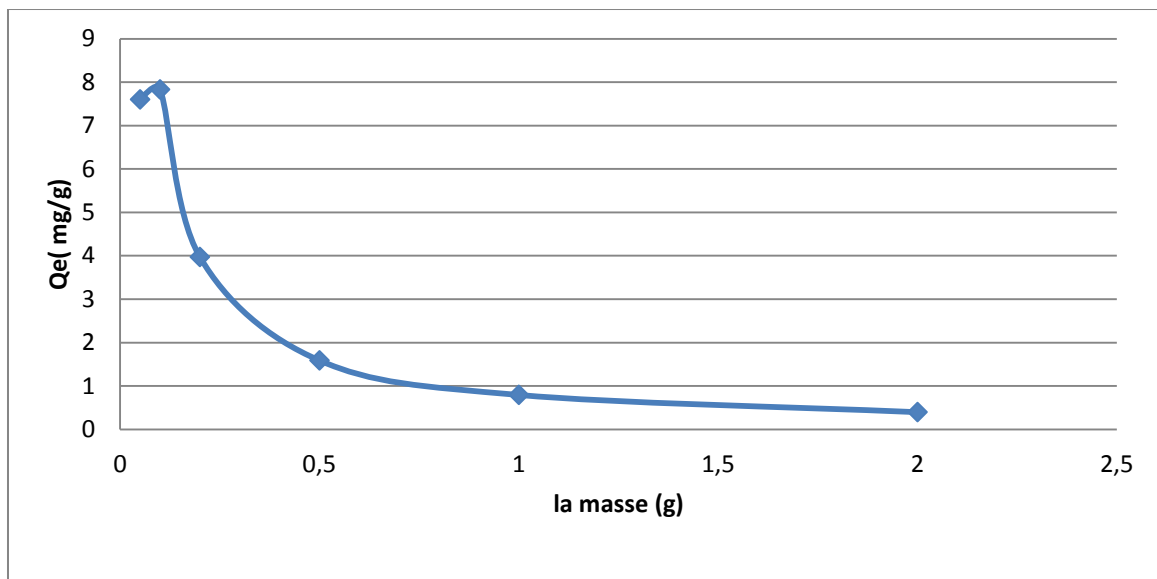


*Figure V.9: Effet de la masse de Zéolithe sur la quantité adsorbée du VM*  
( $C_0=41$  mg/l;  $T =23\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} =4.25$ )



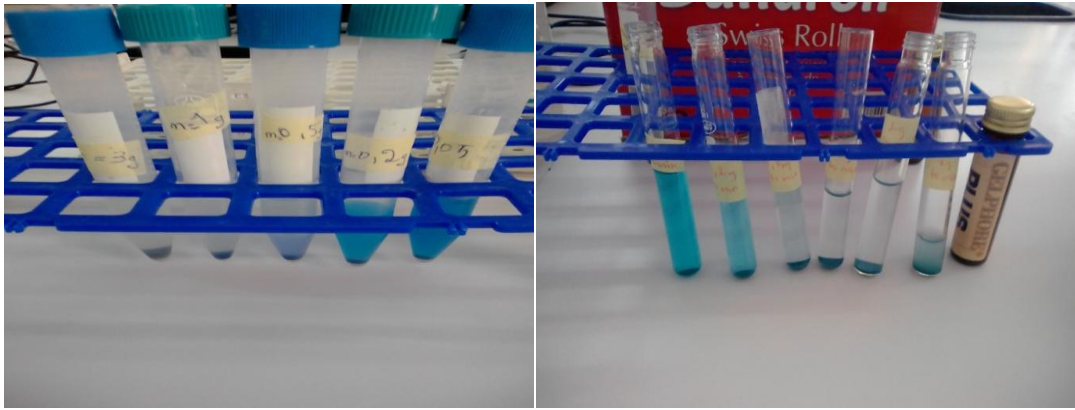
*Figure V.10 : Effet de la masse de Zéolithe sur le taux d'élimination du BM*

*( $C_0=8$  mg/l;  $T =23\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} =6.5$ )*



*Figure V.11 : Effet de la masse de la Zéolithe sur la quantité adsorbée du BM*

*( $C_0=8$  mg/l;  $T =23\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} =6.5$ )*



**Figure V.12 : Effet de la masse de la Zéolithe sur l'adsorption du BM et du VM**

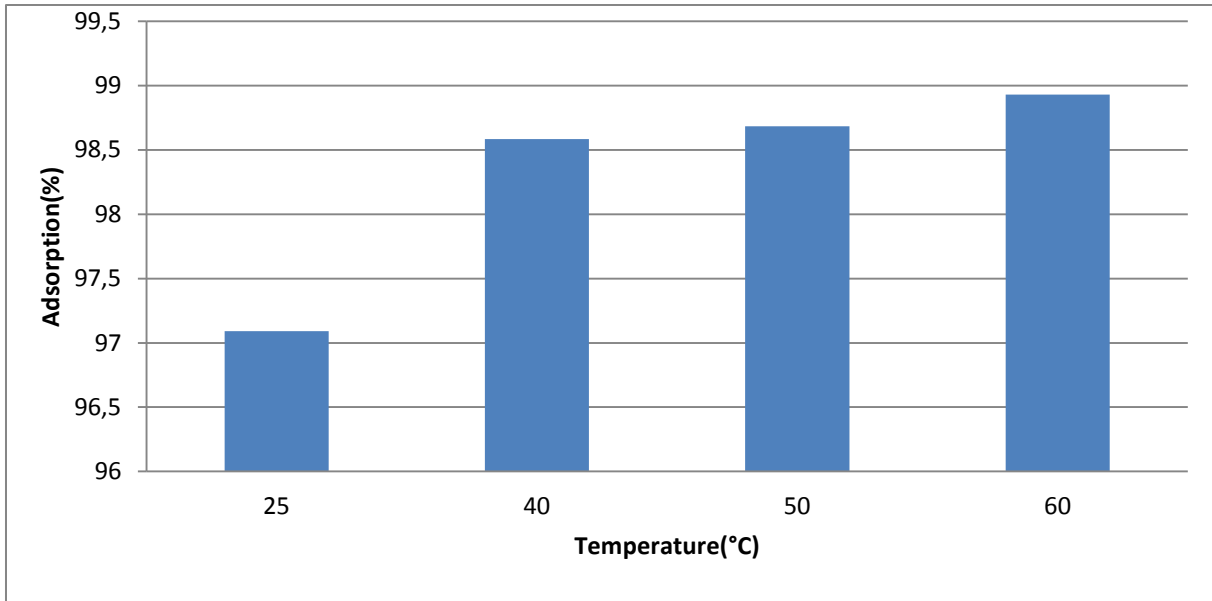
Les figures montrent que le pourcentage d'élimination des deux colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption [47] pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé.

Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, les quantités maximales adsorbées sont respectivement 7,83mg/g et 78,71 mg/g pour le BM et le VM .les courbes montrent que le pourcentage d'élimination des deux colorants VM et BM est presque total (100 %) pour une masse de 0,1 g. Il est donc utile de travailler avec des doses d'adsorbant de 0,1 g et d'éviter un surdosage inefficace.

### **V.3.3. Effet de la température :**

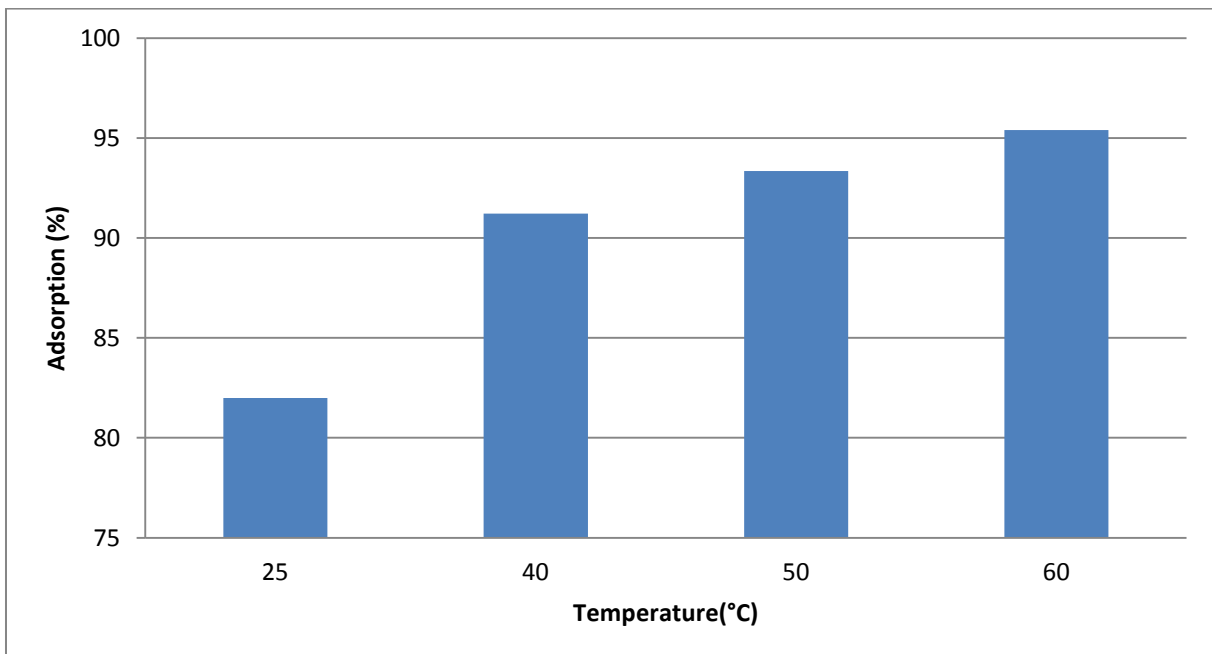
La température à un effet majeur sur le processus d'adsorption, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption.

Les figures ci-dessous traduisent l'effet de la température sur le pourcentage de décoloration de VM et BM respectivement :



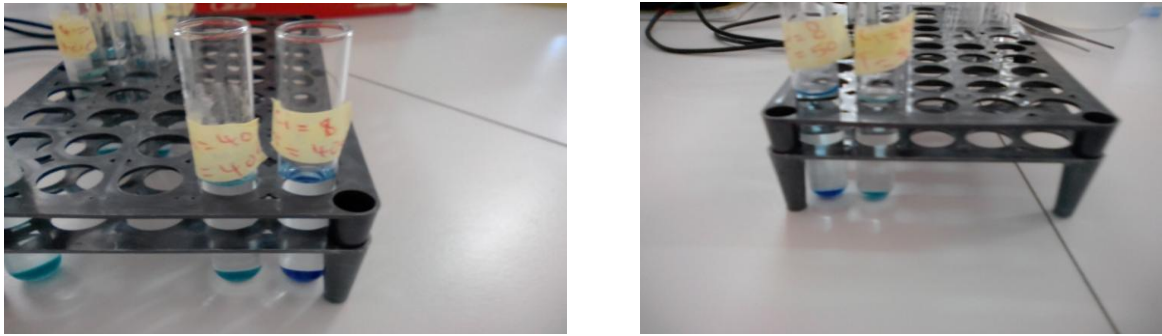
*Figure V.23: Effet de la température sur la capacité d'adsorption de VM*

*(S/L=1g/l;  $C_0 = 40\text{mg/l}$  ; PH =4,25)*



*Figure V.24: Effet de la température sur la capacité d'adsorption de BM*

*(S/L=0, 1g/l;  $C_0 = 8\text{mg/l}$ ; PH =6.5)*



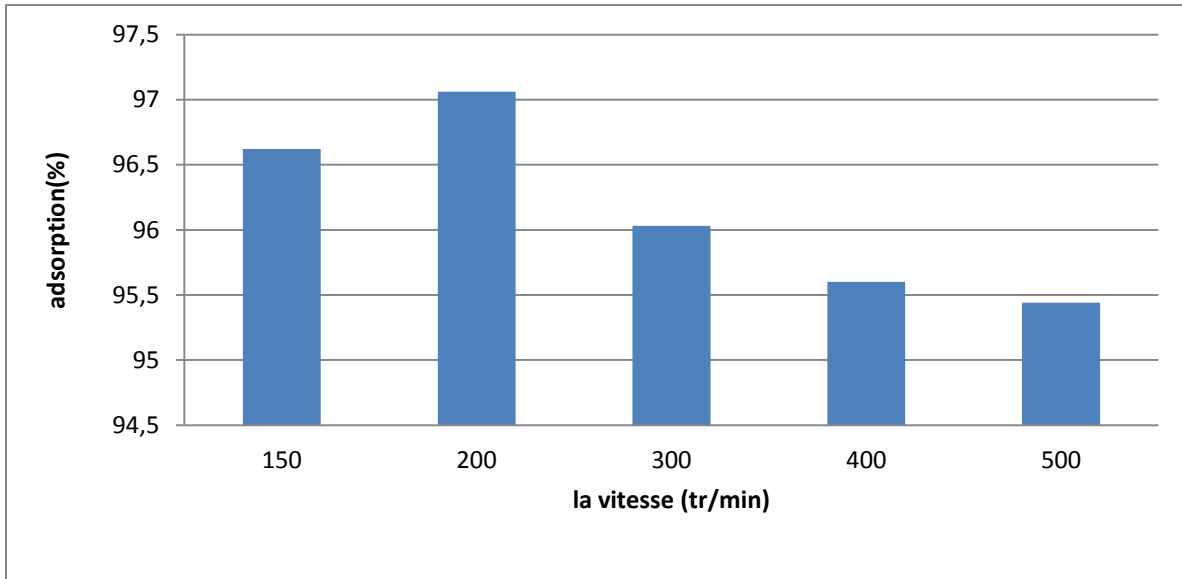
**Figure V.25: Effet de la température sur l'adsorption du BM et du VM**

*L'augmentation d'adsorption dans l'intervalle de température 25 – 60°C, signifie que le processus d'adsorption des adsorbats sur la zéolithe est endothermique.*

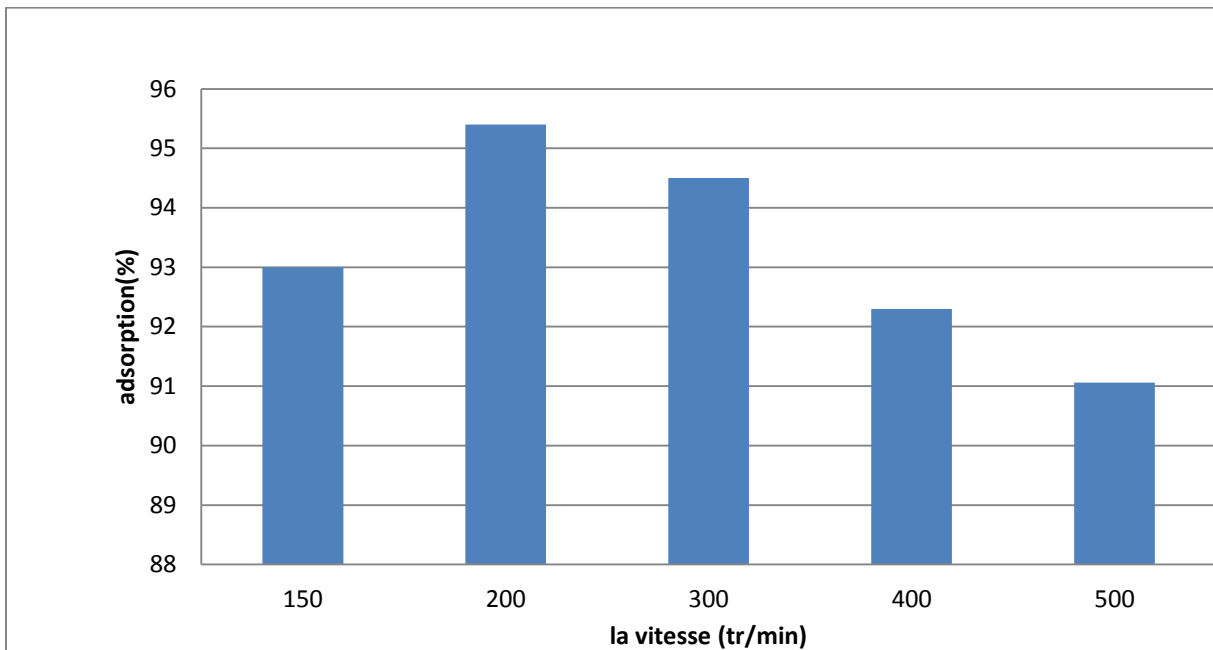
*L'augmentation de la température conduit à une élévation de la mobilité des colorants en solution (chute de la viscosité) ce qui favorise sa diffusion dans le solide adsorbant et l'augmentation des interactions chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant [48].*

#### **V.3.4.Effets de la vitesse d'agitation :**

*La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus d'adsorption. L'agitation a pour rôle d'homogénéiser la suspension et d'accélérer la diffusion des particules de la solution vers la phase solide. Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale pour les deux colorants, puisque c'est un paramètre lié directement à la consommation énergétique (prix de revient de l'expérience), et qui agit sur le taux d'élimination, nous avons testé Cinq vitesses de rotation. Les résultats sont représentés sur les figures suivantes :*



**Figure V.16: Effet de la vitesse d'agitation sur le taux d'élimination du VM**  
( $S/L=1g/l$ ;  $pH$  de solution= $4,25$ ;  $T =23\pm 2^{\circ}C$ ).



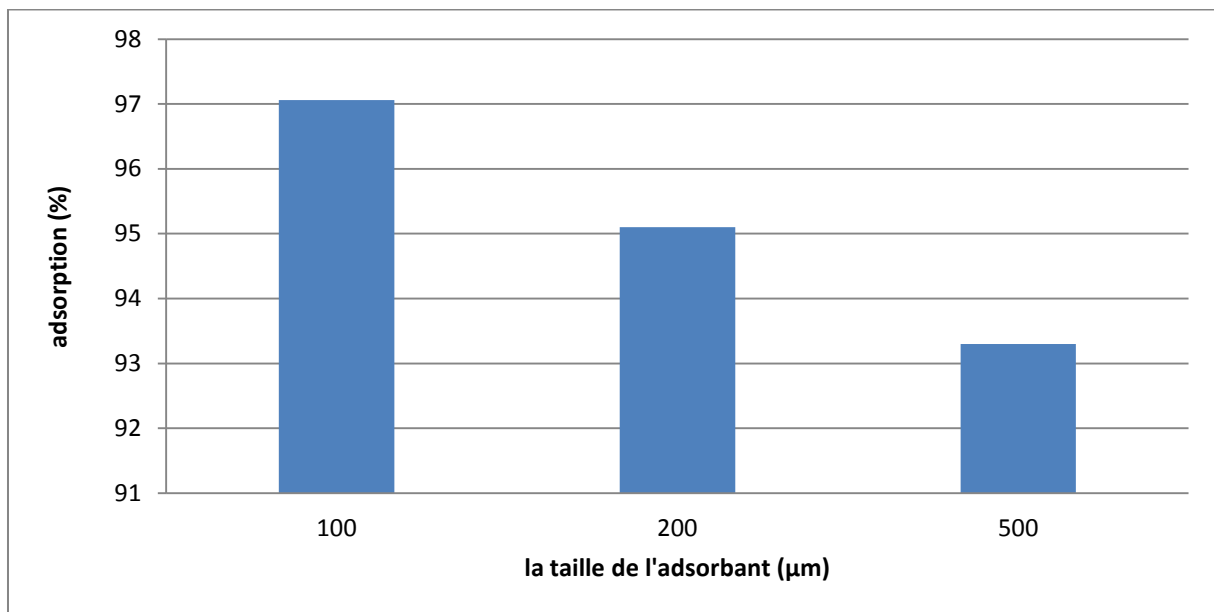
**Figure V.17: Effet de la vitesse d'agitation sur le taux d'élimination du BM**  
( $S/l=1g/l$  ;  $pH$  de solution= $6.5$ ;  $T =23\pm 2^{\circ}C$ ).

Nous observons que la plus grande capacité d'adsorption des adsorbats à l'équilibre est obtenue avec une vitesse d'agitation de 200 tr/min, qui assure une bonne diffusion de deux colorants vers la zéolithe.

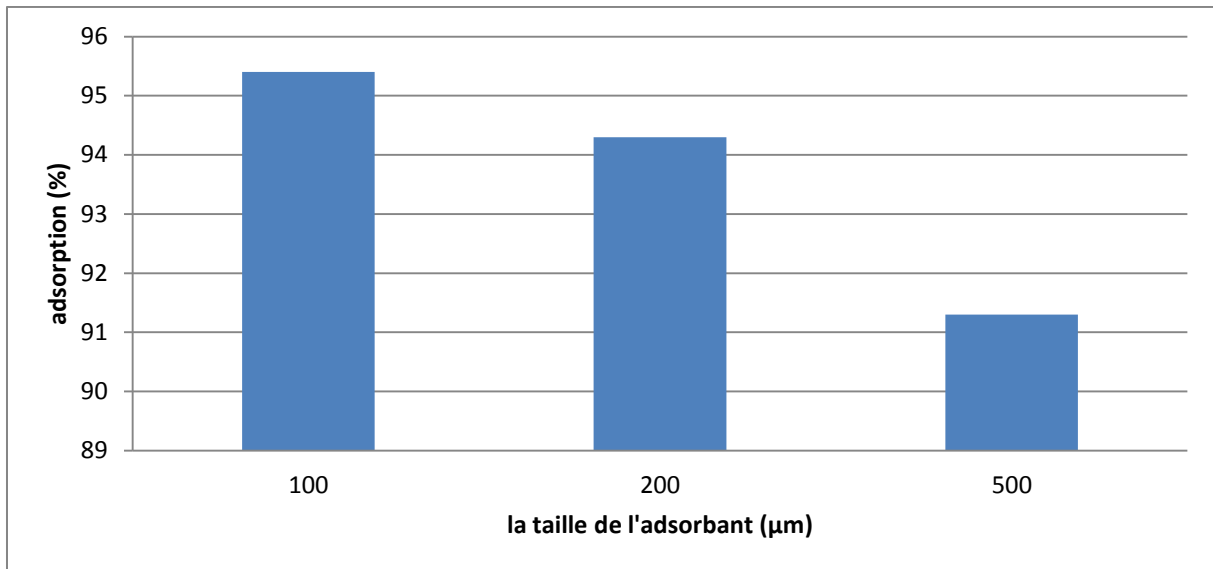
Dans le cas des vitesses d'agitation élevées (300 tr/min ,400 tr/min et 500 tr/min), nous remarquons une diminution très significative de la capacité d'adsorption des adsorbats. Alors que, pour une faible vitesse nous constatons une diminution de la capacité d'adsorption des adsorbats.

### **V.3.5.Effet de la taille des particules de l'adsorbant :**

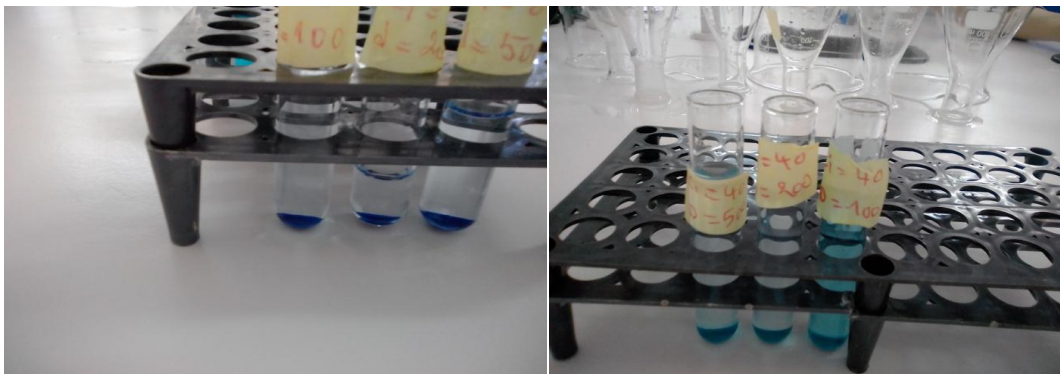
L'étude de l'influence de la granulométrie a été étudiée en utilisant trois granulométries différentes.



**Figure V.13 : Effet de la taille des particules de l'adsorbant sur le taux d'élimination du VM ( $S/L=1 \text{ g/l}$  ;  $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=4,25$ )**



**Figure V.14: Effet de la taille des particules de l'adsorbant sur le taux d'élimination du BM (S/L=1 g/l ; T =23±2°C, pH=6.5)**



**Figure V.15 : Effet de la taille des particules de la Zéolithe sur l'adsorption du BM et du VM**

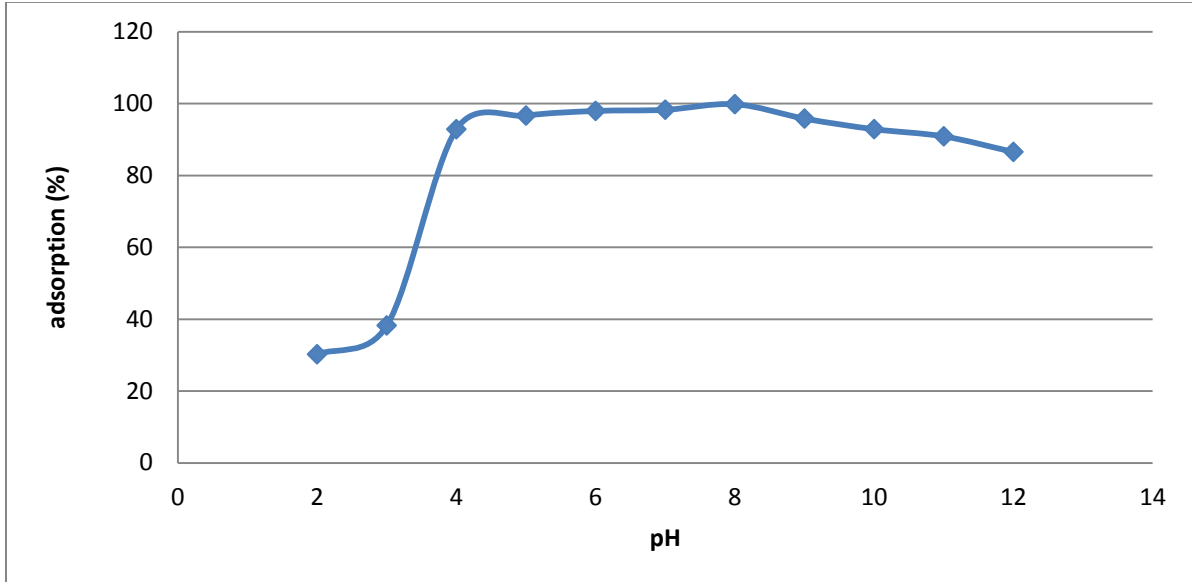
On remarque d'après les figures que la quantité adsorbée pour les deux colorants diminue avec l'augmentation du diamètre des particules de l'adsorbant pour la zéolithe, elle est meilleure pour un diamètre de 100µm. plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente et plus l'adsorption augmente [49], l'adsorption est un phénomène de surface, donc une taille plus petite de particules d'adsorbant offre une surface relativement plus grande et plus accessible et donc une adsorption plus importante à l'équilibre [50].



**V.3.6.Effet du pH initial de la solution :**

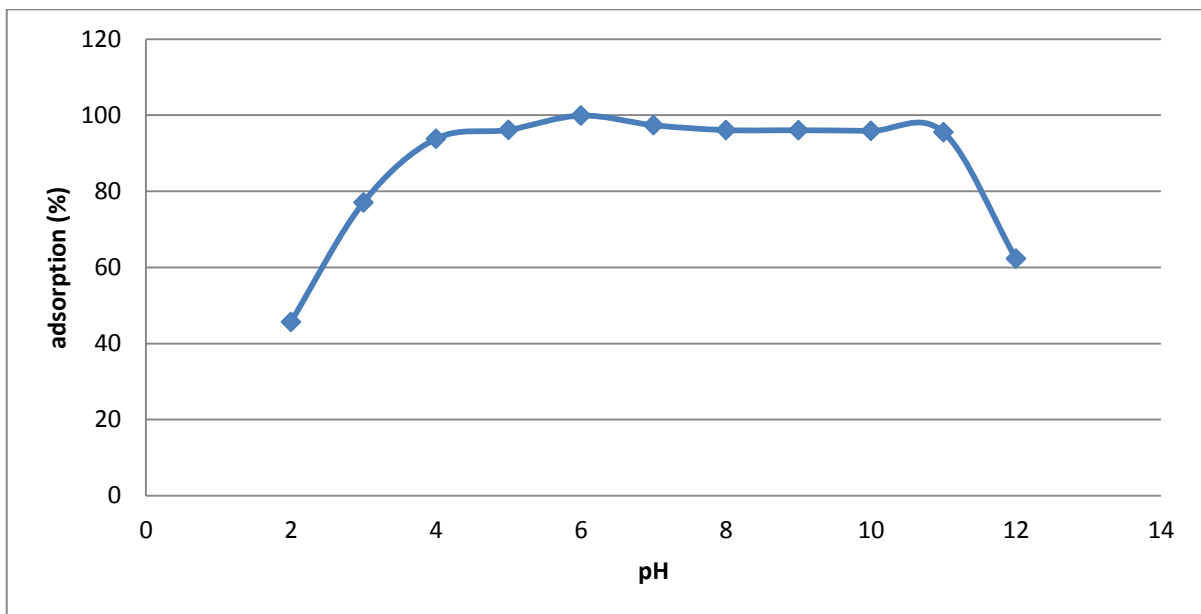
Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus car il peut modifier la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat, et le degré de dissociation des groupements fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [51].

L'influence du pH sur l'adsorption du VM et BM est présentée sur les figures ci-dessous :



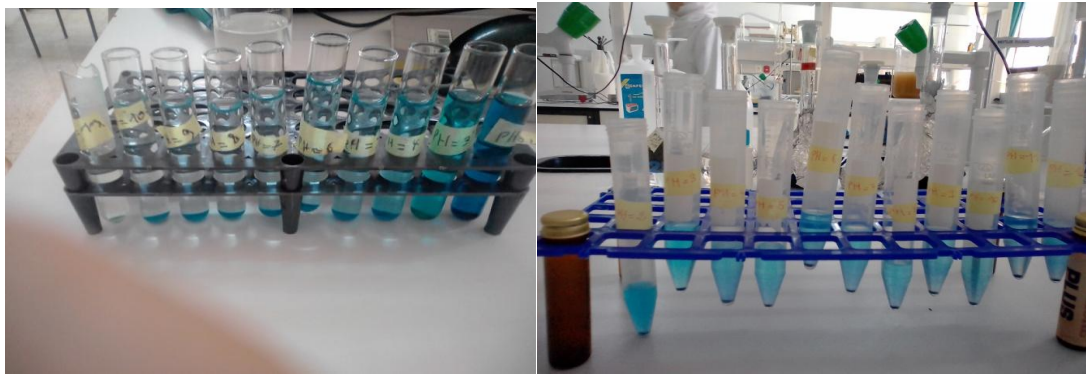
**Figure V.20 : Effet du pH sur le taux d'élimination du VM**

*(S/L=1 g/L; T =23±2°C).*



**Figure V.21 : Effet du pH sur le taux d'élimination du BM**

*(S/L=1 g/l; T =23±2°C).*

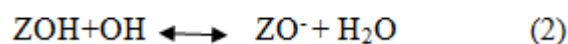
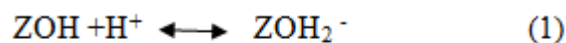


**Figure V.22 : Effet du  $pH$  initial de la solution sur l'adsorption du BM et du VM**

Les résultats obtenus montrent que le milieu basique est plus tôt favorable à l'adsorption de VM et BM sur le matériau étudié que le milieu acide. Cela peut être dû au fait que l'ajout des protons  $H^+$ , entraîne la neutralisation de la charge négative du matériau, ce qui défavorise l'adsorption des colorants cationiques en milieu très acide et inversement la favorise en milieu basique [52].

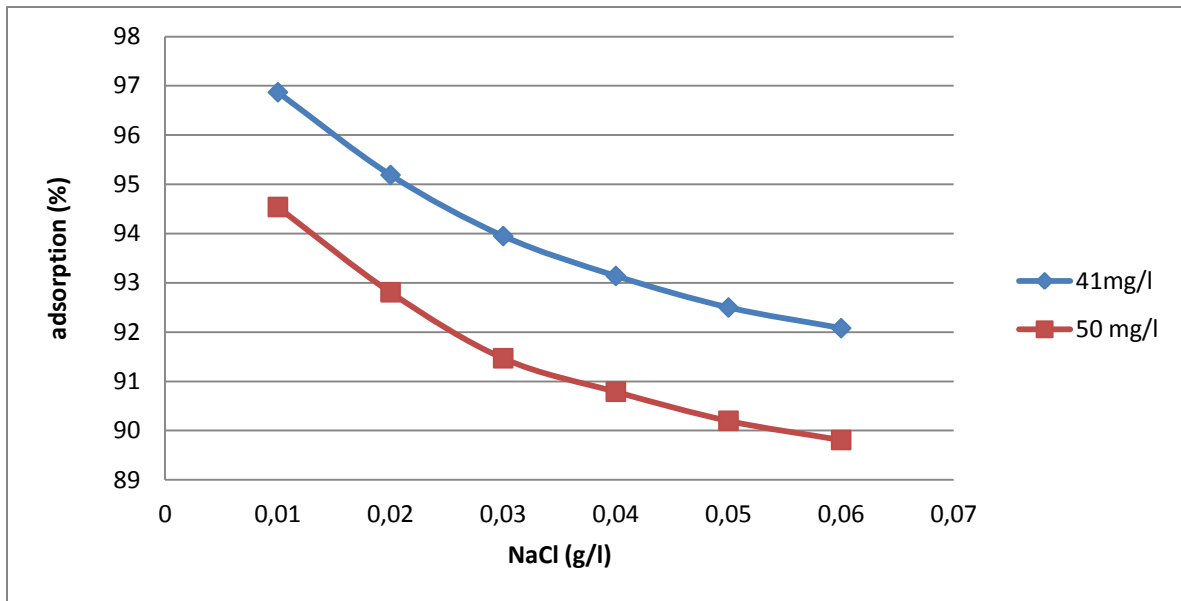
On peut expliquer ces évolutions comme suit :

- **A  $pH$  faible** : la Zéolithe se caractérise par une capacité d'échange anionique : L'ajout des cations  $H^+$  crée une charge positive, les anions en solution seront donc plus attirés vers cette surface, ce qui défavorise l'adsorption du BM et du VM.
- **A  $pH$  élevé**, une capacité d'échange cationique se développe : les  $OH^-$  se lient davantage et une charge négative se développe, donc les cations en solution seront à leur tour attirés par la surface selon le schéma suivant



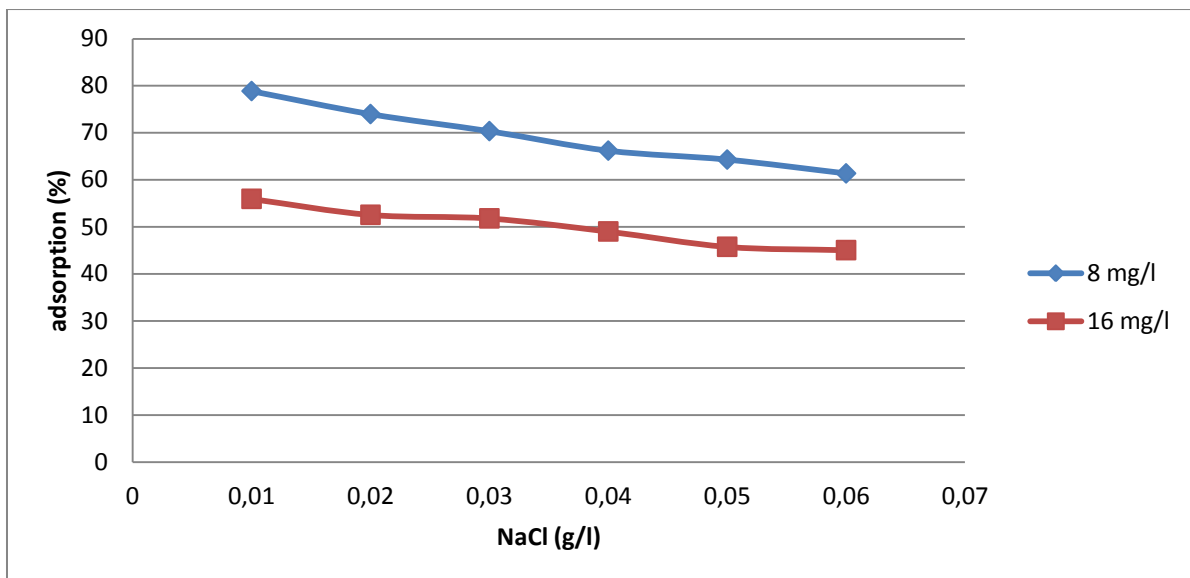
### V.3.7. L'effet de la force ionique :

Les eaux industrielles et naturelles contiennent beaucoup de sels compétiteurs, qui ont un effet sur l'adsorption. Il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique sur l'adsorption. Dans cette étude on a pris le Na Cl comme modèle pour étudier son influence sur l'adsorption de VM et BM .les résultats sont présentées dans les figures ci-après



*Figure V.18 : Effet de la force ionique sur le taux d'élimination du VM*

*(S/L=1g/l; pH =4.25; T =23±2°C)*

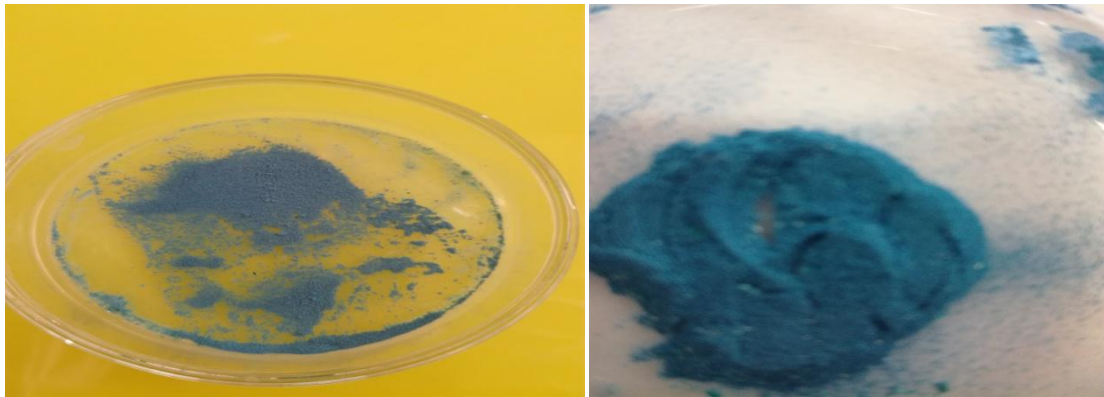


*Figure V.19 : Effet de la force ionique sur le taux d'élimination du BM*

*(S/L=1g/l; pH =6.5; T =23±2°C)*

*D'après les figures on remarque qu'il y a une diminution de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration du sel Na Cl.*

*La présence de sel en solution entraîne une compétition entre les colorants et les ions sur les sites actifs d'adsorbant [53].*



**Figure V.26 : la zéolithe après adsorption de VM et BM respectivement**

#### **V.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption :**

*Il est très important de prédire la vitesse au quel le polluant est éliminé. Pour quantifier les changements de l'adsorption avec le temps et également pour évaluer les paramètres de la cinétique, deux modèles ont été appliqués : Modèle de pseudo-premier-ordre, modèle de pseudo-second-ordre. L'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théorique aux résultats expérimentaux ont été déterminés, en se basant sur les coefficients de corrélation  $R^2$  (plus il est proche de 1 plus le modèle est convenable).*

##### **V.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre :**

*Ce système peut être décrit par la relation :*

$$dQ_t / dt = K_1(Q_e - Q_t)$$

*$Q_e$  : quantité du BM ou du VM adsorbée à l'équilibre en (mg/g).*

*$Q_t$  : quantité adsorbée du BM ou du VM à l'instant  $t$  en (mg /g)*

*$K_1$  : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du BM ou du VM sur les zéolithes en ( $\text{min}^{-1}$ )*

*$t$ : temps de contact en (min).*

L'intégration avec les conditions initiales  $qt = 0$  à  $t = 0$  permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren :

$$(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

Le tracé de la courbe :  $\ln (Q_e - Q_t)$  en fonction de  $t$  permet de déterminer la constante  $k_1$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$

Les résultats obtenus pour VM et BM sont représentés sur les figures ci-dessous et les constantes obtenues à partir des différents modèles sont rassemblés dans le Tableau V.2

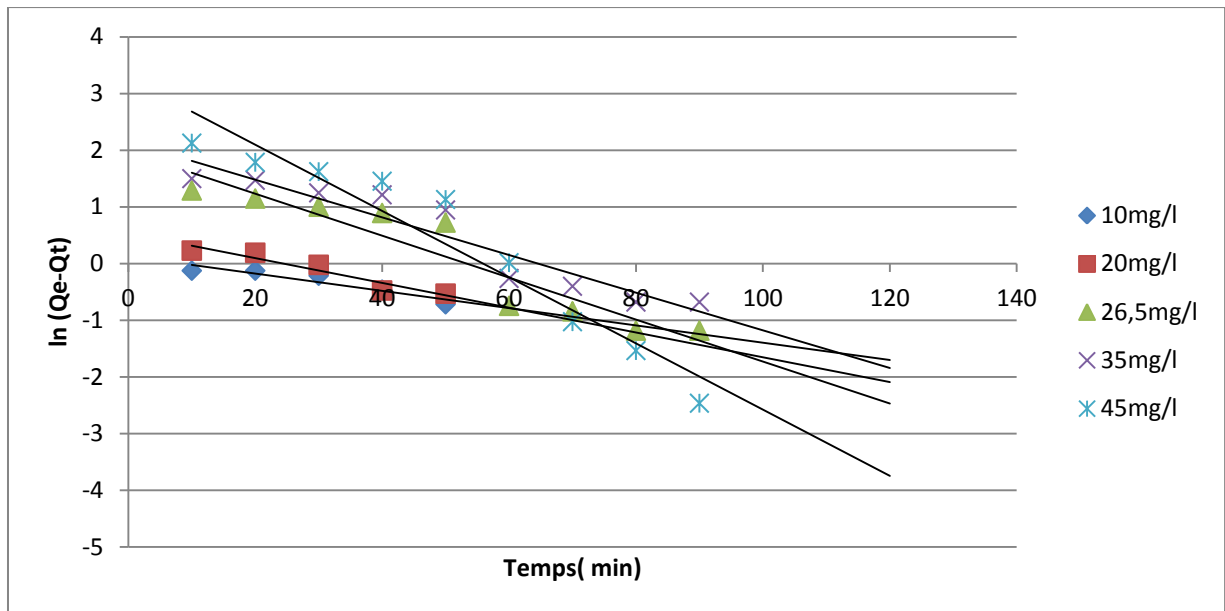


Figure V.27 : Modèle pseudo 1<sup>er</sup> ordre pour le VM

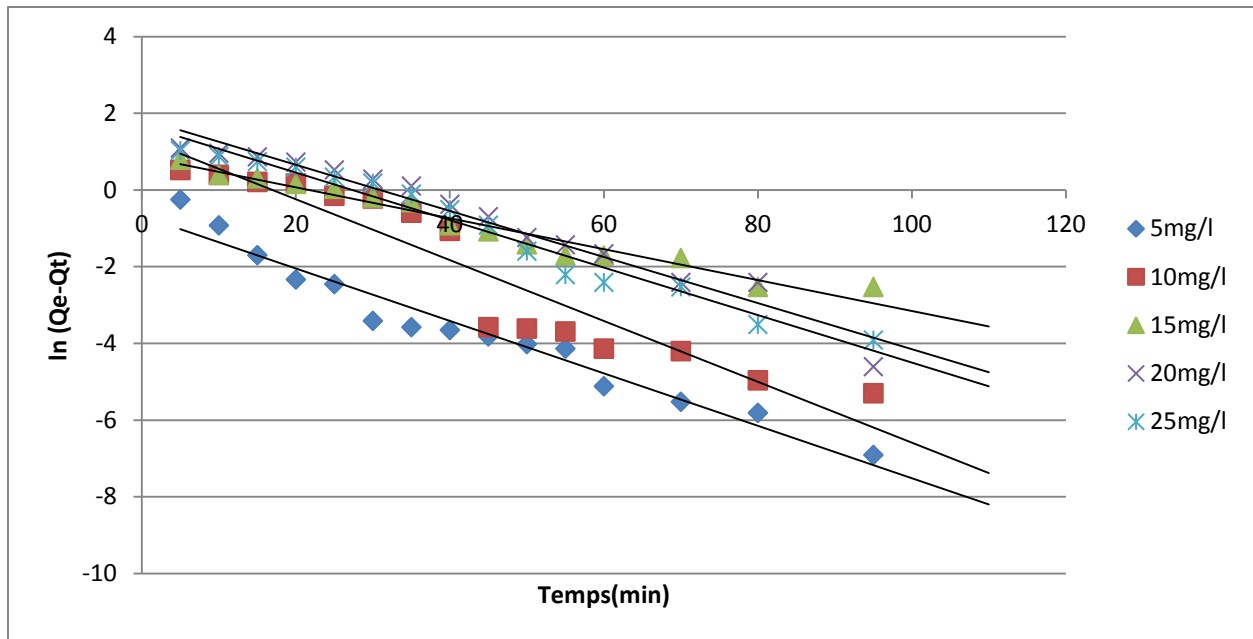


Figure V.28 : Modèle pseudo 1<sup>er</sup> ordre pour le BM

Les paramètres de ce modèle pour les différents systèmes étudiés ont été rassemblés dans le tableau ci-après.

Tableaux V.2: Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo- premier ordre et celles déterminées expérimentalement pour le VM et le BM sur la Zéolithe

Le colorant	Ce (mg/l)	Qe exp (mg/ g)	Qe calculée (mg/g)	Ecart Relatif (%)	K <sub>t</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
VM	10	9,478	1,134	88,03	0,0152	0,8733
	20	19,564	1,702	91,29	0,0219	0,9139
	26,5	25,771	7,180	72,13	0,037	0,8903
	35	34,42	8,520	75,24	0,0332	0,8976
	45	42,9	26,161	39,01	0,0584	0,9253
BM	5	4,818	1,978	58,93	0,0683	0,9565
	10	7,985	3,836	51,95	0,0793	0,8951
	15	8,68	2,398	72,36	0,0403	0,9598
	20	10,49	6,438	38,62	0,0601	0,9601
	25	10,7	5,423	49,31	0,0619	0,9695

**V.4.2. Modèle de pseudo-second ordre :**

Le modèle de pseudo-second ordre (PSO) est donné par l'expression

$$dQ_t / dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2$$

Où

$k_2$ : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du VM et BM

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  pour le temps et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre :

$$t / Q_t = [(1 / K_2 Q_e) + (1/Q_e^2)] \cdot t$$

$K_2 Q_e$  est la vitesse initiale d'adsorption en (mg/g min).

On trace la courbe  $t/Q_t$  en fonction de  $t$  on obtient une droite qui détermine la constante  $K_2$

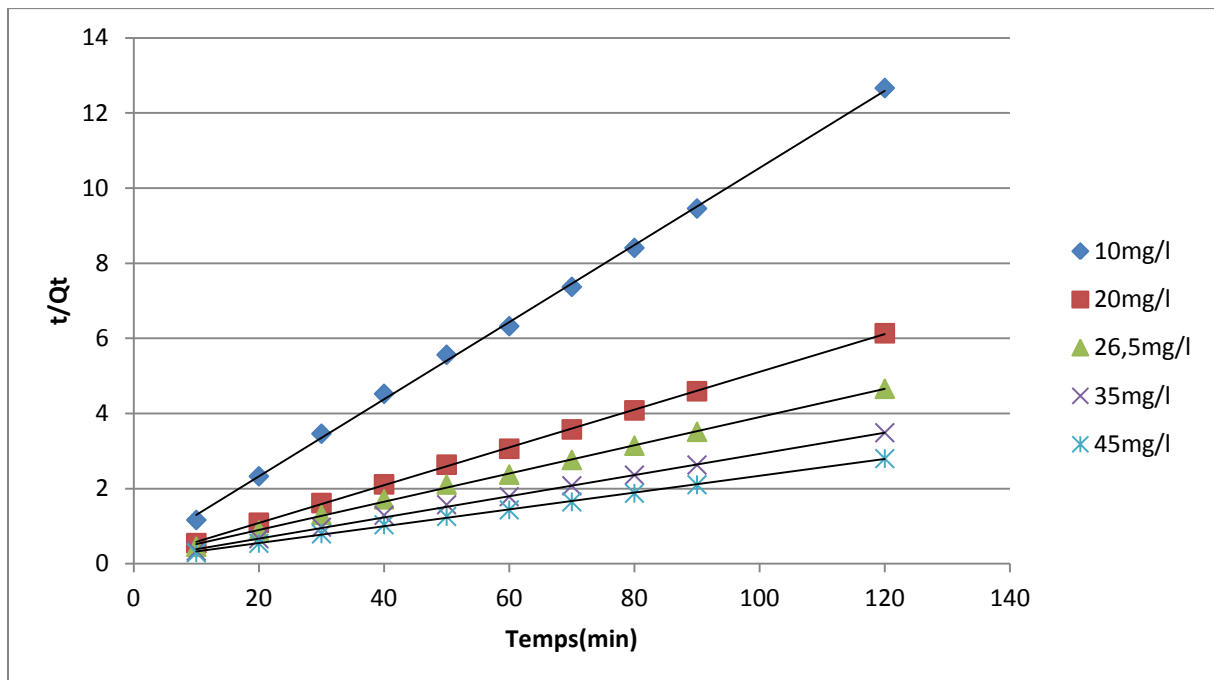
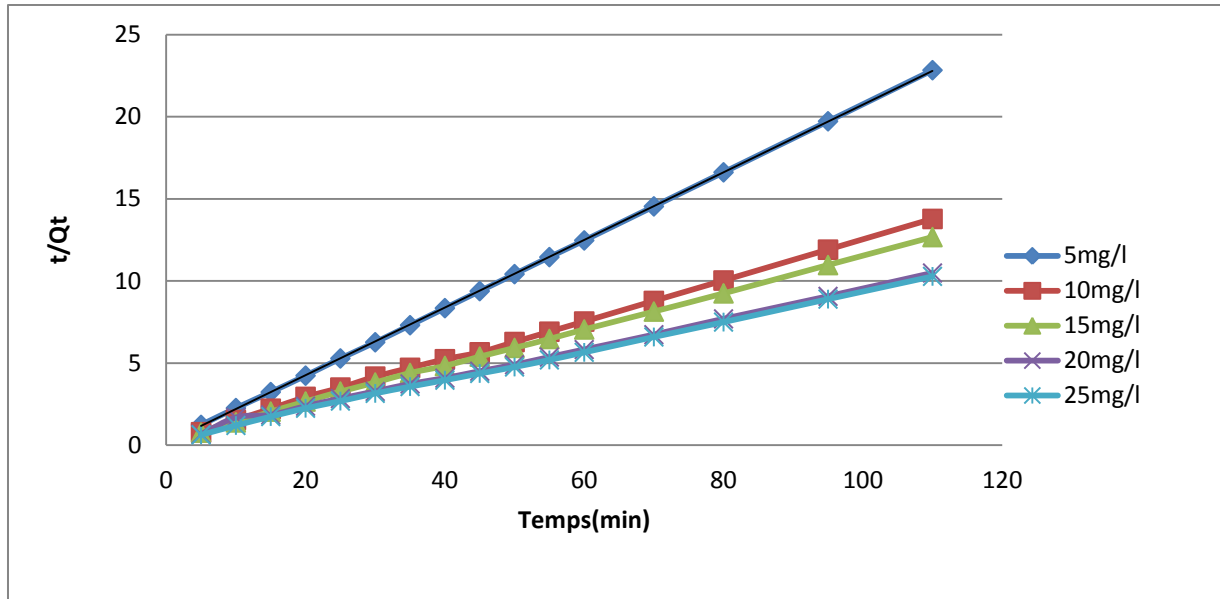


Figure V.29: Modèle pseudo 2<sup>ème</sup> ordre pour le VM



**Figure V.30: Modèle pseudo 2<sup>ème</sup> ordre pour le BM**

Les paramètres de ce modèle pour les différents systèmes étudiés ont été rassemblés dans le Tableau ci-après :

**Tableau V.3 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo 2<sup>ème</sup> ordre et celles déterminées expérimentalement pour le VM et le BM**

Le colorant	Ce (mg/l)	Qe exp (mg/ g)	Qe calculée (mg/g)	Ecart Relatif (%)	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
VM	10	9,478	9,746	2,755	0,0379	0,999
	20	19,564	19,880	1,593	0,0328	0,999
	26,5	25,771	26,595	3,101	0,0096	0,998
	35	34,42	35,460	2,935	0,0073	0,998
	45	42,9	44,642	3,903	0,0049	0,998
BM	5	4,818	4,856	0,79	0,3043	1
	10	7,985	8,264	3,49	0,0402	0,999
	15	8,68	8,952	3,13	0,0339	0,999
	20	10,49	11,135	6,14	0,0158	0,998
	25	10,7	11,148	4,18	0,0229	0,999



*Les coefficients de corrélation obtenus pour le modèle de pseudo-second ordre pour les deux colorants ( $R^2 > 0,98$ ) sont supérieurs à ceux obtenus avec le modèle de pseudo-premier ordre. En outre, les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales des capacités d'adsorption à l'équilibre et celles calculées par le modèle du pseudo-second ordre sont faibles ( $< 7\%$ ) tandis que pour le modèle pseudo-premier ordre ces écarts peuvent atteindre les 91 %.*

*On peut en déduire donc que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants.*

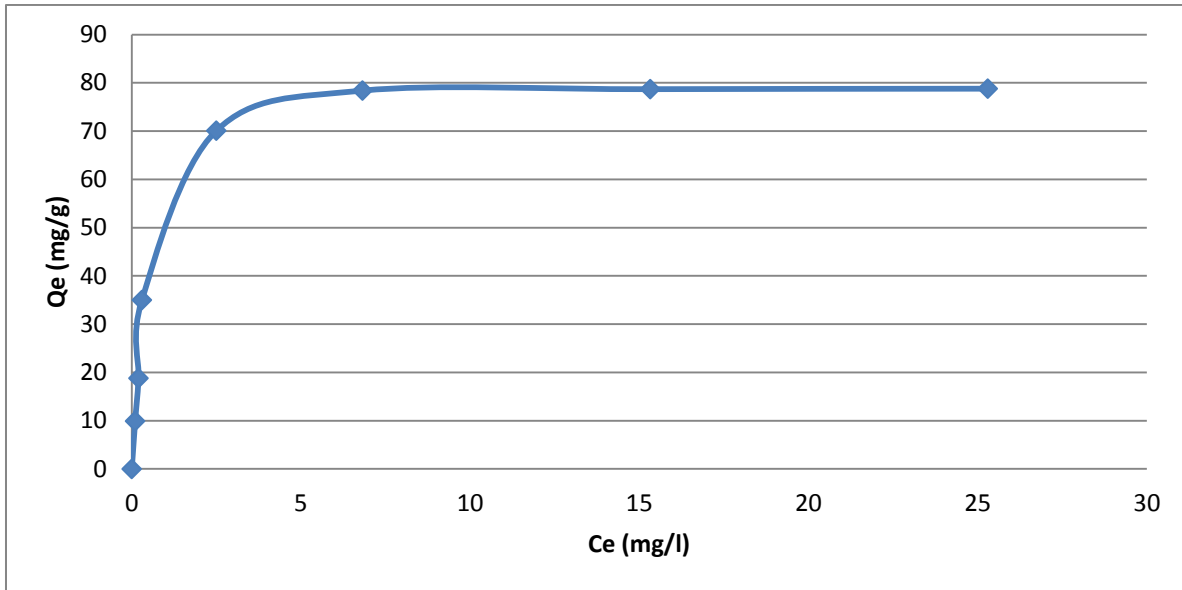
*L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de la vitesse de pseudo-second-ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption du BM et du VM [54]. Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont plus proches à des quantités adsorbées expérimentalement. Les vitesses d'adsorption ( $k_2$ ) diminuent lorsque la concentration de colorant augmente ceci revient à l'augmentation de la compétition sur les sites d'adsorption par contre la compétition diminue sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles concentrations [55].*

#### **V.5.Isotherme d'adsorption :**

*Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [56]. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption [57] L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).*

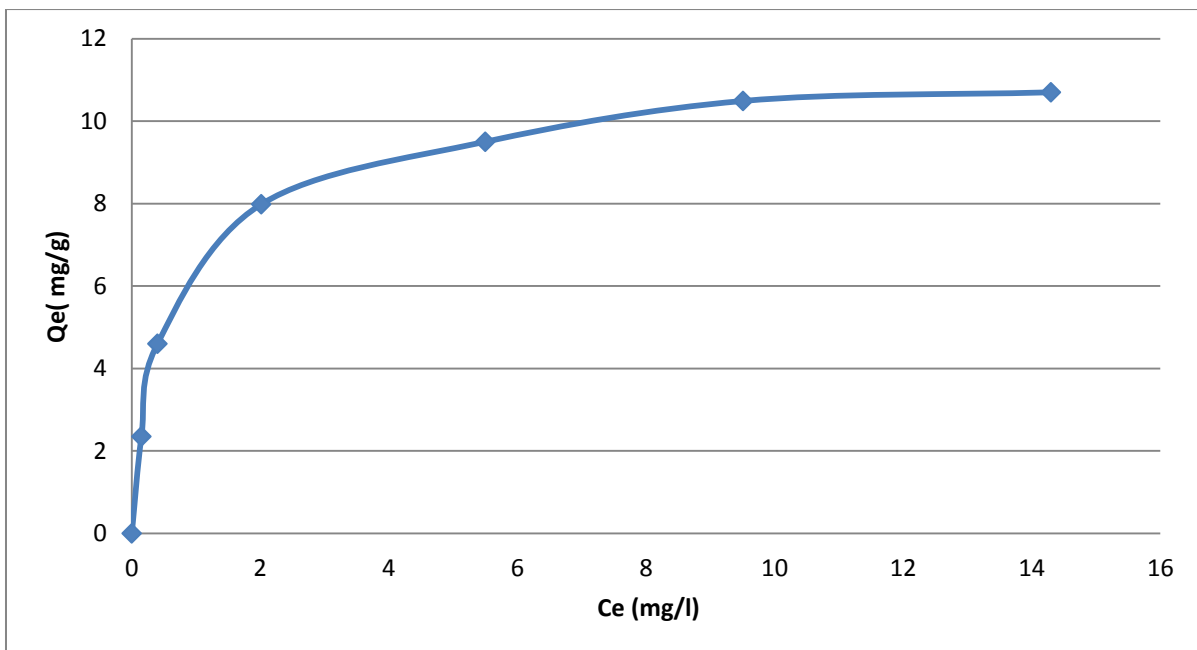
*L'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  (mg/l).*

*Les résultats des isothermes d'adsorption du VM et du BM sont présentés sur les figures suivantes :*



*Figure V.31: Isotherme d'adsorption du VM sur la zéolithe*

*(S/L=0,25g/l; T =23±2°C ; pH=4,25)*



*Figure V.32: Isotherme d'adsorption du BM sur la zéolithe*

*(S/L=1g/l; T =23±2°C ; pH=6,5)*

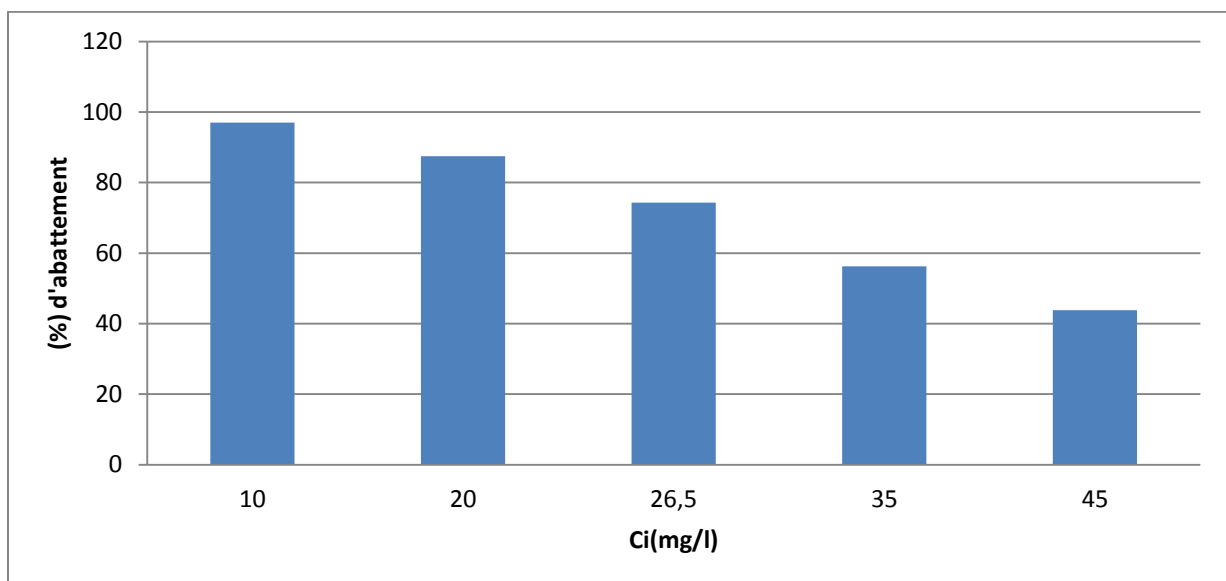
*Selon la classification des isothermes d'adsorption de GILES, les isothermes sont respectivement du Type H et du type L pour le VM et le BM.*

Pour le type H il indique qu'il y a des interactions fortes et localisées entre l'adsorbat et adsorbant et représentent un cas extrême de la classe L, où la pente à l'origine est très élevée .c'est à dire le vert de malachite possède une grande affinité pour la zéolithe. On constate également la formation d'un palier ce qui voudrais dire que le nombre de sites d'adsorption est limité.

Pour le type L isotherme de Langmuir (caractéristiques d'une adsorption en monocouche), avec une saturation progressive sur la zéolithe.

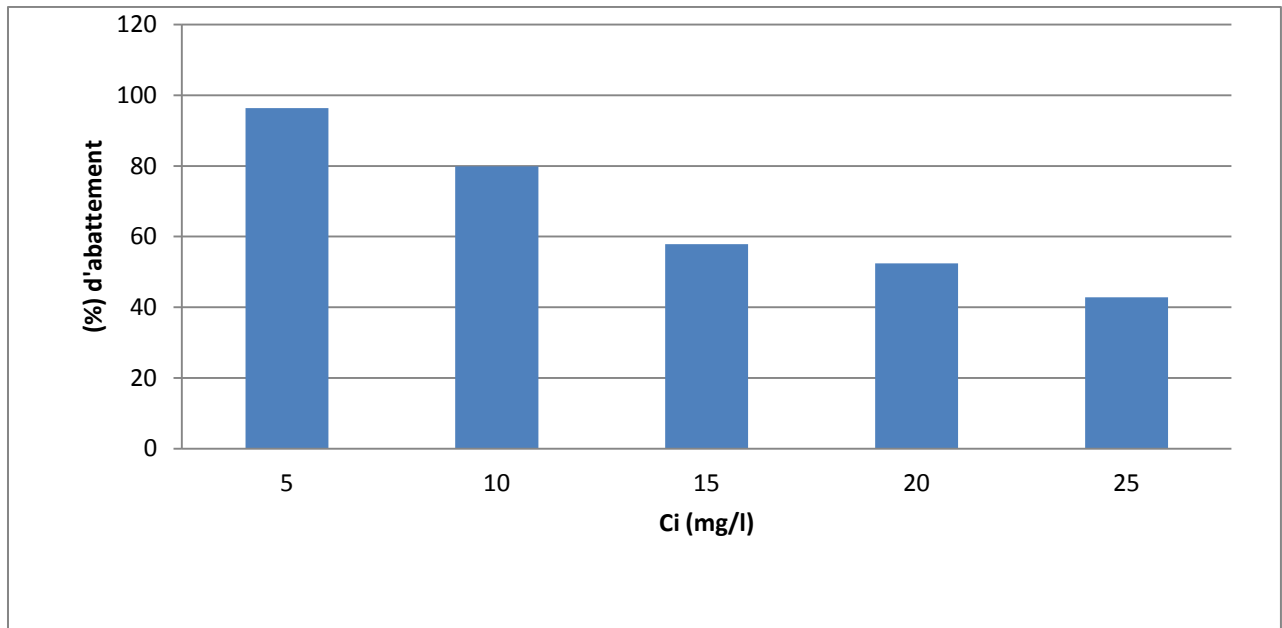
Les capacités maximales d'adsorption ( $q_m$  exp) de zeolithe ont été calculées à partir du dernier point du plateau. Le taux d'abattement du polluant,  $tat$  (%), a été également calculé

$$Ta_t = \frac{\text{la concentration initiale} - \text{la concentration finale}}{\text{la concentration initiale}} \cdot 100$$



**Figure V.33: Effet de la concentration initiale du VM sur le taux d'élimination**

*(S/L=1g/l ; T=23 ±2°C ; pH=4,25)*



**Figure V.34: Effet de la concentration initiale du BM sur le taux d'élimination**

*(S/L=1g/l ; T=23 ±2°C ; pH=6,5)*

Ces résultats montrent que la zéolithe présente une capacité d'adsorption de l'ordre de 78,8mg/g avec un taux d'abattement de 97% pour VM et 10,7 mg/g avec un taux d'abattement de 96,36 % pour BM.

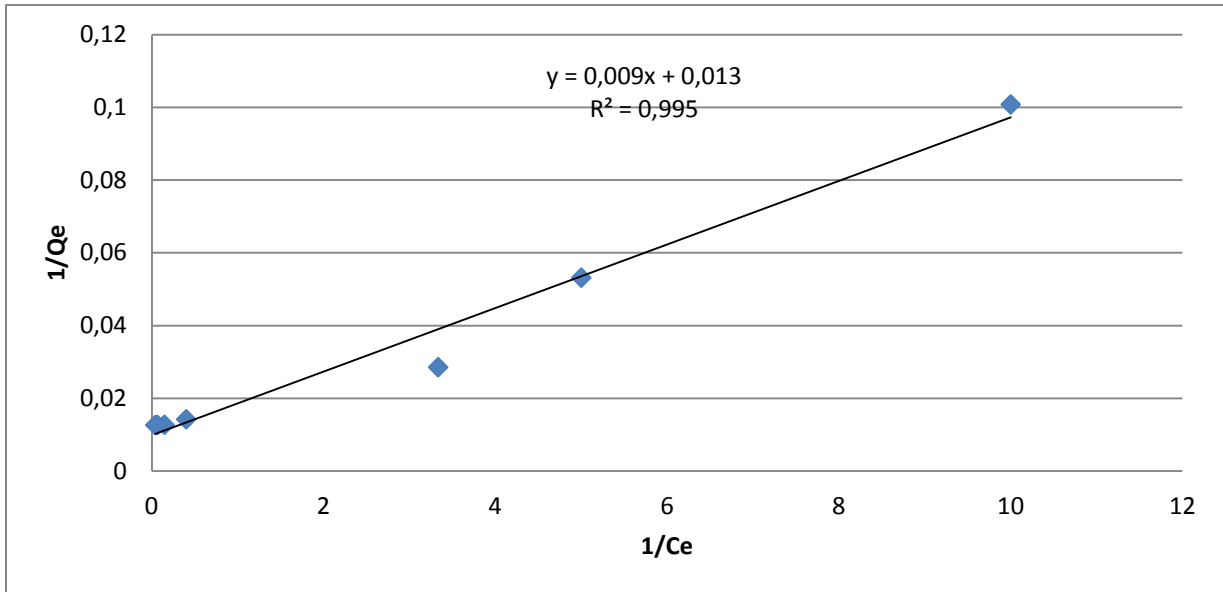
### **V.5.1.La modélisation des isothermes d'adsorption :**

Dans le but de modéliser l'isotherme de l'adsorption des colorants sur la zéolithe nous avons exploité les modèles classiques de Langmuir 1 et 2 et Freundlich.

#### **V.5.1.1.Modèle de Langmuir1 :**

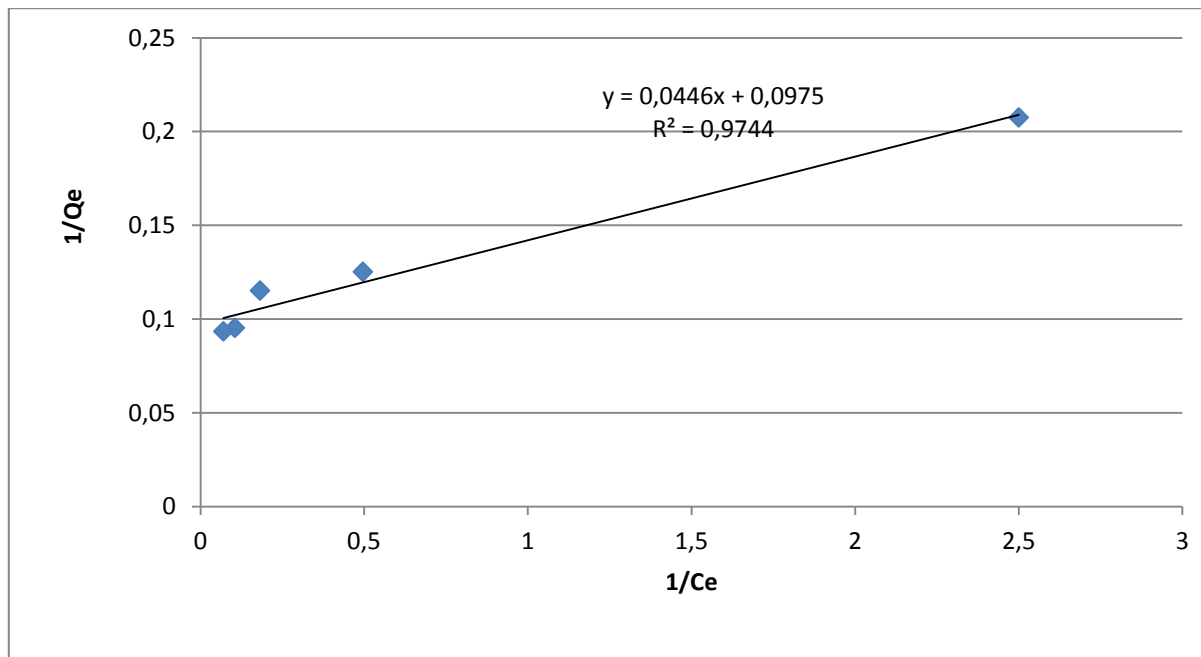
Les figures suivantes, présentent la droite de forme de la régression linéaire de Langmuir 1 en utilisant la zéolithe pour VM et BM respectivement et que déterminée expérimentalement sous l'équation :

$$1/Q_e = 1/b.Q_m.1/c_e + 1/Q_m$$



**Figure V.35 : Application du modèle de Langmuir 01 à l'adsorption du VM**

**( $S/L = 0,25\text{g/l}$  ;  $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 4,25$ )**



**Figure V.36 : Application du modèle de Langmuir 01 à l'adsorption du BM**

**( $S/L = 1\text{g/l}$  ;  $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 6,5$ )**

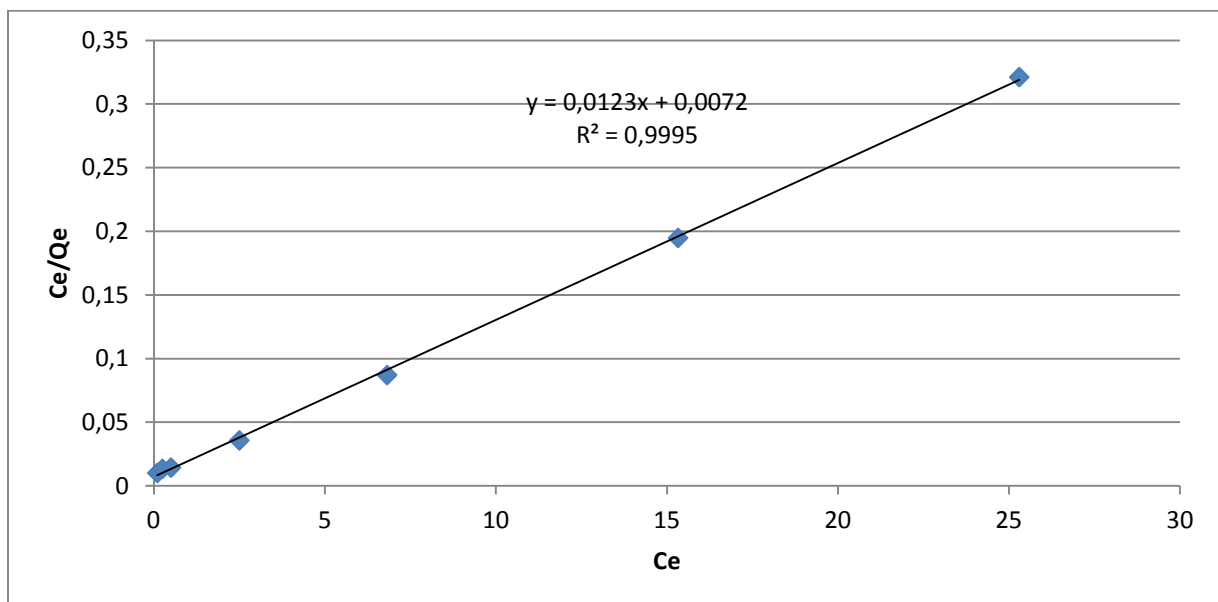
**Tableaux V.4 : Résultats de la modélisation d'isotherme d'adsorption du VM et du BM par le modèle de Langmuir 01**

Langmuir 01					
Le colorant	Qm exp (mg g <sup>-1</sup> )	QmL (mg g <sup>-1</sup> )	Écart relatif (%)	b (L/mg)	R <sup>2</sup>
VM	78,8	76.01	3.68	1,47	0,995
BM	10,7	9,69	9,35	5,36	0,947

#### V.5.1.2. Modèle de Langmuir 2 :

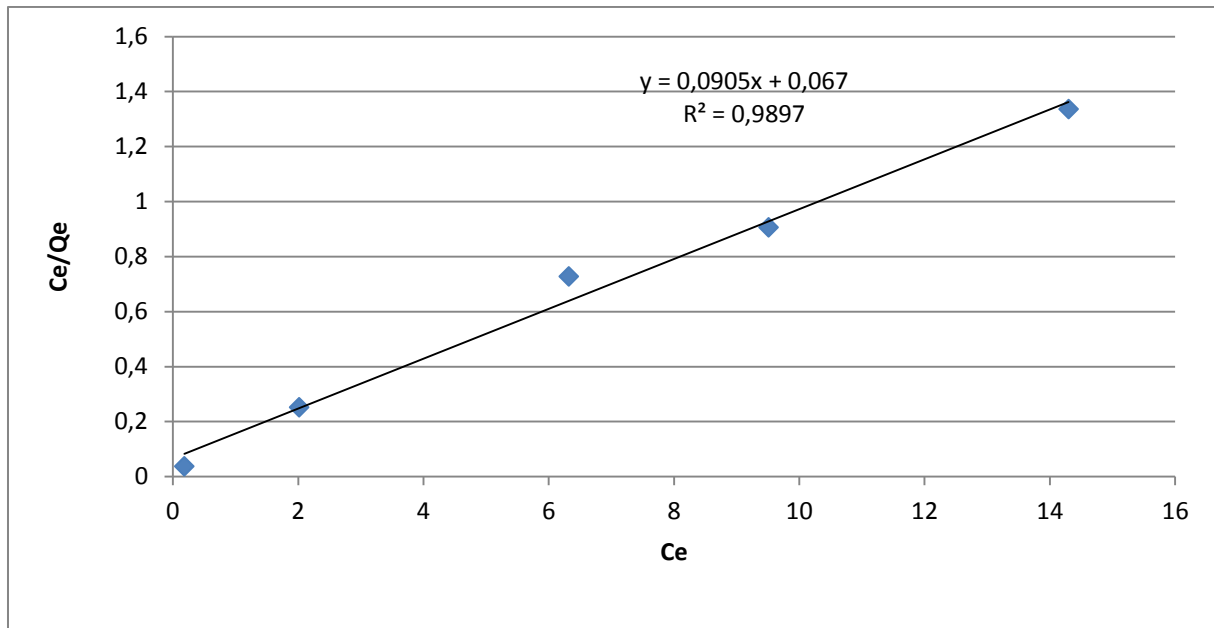
Les figures suivantes, présentent la droite de forme de la régression linéaire de Langmuir 2 en utilisant la zéolithe pour VM et BM respectivement et  $Q_e$  déterminé expérimentalement ;  
Sous équation :

$$C_e/Q_e = 1 / K_L Q_m + C_e / Q_m$$



**Figure V.37 : Application du modèle de Langmuir 02 à l'adsorption de VM**

(S/L= 0,25g/l ; T=23 ±2°C ; pH=4,25)



**Figure V.38 : Application du modèle de Langmuir 02 à l'adsorption de BM**

*(S/L= 1g/l ; T=23 ±2°C ; pH=6,5)*

**Tableaux V.5 : Résultats de la modélisation d'isotherme d'adsorption de VM et de BM par le modèle de Langmuir 02**

Langmuir 02					
Le colorant	Qm exp (mg g <sup>-1</sup> )	QmL (mg g <sup>-1</sup> )	Écart relatif (%)	Kl (L/mg)	R <sup>2</sup>
VM	78,8	81,30	3,17	1,70	0,999
BM	10,7	11,04	3,15	1,35	0,989

La modélisation des isothermes d'adsorption des deux colorants sur la Zéolithe par les deux formes de Langmuir à conduit à la des coefficients de régression (R<sup>2</sup>) et des écarts relatifs différents.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la forme 2 (Langmuir 02) pour les deux colorants (VM et BM). Les valeurs de R<sup>2</sup> sont respectivement 0.999 et 0.989 pour le vert

malachite et le bleu de méthylène avec des valeurs d'écart acceptables qui sont inférieures à 5%.

La forme de Langmuir-2 est la plus adéquate pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption du VM et du BM.

### **V.5.1.3. Le modèle de Freundlich :**

La formule du modèle de Freundlich est donnée par la relation :

$$Q_e = k_f (C_e)^{1/n}$$

Tel que :

$k_f$  et  $n$  : constante caractéristique

$k_f$  (mg/g) : capacité relative d'adsorption

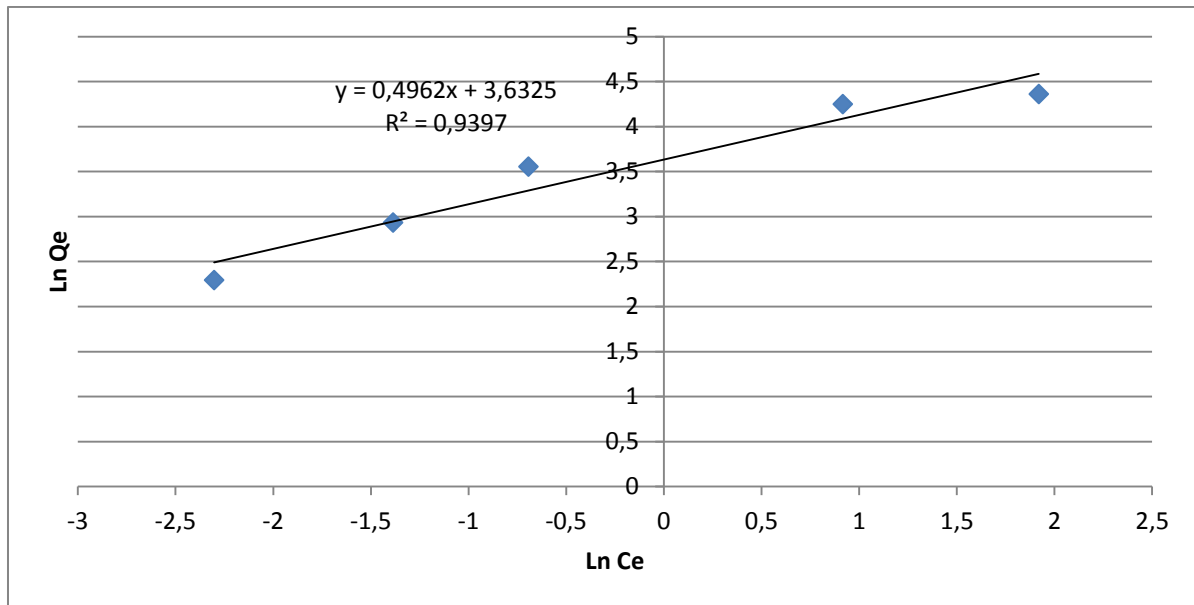
$1/n$  : indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich est :

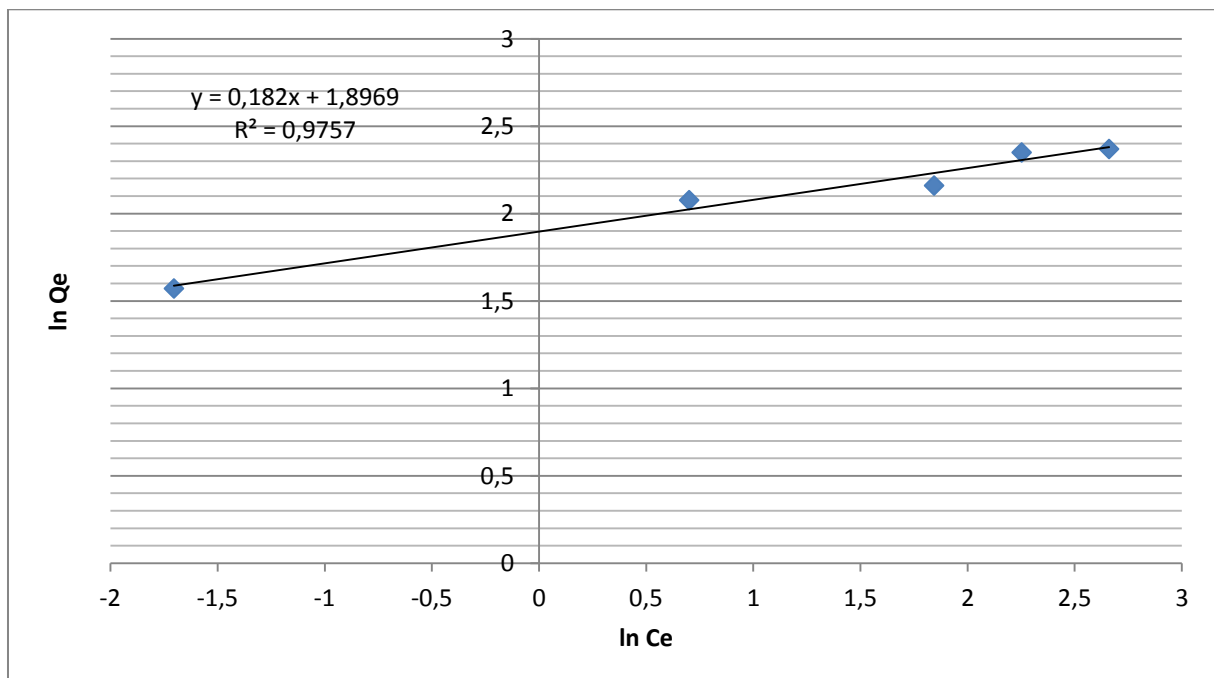
$$\ln Q_e = \ln(k_f) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$$

La figure représente le tracé de  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ . Le tracé permet de déterminer  $k_f$  et  $1/n$  (l'ordonnée à l'origine représente  $\ln(k_f)$  et la pente ( $1/n$ )).





**Figure V.39 : Application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du VM ( $S/L=0,25\text{g/l}$  ;  $T=23\pm 2^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH}=4,25$ ).**



**Figure V.40: Application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du BM ( $S/L=1\text{g/l}$  ;  $T=23\pm 2^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH}=6,5$ ).**

L'application de la forme linéaire de Freundlich cité précédemment à permet de calculer les deux constantes  $K_F$  et  $1/n$  pour les systèmes VM-Zéolithe et BM-Zéolithe.

**Tableau V.6 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du VM et du BM sur la Zéolithe par le modèle de Freundlich**

<i>Freundlich</i>	$kF$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$1/nF$	$R^2$
<b>VM</b>	37,807	0,496	0,9397
<b>BM</b>	6,665	0,182	0,9757

*La modélisation des isothermes d'adsorption des systèmes étudiées par le modèle de Freundlich a permis d'aboutir à des valeurs de coefficient de corrélation importantes.*

*Elle varie de 0,939 pour la modélisation du système VM-Zéolithe à 0,975 pour le système BM-Zéolithe. Cependant, la comparaison de ces résultats avec les valeurs de corrélation des formes de régression linéaire de Langmuir décrivant le mieux les systèmes étudiés permet de déduire que le modèle de Langmuir est plus adéquat pour la modélisation des deux systèmes étudiés.*

*Les valeurs de  $1/n$  trouvées sont toutes inférieures à 1, démontrant qu'il s'agit d'isotherme de type L ou H.*

*A partir de ces résultats, nous déduisons que le modèle le plus représentatif des isothermes d'adsorption du Vert Malachite et du Bleu de Méthylène sur la zéolithe est le modèle de Langmuir qui suppose une adsorption en monocouche sur des sites actifs d'affinités similaire, confirmant ainsi l'allure des isotherme pour les deux colorants.*

# *Conclusion générale*

### Conclusion générale

*Les colorants, plus particulièrement industriels (textiles), sont des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter les espèces animales et végétales y compris l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Il est devenu, alors impératif de réduire voire éliminer ces colorants par des voies de traitement biologique ou physico-chimique. Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption sur des zéolithes de type 4A.*

*La Zéolithe a été préalablement caractérisée au moyen de techniques physico-chimiques afin d'obtenir des informations concernant sa composition et sa structure. Les analyses en diffraction des Rayons X permettent de caractériser la nature de phases minérales cristallisées présentes dans la zéolithe. L'analyse IR a montré que l'adsorbant présent des bandes des vibrations internes aux tétraèdres de la charpente aluminosilicique.*

*L'objectif de ce travail était l'utilisation de cette zéolithe pour l'élimination des colorants (VM et le BM) en phase aqueuses, plusieurs essais d'adsorption ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires (le temps de contact, la concentration initiale du colorant en solution, la masse d'adsorbant, la taille des particules, la vitesse d'agitation, la force ionique, le pH et la température) sur la capacité d'adsorption.*

*Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes :*

- L'adsorption est très rapide à faible concentration, alors que pour des concentrations plus élevés on constate que le temps d'équilibre est assez long pour les deux colorants utilisés.*
- Le taux d'élimination du VM et du BM augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant dans la solution aqueuse.*
- Le taux d'adsorption augmente avec la diminution de la granulométrie.*
- La diminution de taux d'adsorption avec l'augmentation de vitesse d'agitation, la meilleure quantité adsorbée à l'équilibre est obtenue pour une vitesse de 200 tr/min.*

- *L'augmentation de la salinité du milieu entraîne une diminution de l'adsorption du fait que les sels entraînent une compétition entre les colorants et les ions sur les sites actifs.*
- *L'effet de la température du milieu sur les cinétiques de sorption des colorants par les zéolithes montre que l'élévation de la température de la solution entraîne une augmentation de la sorption, ce qui confirme que le processus de sorption du VM et du BM est endothermique.*
- *Le taux d'adsorption diminue avec la diminution du pH de la solution à cause de la compétition exercée par les ions  $H^+$ .*
- *la cinétique d'adsorption pour les deux colorants suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre.*
- *La seule divergence de comportement entre le VM et le BM est observée pour le type d'isotherme qui sont respectivement isotherme L et isotherme H pour le VM et le BM*
- *La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues, concorde bien avec les modèles de Langmuir que de Freundlich pour chacun des colorants étudiés.*

*Les résultats expérimentaux obtenus sont encourageants pour la poursuite de ce présent travail et ouvre certains nombres de perspectives pour une éventuelle amélioration et continuation du travail qui porte sur la nécessité de :*

- *Déterminer les surfaces spécifiques BET et les volumes poreux de la zéolithe.*
- *Evaluer le procédé d'adsorption par une étude thermodynamique*
- *Etudier la sorption d'autres micropolluants ainsi que d'autres polluants organiques tels que les métaux lourds, les phénols et les d'autres types de colorants.*
- *Etudier l'effet de la compétition des deux colorants (VM et BM)*
- *Etudier les différentes interactions entre les paramètres d'adsorption par la méthodologie des plans d'expériences pour avoir certainement de meilleurs résultats.*
- *Valoriser les déchets des tamis moléculaires utilisés dans les industries gazières comme adsorbant des colorants.*

### Référence :

[1]: **Yassine BENTA HAR.** *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse.* L'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis. Thèse de doctorat. 2016.

[2]: **BOUDERGA Meryem.** *ADSORPTION DU VERT MALACHITE PAR DES COMPOSITES « ALGINATE/BENTONITE ».* UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM. Diplôme de master. 2015.

[3]: **BENSID NADIA.** *Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques.* UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA. Thèse de doctorat. 2016.

[4]: **F. SAKR, A. SENNAOUI, M. ELOUARDI, M. TAMIMI, A. ASSABBANE.** *Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus).* Laboratoire de Chimie Physique, Equipe de Photocatalyse et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, Agadir, B. P. 8106 Cité Dakhla, Agadir, MAROC. Article. Received 29 May 2014; Revised 24 September 2014; Accepted 25 September 2014.

[5]: **HAMMAMI SAMIHA.** *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels.* Université Paris-Est Institut Francilien des Sciences Appliquées. Thèse de doctorat. 2008

[6]: **J. MAJAULT,** « *Textiles chimiques, fibres modernes* ». Editions Eyrolles, 161.

[7]: **N. BARKA.** *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir. 2008*

[8]: **ALA ABDESSEMED.** *étude de l'élimination de l'ethyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux.* Université Mentouri- Constantine. MAGISTER en CHIMIE. 2009

[9] : **LEMLIKCHI Wahiba**. *.Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation. Université Mouloud MAMMERI TIZI OUZOU. Thèse de doctorat.2012*

[10] : **GUECHI El-Khamssa**. *Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût. UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA. Thèse de Doctorat. 2013*

[11] : **MADANI Med amine**. *Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). Université Mohamed Khaider – Biskra. 2014*

[12] : **GOUARIR Borhane**. *Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. UNIVERSITE CONSTANTINE 1. Diplôme de magister. 2015*

[13] : **DJEBBAR Mustapha**. *Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluant. Université d'Oran. Thèse de doctorat. 2014*

[14]: **TAYLOR, J.S et JACOB, E.P**. *Water treatment membrane processes. New York : s.n., 1996. pp. 1-9 ; 70.*

[15]: **RAGHAVACHARYA, C**. 32, 1997, *Chem. Eng. World*, pp. 53-54.

[16]: **ECKENFELDER, W.W**. *Chemical oxidation. s.l. : Technomic Publishinf Company Inc, 1992. pp. 1-10.*

[17] : **LARAKEB Manel**. *Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation. 14/6/2015.université Mohamed Khider- Biskra.*

[18]: **S.COLOMBANI-BOSINCO**, "Elimination du chrome hexa valent par adsorption et réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux", Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1997.

[19]: **BENAISSA E**, "Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle", Mémoire de Master, l'Université de Tlemcen, 2012, 15

[20]: **BEKOUCHE Salim**. Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO<sub>2</sub>. Université Mentouri Constantine. 2003. Thèse Magistère.

[21]: **BELLIR Karima**. Caractérisation de la rétention du cuire par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges. Université mentouri-Constantine. 2002. Thèse magistère.

[22]: **MOUAZIZ Soumia**. "Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium –application à l'adsorption du bleu télon", Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 24, (2012).

[23]: **Raoul CALVET**. Le sol propriété et fonction –tome 1 : Constitution, Structure Phénomène aux interfaces, Edition France Agricole, 2003.

[24]: **TRAVIS, C .C . ETNIER, E . L**, A survey of sorption relationships for reactive solutes, *Journal of Environmental Quality*, 10-3-17

[25]: **DJEFFAL Lemya**. Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba, Mémoire de magister, université, d'Annaba, 2008.

[26]: **GUINET Michel et FERNANDO Romoa Robiero**, Les zéolithes un nanomonde au service de la catalyse, France, EDP science, 2006.



[27] : **MUZZI Lydia Armoud**. *Valorisation de résidus d'exploitation des argiles dans des applications industrielles et environnementales, Thèses de doctorat, institut national polytechnique de lorraine, 2007.*

[28] : **BENAI Née HAMAI Fatiha**, *Synthèse des matériaux mesporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithe. Application en catalyse d, oxydation, thèse de doctorat, université de Tlemcen.*

[29] : **JAN BARANOWSKI**. *Structure des zéolithes. Ecole générale d'agriculture institut d'application mathématique et statique. Article. 166-02-766 warszawa pologne.*

[30] : **M. KANNAN\***, **C. G. SARAVANAN**. *BEHAVIOUR OF ZEOLITE 4A IN THE EXTRACTION PROCESS OF THE DIESEL LIKE FUEL OBTAINED FROM WASTE ENGINE OIL. Journal of Engineering Science and Technology Vol. 10, No.12 (2015) 1553 – 1559. © School of Engineering, Taylor's University. Department of Mechanical Engineering, Annamalai University, Annamalai Nagar, Tamil Nadu-608 002, India. 2015.*

[31] : **Aline GRATIEN**. *Spectroscopie ultraviolet- visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques. Université Paris12-Val de Marne. Thèse de doctorat. 2009.*

[32] : **H. EL BOUJAADY 2017**

[33]: **Lopes-Ramon M.V. et al., 1999.**

[34]: **M. AUTA, B.H. HAMEED** .*Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal 237 (2014) 352–361.*

[35] : **S. BOUMCHITA 1\***, **A. AHRICHIL2**, **Y. BENJELLOUNI**, **S. LAIRINI1**, **V. NENOV3**, **F. ZERROUQ1**. *Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse*

*par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre [Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato peel]. Article. 2016.*

**[36]: NAIT MERZOUG Nesrine.** *Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras. Diplôme de magister. 2014.*

**[37]: M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev.** *Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. Journal of Colloid and Interface Science 409 (2013) 112–122.*

**[38]: B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait.** *Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazard. Mater. 161 (2009) 387-395.*

**[39]: JOZJA.N.** *Etude de matériaux argileux albanais : caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne, Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Université d'Orléans. Thèse de doctorat. 2003.*

**[40]: WILSON M.J.** *X-Ray powder diffraction methods. A handbook of determinative.*

**[41]: Caractérisation de la zeolithe 4 Å du complexe GP1/Z Kheira- Lamia BELARBI a , Walid Rezig b , Mohammed Hadjel<sup>c</sup> <sup>a,b,c</sup> Laboratory of Sciences, Technology and Process Engineering ( LSTGP ) ; Faculty of Chemistry ; Department of Industrial Organic Chemistry ; University of Sciences and the Technology of Oran Mohamed Boudiaf USTO-MB Algeria ; BP 1505 El M'naouer Bir El Djir 31016 Oran Algeria ; Algeria.**

**[42]: W.P GRIFFITH,** *J.chem.soc.A9(1969) 1372.*

**[43]: FARIA P. C. C., ET AL,** 2004

[44]: **M. GHAEDI, H. HOSSAINIAN, M. MONTAZEROZOHORI, A. SHOKROLLAHI, F. SHOJAIPOUR.** *A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green.* *Desalination* 218 (2011) 226-233.

[45]: **A.R. DINCER, Y. GUNER, N. KARAKAYA.** *Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution,* *Colloid and interface science* 293 (2006) 303-311.

[46]: **S. SAHNOUN.** *Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles,* *Thèse de Magister, Université du Sétif* (2011).

[47]: **B.H. HAMEED,** *Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent*

[48]: **L.MOUNI ET AL ,2018**

[49]: **M.A.P.CECHINEL, 2013**

[50]: **L. MOUNI ET AL 2013**

[51]: **B.K. Nandi, 2009**

[52]: **(HANNA ET AL 2009).** *Sarra BOURAOUI. Selma HADNINE. Kamel RIDA.* *Applied clay science* 83-84(2013)99-105. *Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite., Laboratoire d'interaction matériaux et environnement (LIME), Faculté des sciences et de la technologie, université de jijel algerie.*

**[53] : Ruichao Liu, 2011**

**[54]:M.J. Ahmed, S.K. Dhedan.** *Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, Fluid Phase Equilibria, 317(2012) 9-14.*

**[55]: S. DAWOOD, T. K. Sen.** *Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic , kinetics, mechanism and process design. Water Research 46 (2012) 1933-1946 for removal of methylene blue, J. Hazard. Mater. 162 (2010) 939-994.*

**[56]: PUNG Lou, YAFEI Zhao, Bing Zhang, JINDUN Liu, YONG Yang, Junfang Liu.** *Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, Water Reserch, 44 (2010) 1489-1497.*

**[57]: H. QIUHONG, X. ZHIPING, Q. SHIZHANG, F. HAGHSEREHT, G. Michael-Wilson, L. Qing.** *Anovel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, J.Colloid. Inter. Sci., 308 (2007) 191-199.*

## Résumé :

Les travaux réalisés dans ce mémoire ont pour but d'appliquer des matériaux utilisés dans l'industrie gazière en Algérie dans la section de déshydratation de gaz naturel qui sont des zéolithes de type 4A pour éliminer de deux colorants cationiques tels que Vert de Malachite (VM) et Bleu de Méthylène (BM) contenus dans l'eau par un procédé d'adsorption. Ces zéolites ont été caractérisées par DRX et IR.

L'influence des différents paramètres tels que le temps de contact, la masse, la température, le pH et la force ionique ont été étudiés.

Nos résultats ont montré que l'équilibre est atteint pendant un temps de contact de 60min pour le BM et de 40min pour le VM, l'augmentation de la concentration des deux colorants entraîne un accroissement de l'adsorption et que le pouvoir de rétention des deux colorants sur la zéolithe augmente avec l'augmentation de pH. L'étude de l'influence de la température a montré que l'adsorption est endothermique. Les divergences de comportement entre le VM et le BM sont observées pour le type de l'isotherme où le type H pour le VM alors que le type L pour le BM, ainsi la capacité maximale d'adsorption est respectivement  $10,7 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $78,8 \text{ mg.g}^{-1}$  pour le BM et le VM. La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo seconde ordre. La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues, concorde bien avec les modèles de Langmuir que de Freundlich pour chacun des colorants étudiés.

**Mots clés :** Adsorption, Zéolithe du type 4A, Vert de malachite, Bleu de méthylène.

## Abstract :

The work carried out in this thesis aims to apply materials used in the gas industry in Algeria in the dehydration section of natural gas that are type 4A zeolites to eliminate two cationic dyes such as Malachite Green (VM) and Methylene Blue (BM) contained in water by an adsorption process. These zeolites were characterized by DRX and IR.

The influence of different parameters such as contact time, mass, temperature, pH and ionic strength were studied.

Our results showed that: the equilibrium is reached during a contact time of 60min for the BM and 40min for the VM, the increase of the concentration of the two dyes leads to an increase of the adsorption and that the power of retention of both dyes on the zeolite increases with increasing pH. The study of the influence of temperature has shown that the adsorption is endothermic. The divergences of behavior between the VM and the BM are observed for the type of the isotherm where the type H for the VM whereas the type L for the BM, thus the maximum capacity of adsorption is respectively  $10.7 \text{ mg.g}^{-1}$  and  $78.8$  for BM and VM. Kinetic modeling obeys the pseudo second-order model. The modeling of adsorption isotherms obtained, is consistent with the Langmuir and Freundlich models for each of the dyes studied.

Key words: Adsorption, Zeolite, Malachite green, Methylene blue.

## ملخص :

إن الأعمال المنجزة في هذه المنكرة هي لهدف تطبيق المواد المستخدمة في صناعة الغاز في الجزائر في قسم تجفيف الغاز الطبيعي وهي الزيوليت 4A لإزالة اثنين من الأصباغ الموجبة مثل الملكيت الأخضر والمثيلين الأزرق الواردة في الماء من خلال عملية الامتصاص (الامتزاز)، تتميز هذه الزيوليت ب DRX و IR.

تمت دراسة تأثير العوامل المختلف مثل زمن الالتماس، الكتلة و درجة الحرارة و درجة الحموضة و تأثير القوة الأيونية.

و أظهرت النتائج التي توصلنا إليها: يتم التوصل إلى التوازن خلال وقت اتصال 60 دقيقة للمثيلين الأزرق و 40 دقيقة للملكيت الأخضر على التوالي. و زيادة في تركيز الصبغين تسبب زيادة في الامتصاص والقدرة على الاحتفاظ كل من الأصباغ على الزيوليت يزيد مع زيادة درجة الحموضة.

أظهرت دراسة تأثير درجة الحرارة أن الامتصاص (امتزاز) ماص للحرارة.

ولوحظت اختلافات السلوك بين اخضر الملكيت و ازرق المثيلين في نوع خط التحاور حيث النوع H لاخضر الملكيت بينما النوع L لازرق المثيلين وبالتالي فإن أقصى سعة للامتزاز هي على التوالي  $10,7 \text{ مع/غ}$  للمثيلين الأزرق و  $78,8 \text{ مع/غ}$  للملكيت الأخضر.

التصميم الحركي يتوافق مع نموذج حركية ثنائي الرتبة و التصميم الحراري للامتصاص المتحصل عليه يتفق مع نماذج لنجمير فراندليش لكل من الأصباغ المدروسة.

الكلمات الرئيسية: الامتصاص، الزيوليت، الملكيت الأخضر، المثيلين الأزرق.