



Mémoire de Master

Présenté par :

RABEHI Chanez

MEZHOUD Sara

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Elimination de bleu de méthylène par adsorption
sur un matériau naturel

Soutenu le : / /2022

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^r BEZZI Nacer	Chimie	Président
M ^{me} BOUKEHIL Ghouzala	Chimie	Examinatrice
M ^{me} BRAHMI- INGRACHEN Daouia	Chimie	Encadrante
M ^r AIT MRZEG Farid	CRAPC	Co-Encadrant
Melle AZOUG Sylia	Chimie	Invitée

2021-2022

REMERCIEMENTS

Nous voudrions tout d'abord remercier **ALLAH** qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour compléter ce modeste travail.

Nos vifs remerciements sont adressés à Madame BRAHMI Daouia, de son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, son dévouement et de ses conseils judicieux qui nous ont été d'un grand soutien moral et qui nous ont amené à réaliser ce travail

Aux membres du jury, vous nous faites un grand honneur en acceptant de juger ce travail.

Nous remercions également Monsieur AIT MERZEG Farid de nous avoir co-encadrées.

Nous tenons à exprimer nos profonds remerciements à M^{elle} AZOUG Sylia de nous avoir assistées tout au long de ce travail.

Le travail présenté dans ce manuscrit à été réalisé au Laboratoire de chimie c'est pourquoi nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont créés un milieu de travail parfait, et ont met à notre disposition tout les outils et matériels que nous avons besoin pour accomplir notre travail, tout nous respect pour vous, merci pour tout.

Chanez et Sara

Dédécases

*Aux deux êtres les plus chers au monde, ma mère et à mon père **Nasser Rabehi**.*

Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es.

Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi.

*Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime papa et j'implore **ALLAH** pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.*

*Pour mes chers frères **YACINE, MASTANIBAL, RABAH**, et mes chères sœurs **TINHINANE** et **IKRAM** que le bon dieu vous protège.*

*A ma chère tante **wardia**.*

*A ma grande mère **kella**, et mon grand-père **RABAH**.*

A mes chères amies Nora, Sara, Lamia, Sylia, Kenza, Habiba.

CHANEZ

Dédicaces

Je tiens à dédier ce mémoire:

A ma très chère Mère et à mon cher Père en témoignage et en gratitude de leur dévouement, de leur soutien permanent durant toutes mes années d'études, leur sacrifice illimité, leur réconfort moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation, mon instruction et pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes affections sans limite.

A mes frères

A ma très chère sœur « Meriem »

A tous mes cousins et cousines

A tous mes amis (Djamila, Lamia, Syla)

A tous mes enseignants et toute la promotion de chimie« 2022»

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

En fin, je remercie ma binôme Rabehi Chanez qui a Contribué à la réalisation de ce modeste travail

SARA

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes	8
Tableau 2 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	28
Tableau3 : Analyse chimique moyenne fournie par l'exploitant.....	28
Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant.....	34
Tableau5 : Paramètres thermodynamiques.....	42
Tableau 6 : Les constantes de modèle pseudo premier ordre.....	43
Tableau 7 : Les constantes de modèle pseudo second ordre.....	44
Tableau 8 : Constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich.....	47

Liste des figures

Figure 1 :	Les eaux usées d'une usine textile sont rejetées dans une rivière.....	3
Figure 2 :	Structure chimique d'Acide orange 7.....	9
Figure 3 :	Structure chimique du bleu de méthylène.....	9
Figure 4 :	Exemple de colorant mordants.....	10
Figure 5 :	Structure de colorant direct.....	10
Figure 6 :	Le phénomène d'adsorption.....	13
Figure 7 :	Différentes étapes de mécanisme et la cinétique d'adsorption.....	14
Figure8 :	Classement des isothermes d'après Gilles et Col.....	15
Figure 9 :	La structure d'une zéolithe.....	26
Figure10 :	Formule développée du Bleu de Méthylène.....	30
Figure 11 :	Spectre d'adsorption de Bleu de Méthylène.....	31
Figure 12 :	courbe d'étalonnage du BM.....	32
Figure 13 :	pH de charge nulle (pHpzc) de la zéolithe.....	34
Figure 14 :	Spectre infrarouge de la zéolithe.....	34
Figure 15 :	Evolution de la quantité adsorbée de BM en fonction de tempsde contact pour déférentes concentration initiale de BM	36
Figure 16 :	Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale du BM.....	37
Figure17 :	Effet du pH sur l'adsorption du BM sur la	38
Figure 18 :	Effet de la masse de la zéolithe sur l'adsorption du BM	39
Figure 19:	Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM,.....	39
Figure20 :	Effet de la force ionique sur l'adsorption de BM sur la zéolithe.....	40
Figure21:	Effet de la température sur la quantité de BM adsorbée à l'équilibre	41
Figure 22 :	Variation de $\ln (K_d)$ en fonction de $1/T$	41

Figure 23:	Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de pseudo premier ordre pour différentes concentrations	43
Figure 24:	Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de pseudo second ordre pour différentes concentrations	44
Figure 25:	Isotherme de l'adsorption du BM sur la zéolite.....	45
Figure 26:	Modèle de Langmuir.....	46
Figure 27:	Modèle de Freundlich.....	47
Figure 28:	Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Temkin.....	47

Liste des abréviations

• Symboles latins

q_e: Quantité adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g).

V: Volume de solution (L).

m: Masse de l'adsorbat (g).

C₀: Concentration initiale en adsorbat on phase liquide (mg/L)

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

qm: Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)

K_L: La constante de Langmuir (L /mg)

K_T: Constante de Temkin (L/mg)

R: Facteur de séparation ou Paramètre d'équilibre

K_F: Constantes de Freundlich

k₁: Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre

q_t: La quantité de colorant adsorbée à l'instant t (mg/g).

q_{max}: La quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g).

k₂: La constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo- second ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C₁: Concentration de la solution mère (mg/l)

V₁: Volume de la solution mère à prélever

C₂: Concentration de la solution fille

V₂: Volume de la solution fille

A: Absorbance de la solution

I₀: Intensité du faisceau émergent

I: Intensité du faisceau incident

C: Concentration molaire (mol/l)

L: L'épaisseur de la cuve (cm)

ε: Coefficient d'adsorption molaire (l/mol.cm).

R²: Coefficient de corrélation

• **Symboles grecs**

ΔH : Variation d'enthalpie (J/mol)

ΔG : Variation d'enthalpie libre (J/mol)

ΔS : Variation d'entropie (J. mol⁻¹.K⁻¹)

ω : Vitesse d'agitation (tr/min)

• **Abréviations**

BM: Bleu de méthylène.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

UV-V : Ultraviolet-Visible

pH : Potentiel Hydrogène

IRTF : Infrarouge à Transformé de Fourier

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1:La pollution et les colorants	
I.Généralités sur la pollution.....	3
I.1.Introduction.....	3
I.2.Définition	3
I.3.classification de la pollution.....	3
I.3.1. Classification de la pollution selon l'origine.....	4
I.3.2. Classification de la pollution selon le type de polluant.....	4
I.4. Les paramètres de la pollution	5
I.4.1. Les paramètres chimiques	5
I.4.2. Les paramètres physiques	6
I.4.3. Les paramètres organoleptiques	7
II. Généralités sur les colorants	7
II. 1. Introduction.....	7
II. Définition	7
II.3. Origine des colorants	8
II.4. Classification des colorants	8
II.4.1. Classification selon la structure chimique	8
II.4.2. Classification tinctoriale	8
II.5. Procédés de traitement des colorants	11
Chapitre 2 : Généralités sur l'adsorption	
I. Adsorption.....	12
I. 1. Introduction	12
I. 2. Définition	12
I. 3. Type et nature d'adsorption	13
I. 3.1.Adsorption chimique (chimisorption).....	13
I.3.2. Adsorption physique.....	14
I. 4. Mécanisme et cinétique d'adsorption	14
I.5. Classification des isothermes d'adsorption.....	14
I.5.1. Classification de Gilles.....	15

I. 5.2. Modèle d'isotherme d'adsorption.....	17
I.5.2 1.Le modèle de Langmuir.....	17
I.5.2. 2. Le modèle de Freundlich.....	18
I.5. 2. 3. le modèle de Temkin	18
I.6. Cinétique de l'adsorption.....	19
I.6.1. Modèle basé sur la réaction.....	19
I.6.2. Modèle basé sur la diffusion.....	20
I.7.Etude thermodynamique.....	22
I.8. Paramètres influençant l'adsorption.....	23
II .Les adsorbants.....	23
II.1. Définition.....	23
II.2.Types d'adsorbants.....	24
II.2. 1. Charbon actif.....	24
II.2.2. Matériaux naturels.....	24
II.3. Généralités sur les zéolites.....	25
II.3. 1. Histoire de la zéolithe.....	25
II.3.2 . Structure et classification.....	25
II.3.3. Propriétés physico-chimiques.....	26
II.3. 4. Application de zéolithe	26

Chapitre 3 : Matériel et méthodes expérimentales

I .Introduction	27
II. Matériel et produits chimiques utilisés	27
II .1. Matériel.....	27
II.2. Produits chimique utilisées	27
III .Adsorbant.....	28
III.1. Caractérisation de l'adsorbant (la zéolithe).....	28
III.1.2. Analyses physico-chimiques	29
IV.Adsorbat.....	30
IV.1. Méthodes de dosage	30
IV.1.1. Préparation des solutions.....	31
IV.1.2. Etalonnage du colorant.....	32
IV.2. les testes d'adsorption	32

Chapitre 4 : Résultats et discussions

I .Caractérisation de l'adsorbant.....	34
I.1. Caractéristiques physico-chimiques	34
I.2. Analyse par spectrophotométrie IR	35
II .Effet de différents paramètres sur l'adsorption	36
II.1. Influence du temps de contact et de la concentration sur la capacité d'adsorption.	36
II.2.Effet du pH	37
II.3.Effet de la quantité d'adsorbant	38
II.4. Effet de la vitesse d'agitation	39
II.5. Effet de la force ionique sur la décoloration	40
II.6. Influence de la température et détermination des paramètres thermodynamiques...	40
II.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	42
II.3 Etude d'isotherme d'adsorption	45
II.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	45
Conclusion générale.....	48
Références bibliographiques	

Introduction générale

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat des rejets des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant, cela provoque une dégradation de l'écosystème et le problème est plus grave dans le cas des effluents industriels [1].

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt [2].

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption Etc [3].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant [4].

Parmi les adsorbants les plus utilisés dans les procédés industriels d'adsorption, on peut citer le charbon actif en raison de sa grande surface spécifique et de sa grande capacité d'adsorption. Cependant, le coût de sa régénération périodique et sa stabilité thermique soulèvent des questions. D'autres adsorbants alternatifs à base d'alumines, silices, ou de zéolithes doivent être considérés [5].

L'objectif de notre travail, est d'étudier la capacité d'adsorption d'un polluant fréquemment présent dans les effluents industriels et domestiques dont on trouve le bleu de méthylène sur les zéolithes naturelles de gisement de sidi-aich.

Ce mémoire est subdivisé en deux parties auxquelles viennent s'ajouter une introduction générale et une conclusion.

- La première partie correspond à l'étude bibliographique, qui comporte deux chapitres :
 - Dans le premier nous donnons quelques généralités sur la pollution et les colorants.
 - Le deuxième chapitre traite la théorie de l'adsorption et donne un aperçu général sur les adsorbants.
- La deuxième partie correspond à l'étude expérimentale, qui comporte deux chapitres :

- Chapitre 3: présente le matériel et méthodes de caractérisation, on y décrit l'appareillage, les produits utilisés ainsi que le protocole expérimental.
- Chapitre 4: présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus au cours de notre étude et les perspectives.

Synthèse bibliographique

chapitre 1

I. Généralités sur la pollution

I.1. Introduction

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours, elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle, ainsi les colorants et adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable [6].



Figure 1 : Les eaux usées d'une usine textile sont rejetées dans une rivière [7]

I.2. Définition

La pollution ou la contamination de l'eau peut être définie comme la dégradation de celle-ci en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques par des déversements, rejets, dépôts directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques et les déchets industriels [8].

I.3. Classification de la pollution:

Il existe divers critères de classification de la pollution, selon l'origine, la nature des polluants, ou d'autres critères.

1.3.1. Classification de la pollution selon l'origine**I.3.1.1. La pollution domestique**

Elle provient des différents usages domestiques de l'eau. Elle est constituée essentiellement d'excréments humains, des eaux ménagères de vaisselle chargées de détergents, de graisses appelées eaux grises et de toilette chargées de matières organiques azotées, phosphatées et de germes fécaux appelées eaux noires [9].

I.3.1.2. La pollution industrielle

En termes de volume et type de polluants, les effluents industriels présentent le plus souvent une charge importante et un risque de dysfonctionnement structurel et fonctionnel des réseaux d'assainissement et des dispositifs de traitement des eaux usées. Ces risques sont d'autant plus grands que les industries sont localisées en amont du réseau d'assainissement [10].

I.3.1.3. La pollution agricole

La pollution agricole est due surtout à des engrais chimiques azotés et phosphorés, des produits phytosanitaires destinés à protéger les cultures, provoquent des déséquilibres dans les milieux qui reçoivent les eaux de ruissellement et les eaux d'infiltration issues de l'agriculture en favorisant le développement des algues qui prennent place à toute autre forme de vie à cause de leur sur développement [11].

I.3.2. Classification de la pollution selon le type de polluant

Il existe trois types de pollution de l'eau :

I.3.2.1. La pollution microbiologique

L'eau peut contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries, les virus, les protozoaires. On observe une pollution bactériologique par le taux élevé coliforme fécaux. Le taux bactéries cordiformes est utilisé pour mesurer la qualité de l'eau. Cette pollution peut provenir des effluents d'élevage dans ce cas ou l'on observe un taux élevé de nitrates [12].

I.3.2.2. La pollution chimique

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux

(Zn, Pb, Cd,), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, les colorants etc.... Ainsi que les effluents industriels [13].

I.3.2.3. La pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Il peut s'agir d'un rejet d'eau douce qui fera baisser la salinité d'un lieu, d'un rejet d'eau réchauffée ou refroidie, d'un rejet liquide ou solide de substance modifiant la turbidité du milieu (boue, limon, macro-déchet...), d'une source radioactive [14].

I.4. Les paramètres de la pollution

I.4.1. Les paramètres chimiques

I.4.1.1. La demande biochimique en oxygène

La Demande Biochimique en Oxygène (DBO) est un paramètre global permettant d'apprécier la qualité des eaux douces et résiduaires. À ce titre, elle est comparable à d'autres paramètres tels que la demande chimique en oxygène (DCO) ou les matières en suspension. Plus particulièrement, la DBO reflète le degré de pollution des eaux par les matières organiques biodégradables (MOB) [15].

I.4.1.2. La demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existant dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. En fait la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau quelque soit leur origine organique ou minérale. La DCO est la concentration, exprimée en mg/L, d'oxygène équivalente à la quantité de dichromates consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans des conditions définies par la norme [16].

I.4.1.3. L'azote

L'azote présent dans l'eau peut avoir un caractère organique ou minéral. L'azote organique est principalement constitué par des composés tels que des protéines, des polypeptides, des acides aminés, de l'urée. Le plus souvent ces produits ne se trouvent qu'à de

très faibles concentrations. Quant à l'azote minéral (ammoniaque, nitrate, nitrite), il constitue la majeure partie de l'azote total [16].

I.4.2. Les paramètres physiques

I.4.2.1. La température

La température de l'eau, est un facteur écologique qui entraîne d'importantes répercussions écologiques. Elle agit sur la densité, la viscosité, la solubilité des gaz dans l'eau, la dissociation des sels dissous, de même que sur les réactions chimiques et biochimiques, le développement et la croissance des organismes vivants dans l'eau et particulièrement les microorganismes. Les températures varient entre 16,5 et 34°C. La température joue un rôle important dans la modification des propriétés chimiques et la conductivité des eaux résiduaires [17].

I.4.2.2. La turbidité

C'est un paramètre indiquant la réduction de la limpidité de l'eau. Cela est dû à la présence des matières en suspension non dissoutes (MES) provenant de l'érosion et du lessivage des sols, ou des matières particulières issues de la dégradation de la matière animale et végétale. Elle est exprimée généralement en NTU (Néphélométrie Turbidité Unit) [18].

I.4.2.3. La conductivité

La conductivité électrique des eaux désigne la capacité de l'eau à conduire un courant électrique. Elle est déterminée par la teneur en substances dissoutes, la charge ionique, la capacité d'ionisation, la mobilité et la température de l'eau, la conductivité électrique renseigne sur le degré de minéralisation d'une eau [19].

I.4.2.4. Potentiel Hydrogène (pH)

Le pH mesure la concentration des ions H^+ dans l'eau. Ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique. La valeur du pH altère la croissance et la reproduction des micro-organismes existants dans une eau, Un pH compris entre 6 et 9 permet un développement normal de la faune et la flore aquatique. Les organismes vivants sont très sensibles aux variations brutales du pH [19].

I.4.3. Les paramètres organoleptiques

Il s'agit de la couleur, de la saveur, de l'odeur et de la transparence de l'eau. La couleur de l'eau est due à la présence des matières organiques et de sels de fer et de manganèse, par contre l'odeur et la saveur sont dues à la présence de matières organiques en décomposition. En général, Ils n'ont pas de signification sanitaire mais la dégradation de l'une de ces caractéristiques peut signaler une pollution [20].

II. Généralités sur les colorants**II. 1. Introduction**

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, etc.) [21].

II.2. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable, il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : appelés auxochromes [22]. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. Le tableau 1. Présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante [23].

Tableau 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [22].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-CH=CH ₂) ou méthine (> C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (- OR)
Thiocarbonyle (= C = S)	

II.3. Origine des colorants

Pendant très longtemps, les colorants ont été extraits du milieu naturel (origine végétale et animale). Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général, qui a permis le remplacement progressif des colorants naturels par des teintures artificielles [24].

II.4. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structures chimiques et leurs méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastique, etc.)

II.4.1. Classification selon la structure chimique

Les colorants azoïques, anthraquinoniques, phtalocyanines et indigoïdes sont parmi les colorants les plus utilisés. D'autres types de colorants tels que les diphenylméthanes, les triphenylméthanes, les colorants polyméthiniques et les colorants du soufre sont aussi d'autres familles chimiques moins utilisés que les premiers [25].

II.4.2. Classification tinctoriale

➤ Colorants acides ou anioniques

Ces types de colorant est soluble dans l'eau à cause de leurs groupes sulfonates et carboxylates. Ces colorants sont utilisés pour teindre en bain légèrement acide les fibres animales (la soie et la laine), aussi quelques fibres acryliques modifiées (le nylon et de polyamides). La liaison fibre-colorant se caractérise par la liaison ionique qui s'effectue entre la partie acide de colorant comme les sulfonates et les groupes amino de ces fibres, ce genre

de colorants appartiennent aux plus grandes classes que sont des azoïques et les anthraquinoniques [26].

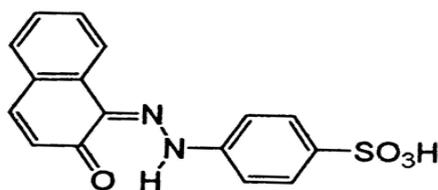


Figure 2 : Structure chimique d'Acide orange 7 [12].

➤ Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont triphénylméthanés, anthraquinoniques ou azoïques [25].

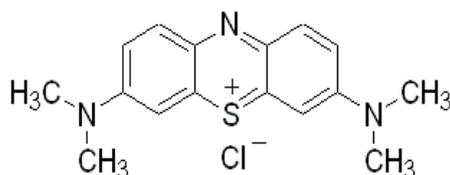


Figure 3 : structure chimique du bleu de méthylène [12].

➤ Colorants de cuve

Sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leuco dérivés. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [18].

➤ Colorants mordants

Sont aussi dits à complexes métalliques. Ce sont des composés organiques suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de cobalt, de chrome, de calcium, d'étain, d'aluminium, ou de fer. Ces sels sont appelés les sels à mordant. Les mordants sont des produits chimiques souvent des sels métalliques ou des acides dont les fibres sont traitées avant d'être teintées. Des solides se forment lors de processus de la teinture, ce qui permet au colorant de rester fixe sur la fibre [27].

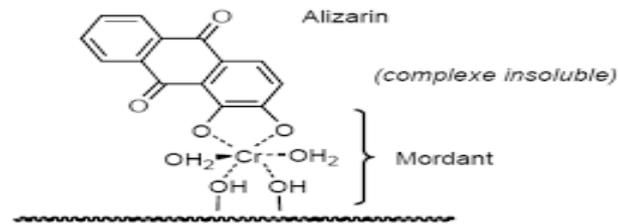


Figure 4 : Exemple de colorant mordants [12].

➤ Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. Leur solubilité est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc). Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles. Les colorants directs sont essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines [37].

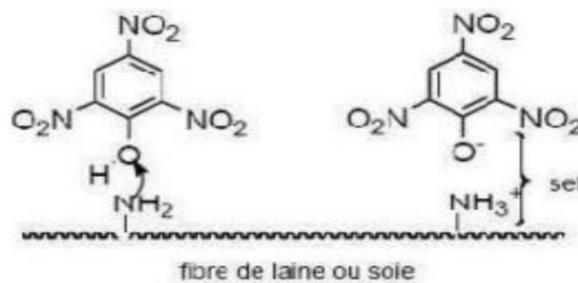


Figure 5 : Structure de colorant direct [12].

➤ Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [28].

➤ Colorants dispersés

Il s'agit de colorants non ioniques essentiellement insolubles dans l'eau, destinés à être appliqués sur des fibres hydrophobes à partir d'une dispersion aqueuse. Ils sont utilisés principalement sur le polyester et, dans une moindre mesure, sur le nylon, la cellulose, l'acétate de cellulose et les fibres acryliques.

L'impression par transfert thermique et le transfert thermique par diffusion de colorants (D2T2) pour la photographie électronique représentent des marchés de niche pour certains membres de cette classe [29].

II.5. Procédés de traitement des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes des colorants sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou retraitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types [30] :

Physique

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

Chimique

- ✓ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂), -Réduction (Na₂S₂O₄).
- ✓ Méthode complexométrique.
- ✓ Résine échangeuse d'ions.

Biologique

- ✓ Traitement aérobie,
- ✓ Traitement anaérobie

chapitre 2

I. Adsorption

I. 1. Introduction

L'adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés et bien sûr pour la dépollution, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [31].

Les procédés d'adsorption sont employés généralement dans beaucoup de domaines comme [32] :

- La décoloration des jus sucrés.
- La séparation des composés chimiques.
- La purification des matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux.
- La dessiccation des produits organiques industriels.
- La teinturerie...etc.

I. 2. Définition

Le terme adsorption a été employé pour la première fois par Kayser (1881) [33]. L'adsorption est un phénomène de surface et d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Selon Weber : « tout solide est un adsorbant potentiel ». Le phénomène mis en jeu est un transfert de matière de la phase aqueuse vers la surface solide à laquelle le composé organique ou minéral a tendance à se lier. L'énergie de liaison est matérialisée par la chaleur d'adsorption propre au système considéré [31]. Ce phénomène s'accompagne d'un dégagement de chaleur s'appelle chaleur isostérique d'adsorption [34].

Il met en jeu deux types d'interactions (figure 6) :

- Les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées).
- Les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

L'adsorption d'un gaz par un solide comporte trois phases (figure 6) :

- La phase gazeuse constituée des molécules de gaz.

- La phase adsorbée (l'adsorbat) formée des molécules adsorbées à la surface.
- La phase solide qu'est l'adsorbant.

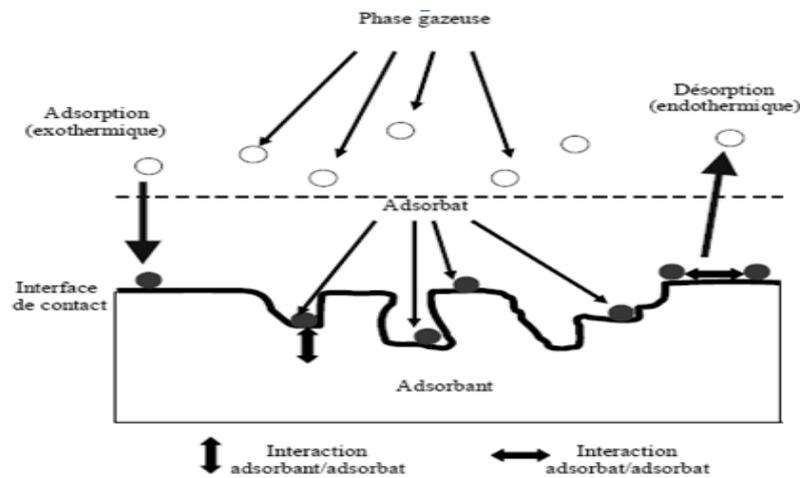


Figure 6 : Le phénomène d'adsorption [34]

I.3. Type et nature d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [35].

I.3. 1. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique (chimisorption) qui met en jeu des liaisons chimiques covalentes ou de type hydrogène entre l'adsorbat et l'adsorbant. Contrairement à l'adsorption physique la chimisorption est irréversible puisque les énergies mises en jeu sont importantes [36].

La chimisorption se caractérise par [37] :

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

I.3.2. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique se produit à la surface de l'adsorbant sans modification de la structure moléculaire et est un phénomène réversible [38] qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique (zéolithe) [39].

I. 4. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes (figure 7) [38] :

1. **Diffusion au cœur de la solution:** c'est la diffusion de l'adsorbat dans la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant. C'est une étape dépendant des conditions hydrodynamiques et très rapide.
2. **Diffusion extragranulaire:** elle consiste en la diffusion de l'adsorbat à travers le film de particules couvrant directement la surface de l'adsorbant.
3. **Diffusion intragranulaire (diffusion intraparticulaire) :** Elle concerne la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule (dans son réseau poreux).
4. **Adsorption du soluté à l'intérieur des particules de l'adsorbant:** elle consiste en l'interaction physique et/ou chimique des molécules de l'adsorbat avec les sites actifs de l'adsorbant.

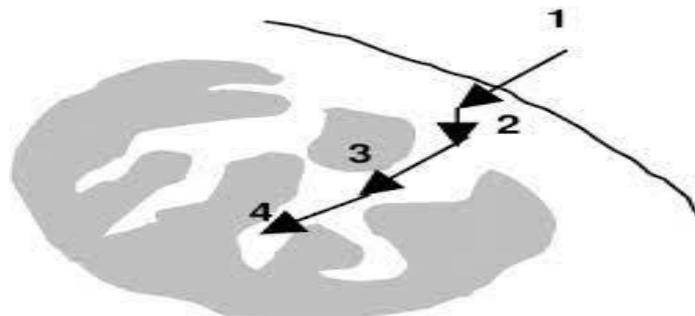


Figure 7 : Différentes étapes de mécanisme et la cinétique d'adsorption [40].

I.5. Classification des isothermes d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétique $q_e = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes.

En générale, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [41]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Soit :

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

V : volume de solution (L),

m : Masse de solide adsorbant (g) ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

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

I.5.1. Classification de Gilles

En (1974), Gilles et Coll ont proposé les modèles d'adsorption en phase liquide/solide, dont lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes [42] généralement observées, ces classes sont représentées sur la figure 8 :

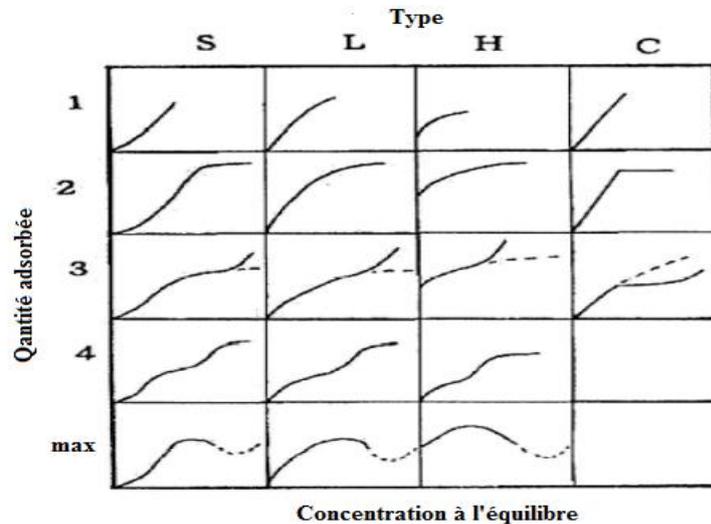


Figure 8 : Classement des isothermes d'après Gilles et Col [42].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [43] :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de paliers sur les isothermes ;

- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommée [44] :

❖ **Classe L (Langmuir)**

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la 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 [42].

❖ **Classe H (Haute affinité)**

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 [45].

❖ **Classe C**

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elles signifient que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [46].

❖ **Classe S (sigmoïde)**

Les isothermes du type S 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 [47].

I. 5.2. Modèle d'isotherme d'adsorption

I. 5.2 1. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz ou de liquide sur des (surfaces métalliques, surfaces plane). Elle repose sur les hypothèses suivantes [48,49] :

- ❖ L'adsorption se produit en monocouche et sur des sites localisés d'égale énergie ;
- ❖ Chacun des sites peut adsorber une seule molécule, et par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée ;
- ❖ 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) ;
- ❖ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;
- ❖ Chacun de ces sites a la même affinité pour un certain soluté (surface d'adsorption énergétiquement homogène).

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation 2 [50].

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Où :

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) à l'équilibre ;

q_m : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une monocouche moléculaire ;

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/l).

X : quantité de soluté adsorbé (mg).

m : Masse de l'adsorbat(g).

En mettant l'équation 2 précédente sous la forme linéaire :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (3)$$

I.5.2. 2. Modèle de Freundlich

Cette relation établie pour l'adsorption des gaz, et est encore, très utilisée pour décrire l'adsorption des solutés sur des solides. Elle est destinée à décrire l'adsorption sur les surfaces hétérogènes en considérant qu'elle résulte de l'adsorption sur un grand nombre de petites surfaces homogènes décrites, quant à elles, par la relation de Langmuir [49].

L'équation de Freundlich est une expression empirique qui englobe l'hétérogénéité de l'adsorbant surface et la distribution exponentielle des sites et de leurs énergies. L'expression de modèle Freundlich est [51] :

$$q_s = \frac{x}{m} = K_F C_s^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Où :

q_s : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_s : Concentration à l'équilibre (mg/L),

K_f et n sont deux coefficients dont la signification n'est pas immédiatement accessible, indiquant simplement que K_f dépend du nombre total des sites d'adsorption et que n est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption.

L'application de cette formulation se fait par passage au logarithme, la forme linéaire du modèle de Freundlich est :

$$\ln q_s = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_s \quad (5)$$

Où

K_f est la constante de Freundlich et $\frac{1}{n}$ est l'intensité d'adsorption.

I.5. 2. 3.le modèle de Temkin

Le modèle de Temkin 1940 suppose que la chaleur de l'adsorption (fonction de la température) de toutes les molécules de la couche diminuerait de façon linéaire plutôt que logarithmique avec le taux de recouvrement similaire à l'équation de Freundlich.

L'isotherme de Temkin est généralement présentée par l'équation 6 ci-dessous [52] :

$$q_s = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T \cdot C_s) \quad (6)$$

La forme linéaire de cette isotherme est la suivante :

$$q_s = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_s \quad (7)$$

Ou bien :

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (8)$$

Avec :

K_T : La constante de Temkin relative à la chaleur de sorption ;

$B_1 = \frac{RT}{\Delta Q}$: Constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (J/mol) ;

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

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

T : Température (K) ;

R : Constante des gaz (8,13 K⁻¹ J/mol).

I.6. Cinétique de l'adsorption

Dans la littérature différents modèles cinétiques ont été utilisés pour évaluer le processus d'adsorption. Dans le même cadre, afin de modéliser la cinétique impliquée dans l'adsorption du BM sur les zéolites et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre, deux modèles ont été étudié sont les suivants [53] :

I.6.1. Modèle basé sur la réaction

I.6.1.1. Modèle pseudo - premier ordre (modèle Lagergren)

L'expression de pseudo-premier ordre (LAGERGREN, 1898) [54] basé sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique de sorption dans un système liquide-solide. Ce modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation 9 suivante [55] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min⁻¹) ;

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (en mg /g) ;

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg /g) ;

t : Temps du processus d'adsorption.

L'équation (9) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_1 \cdot dt \quad (10)$$

Un développement de ce modèle prenant en compte la réaction de désorption est également proposée [55] :

$$\ln(q_s - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (11)$$

Si ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption, la représentation graphique de l'équation (11) sera une droite avec K_1 la pente de cette droite et $(\ln q_e)$ l'ordonnée à l'origine. Les paramètres cinétiques de ce modèle pourront être déduits.

I.6.1.2. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle pseudo-second ordre (Ho et McKay, 2000) [56], suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécules d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule 12 [57] :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_s - q_t)^2 \quad (12)$$

C'est-à-dire :

$$\frac{dq}{(q_s - q_t)^2} = K_2 \cdot dt \quad (13)$$

Où : k_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'intégration mathématique de l'équation (13) entre 0 et t donne :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_s^2} + \frac{1}{q_s} t \quad (14)$$

Où : q_s et q_t désignent respectivement la capacité d'adsorption (en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) à l'équilibre et au temps t ;

K_2 : est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

I.6.2. Modèle basé sur la diffusion

I.6.2.1. Modèle de diffusion externe

La modélisation du transfert d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide, pour exprimer la diffusion externe, est souvent donnée par l'expression 15 [58] :

$$\ln \frac{C_t}{C_s} = -K_f \frac{A}{V} \cdot t \quad (15)$$

Avec :

K_f : Coefficient de distribution externe cm/s.

$\frac{A}{V}$: Le rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbat et le volume total de la solution (cm⁻¹).

Le tracé de $\ln \frac{c_t}{c_e}$ en fonction du temps de réaction t devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction.

I.6.2.2. Modèle de Diffusion intraparticulaire

La diffusion intraparticulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intraparticulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris (1963) [59].

$$q_t = K_i t^{0,5} + C \quad (16)$$

Où

K_i : est la constante de vitesse de diffusion intra particulaire, et C le paramètre de l'équation de Weber et Morris.

Le modèle de diffusion intra - particulaire est vérifié lorsque le tracé de q_t en fonction de $t^{0,5}$ donne une relation linéaire, avec une pente égale à K_i et une ordonnée à l'origine égale à C. Si cette droite passe par l'origine, cette étape est dite limitante.

I.6.2.3. Modèle de Boyd

Pour déterminer l'étape limitante de la cinétique d'adsorption, Boyd a proposé un modèle basé sur la supposition que la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitante contrôlant le processus [60].

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B_t) \quad (17)$$

Avec

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad \text{ou} \quad F = q_t/q_e$$

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

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

B_t : fonction mathématique de F.

Si l'évolution de Bt en fonction du temps est une droite qui passe par l'origine alors l'hypothèse est vérifiée et la diffusion dans les pores est l'étape limitante qui contrôle le processus, sinon c'est la diffusion externe qui tient le contrôle.

I.7. Etude thermodynamique

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques tels que les variations de, l'entropie (ΔS), l'enthalpie (ΔH) et de l'enthalpie libre (ΔG), ont été estimés pour évaluer la faisabilité du processus d'adsorption [50].

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par la relation suivant :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{18}$$

Avec :

q_e : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg /g). Elle est donnée par la relation suivante :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \tag{19}$$

C_e : Concentration de colorant dans le surnageant à l'équilibre (mg/L).

V : Volume de la solution (L).

Donc :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \tag{20}$$

La variation de l'enthalpie libre (d'un système subissant une transformation à température et pression constante est donnée par l'équation 21 :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{21}$$

Avec :

ΔH : Variation de l'enthalpie

ΔS : Variation de l'entropie

La variation de l'énergie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de Distribution K_d

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K_d \tag{22}$$

A l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_d \tag{23}$$

D'autre part :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (24)$$

Alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (25)$$

Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie ont été obtenues à partir du tracé linéaire de la variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$; $\Delta H^0/R$ et $\Delta S^0/R$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine [61].

I.8. Paramètres influençant l'adsorption

De nombreux paramètres peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. Nous pouvons citer [62] :

- La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules.

En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande ; ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, 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.

Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat).

II .Les adsorbants

II.1. Définition

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m² /g, atteignant même quelques milliers de m² /g. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants

industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis) [63].

II.2. Types d'adsorbants

Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement des eaux pour les techniques d'adsorption. Il s'agit de produits naturels employés tels que la terre ou le foulon. Certains adsorbants ont une origine minérale : argile, bauxite, alumine et gel de silice. Les autres sont d'origine organique (noir animal, charbons végétaux, résine synthétique). En outre on distingue cinq grands types d'adsorbants sont : les charbons actifs, les zéolites, les alumines, les gels de silice et les argiles activées [32] :

II.2. 1. Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement, les charbons actifs sont des adsorbants excellents et polyvalents. Leurs importantes applications sont l'élimination par adsorption de la couleur, de l'odeur et du goût, ainsi que d'autres polluants organiques et inorganiques indésirables de l'eau potable, dans le traitement des eaux usées industrielles et dans le traitement de l'eau potable [64].

II.2.2. Matériaux naturels

✓ Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage [63].

✓ Gel de silice

Le gel de silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) est un polymère d'acide silicique préparé à partir des silicates de sodium. La structure de gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800 m^2/g . Sa surface interne se répartit en un nombre infini de pores microscopiques. Le gel de silice est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie en phase liquide, il peut également être utilisé comme réactif [65].

✓ Les argiles

Ce sont des alumino - silicates obtenus en traitant de l'argile avec l'acide sulfurique très concentré pour accroître les espaces entre les plaquettes d'argile et éliminer les sels minéraux qu'y trouvent. Après son traitement à l'acide, l'argile est séchée et chauffée à 400 à 450°C pendant plusieurs heures. Ainsi on obtient une argile à grande surface interne [66].

✓ Zéolithes

Les zéolithes sont des cristaux formés d'un squelette microporeux d'allumino-silicate. Donc ce sont des silico - aluminates hydratés à l'état cristallin. Ils sont capables d'adsorber de nombreux types différents de gaz, d'humidité, de pétrochimiques, de métaux lourds et d'éléments radioactifs et une multitude de composés divers [67].

II.3. Généralités sur les zéolites

II.3. 1. Histoire de la zéolithe

La zéolithe nommée par le minéralogiste chimiste suédois Axel Fredrik Cronstedt en 1756. Ce nom est composé de deux mots du grec ancien signifiant "zeo" = "bouillant", "lithos" = "pierre" et "zéolithe" signifiant "pierre bouillante « Jusqu'aux années 1940, Barrer commença un travail innovant sur l'adsorption et la synthèse de la zéolithe. En 1959, Union Carbide commercialisait la zéolithe HY comme catalyseur pour l'isomérisation des paraffines [68].

II.3. 2. Structure et classification

Les zéolithes sont des composés métalliques généralement des alumino-silicates hydratés cristallisés d'éléments des groupes I et II de la classification périodique [69]. Répondant à la formule générale suivante [68] :



Où : n est la valence du cation M.

Et : x +y le nombre total de tétraèdres SiO₄ et AlO₄⁻ par maille élémentaire.

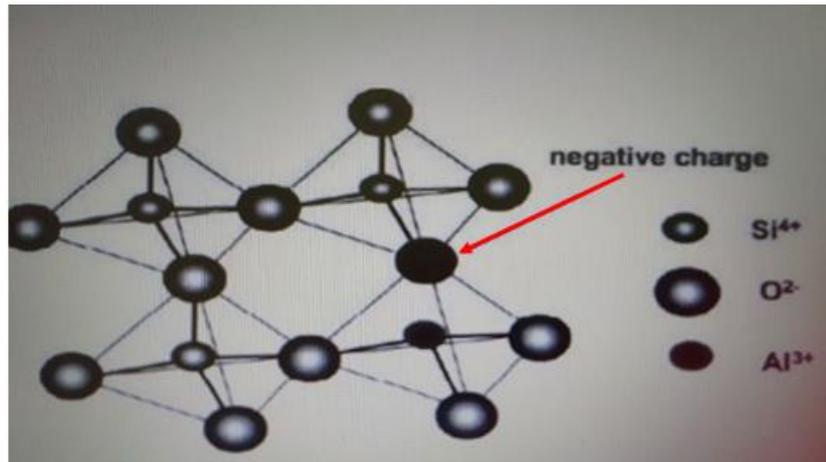


Figure 9 : La structure d'une zéolithe [68].

II.3.3. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des zéolites dépendent de leurs type structural : (taille des grains, largeur des canaux, surface spécifique, dimensions des pores), ainsi que de leur compositions chimiques : rapport (Si/Al) de la charpente et du nombre de cations mobiles (échangeables). Ces propriétés conduisent à un certain nombre d'applications dans les domaines de l'échange ionique, de l'adsorption et la catalyse [70].

II.3. 4. Application de zéolithe

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées [71] :

- Leur caractère hydrophile est employé dans le séchage des gaz ;
- L'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation ;
- La possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tels que l'adoucissement de l'eau ;
- Lorsque le cation est remplacé par un proton, la zéolithe possède un caractère acide mis à profit dans des réactions catalytiques, notamment dans l'industrie pétrolière ;
- Enfin, leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement pour l'adsorption de COV dans les effluents gazeux ou de métaux lourds ou de polluant organiques dans les effluents aqueux.

Partie expérimentale

chapitre 3

I.Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir les méthodologies employés pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé. Nous décrivons ensuite le mode de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbat utilisé (BM).

II. Matériel et produits chimiques utilisés

II .1. Matériel

- **Ph mètre**

La mesure du pH des solutions aqueuses de Bleu de Méthylène, a été effectuée à l'aide d'un pH mètre à affichage numérique de marque HANNA, muni d'une électrode en verre.

- **Balance analytique**

Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque KERN de capacité 220g, de précision égale à ± 0.0001 g.

- **Plaque chauffante à agitateur magnétique**

L'agitation et le chauffage des solutions, ont été réalisées sur une plaque chauffante de marque SI Analytics GmbH.

- **Centrifugeuse**

La séparation du mélange (Solution de BM-zéolithe) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich Zentrifugen EBA 20 dont la vitesse de centrifugation a été fixée à 5000 trs/min pendant 4 minutes.

- **Le spectrophotomètre (UV-Visible)**

Les absorbances des solutions de BM ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-Visible mono-faisceau de marque UV mini-1240 équipé d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou de la transmittance T.

- **Conductimètre**

La conductivité de l'eau distillé a été mesurée avec un conductimètre à affichage numérique de marque INOLAB.

II.2. Produits chimie utilisés

Nous donnons dans le tableau 2 quelques caractéristiques des produits chimiques utilisés

Tableau 2 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Produit chimique	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Chlorure d'hydrogène	HCl	36,46	35-38	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	100	Biochem Chemopharma
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	100	Sigma-Aldrich

III. Adsorbant

Le matériau utilisé dans ce travail vient de gisement de tuf de Tinebdar (Sidi Aich) d'origine volcanique riche en mordénite, forme de zéolite naturelle à Na, K, Ca. On parle aussi de pouzzolane lorsque ce type de matériau est utilisé comme ciment. Son analyse chimique moyenne fournie par l'exploitant est donnée dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau3 : Analyse chimique moyenne fournie par l'exploitant

Teneur	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	PF
Moyenne	64,81	15,58	2,68	2,85	0,51	3,00	3,72	0,18	5,00

III.1. Caractérisation de l'adsorbant (la zéolite)

L'adsorbant a été caractérisé par Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier (IRTF) et des analyses physico-chimiques (la densité apparente, le pH du point de charge nulle (pH_{pzc}), le taux d'humidité et la perte au feu).

III.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui identifie les groupes fonctionnels des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau ou d'une substance en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [72].

La région infrarouge se subdivise en trois parties : le proche IR (12500 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹), le moyen IR (4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹) et l'IR lointain (400 cm⁻¹ – 10 cm⁻¹). Chacune de

ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques. Les vibrations fondamentales des molécules étudiées sont situées entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Cette région sera particulièrement analysée dans ce travail.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF, de type SCHIMADZU 8400 (LTMGP).

III.1.2. Analyses physico-chimiques

a) Masse volumique apparente

Pour mesurer la masse volumique apparente, on introduit de la zéolite dans un pycnomètre, de volume $V = 10\text{ cm}^3$ jusqu'au trait de jauge, on pèse le pycnomètre vide (m_0) et avec l'adsorbant (m_1) [73].

$$\rho_{app} = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad (26)$$

b) Détermination du point de zéro charge (pH_{pzc})

Le point de charge nulle correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. La surface du matériau est chargée négativement à pH supérieur à pH_{pzc} et positivement à pH inférieur à pH_{pzc} .

Pour déterminer le point isoélectrique, on a utilisé la méthode décrite par Nandi [74]. Cette méthode consiste à ajouter 0,2 g de l'adsorbant à 100 mL de solution de NaCl (0.1M) à différents pH allant de 2 à 12 (on ajuste les pH avec des solutions de HCl et de NaOH à 0.01M). La suspension est alors agitée pendant 24 heures au bout desquelles on mesure son pH final (pH_f). Le point isoélectrique est déterminé en traçant $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$, l'intersection de la courbe avec la première bissectrice donne la valeur du pH_{PZC} .

c) Taux d'humidité

La teneur en eau est importante parce qu'elle affecte la capacité d'adsorption. Nous avons introduit dans un creuset séché à 110°C et refroidi, une masse de 1g de la zéolite. L'ensemble est ensuite placé dans l'étuve chauffée à 110°C , pendant 24 heures. Après refroidissement, nous avons repesé l'échantillon et le creuset et déterminé le taux d'humidité selon la relation 26 ci-dessous :

$$\text{taux d'humidité}(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (27)$$

Avec :

m_1 : Masse de creuset vide et sec en (g)

m_2 : Masse de creuset et de l'adsorbant avant étuvage (g)

m_3 : Masse du creuset et de l'adsorbant après étuvage et refroidissement

d) Perte au feu

Nous avons introduit 5g de la zéolite dans un creuset en céramique, l'ensemble est placé dans un four réglé à 500°C, avec une vitesse de 5°C/min et maintenu pendant 3 heures à la température finale de chauffe. Après refroidissement, l'échantillon est placé dans un dessiccateur puis pesé. La perte au feu est calculée selon l'équation 27 :

$$PF (\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (28)$$

Avec :

m_1 : Masse du creuset vide et sec (g)

m_2 : Masse du creuset et l'échantillon (g)

m_3 : Masse du creuset et l'échantillon après calcination

IV .Adsorbat

L'adsorbat utilisé dans cette étude est le Bleu de Méthylène (ou chlorure de méthylthioninium). c'est un colorant cationique, est un composé organique de formule brute $(C_{16}H_{18}N_3SCl)^+$ et sa masse molaire est de 319,85 mol•g⁻¹. Son nom UIPCA est 3,7- bis-(diméthylamino) phenazathionium. Il est très soluble dans l'eau [75].

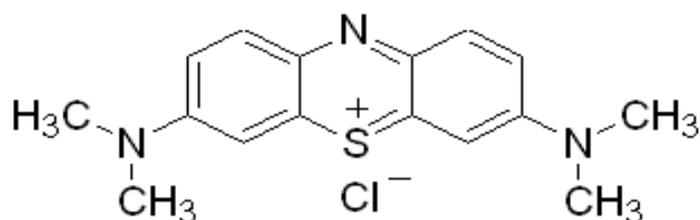


Figure 10: Formule développée du Bleu de Méthylène

IV.1. Méthodes de dosage

La spectrophotométrie UV-Visible permet de doser les molécules présentes en solution qui sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200nm-800nm. L'absorbance (A) de la solution a été calculée à partir de la loi de Beer Lambert :

$$A = \epsilon l C = -\log \frac{I}{I_0} \quad (29)$$

Où

ϵ : est le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition donnée (L/mol.cm)

C : la concentration (mol/l)

I: Intensité transmise de faisceau traversant l'échantillon

I_0 : Intensité du faisceau incident

l : longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (largeur de la cuve ou cellule en cm).

Les solutions du BM ont été analysées avec un spectrophotomètre UV-visible monofaisceau. Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale λ_{\max} correspondant au maximum d'absorption du colorant. λ_{\max} est déterminée après balayage des longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution de colorant à différentes concentrations. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 11. La longueur d'onde choisie pour la quantification du colorant est 663 nm.

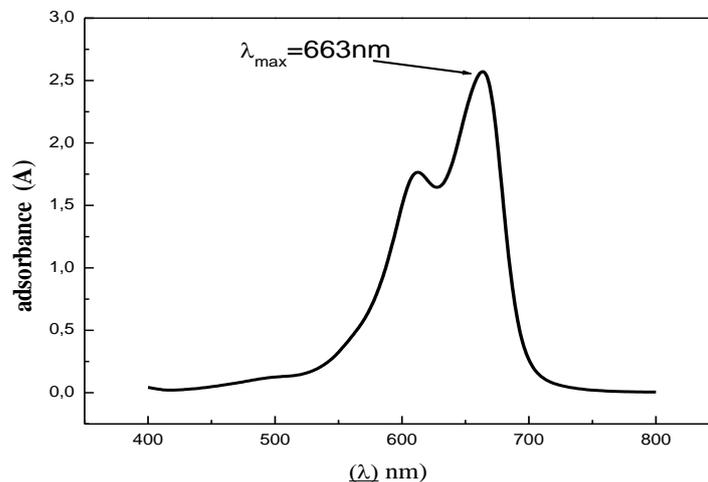


Figure 11 : Spectre d'absorption de Bleu de Méthylène

IV.1.1. Préparation des solutions

La solution mère du BM à 1000 ppm (1g/L) a été préparée par dissolution de son sel dans de l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées qui vont de 1 à 5 ppm pour l'étalonnage et qui vont de 10 à 75 ppm pour les essais d'adsorption.

IV.1.2. Etalonnage du colorant

La courbe d'étalonnage est nécessaire pour déterminer la concentration de l'élément analysé dans un échantillon inconnu. Une gamme de concentration est choisie entre 1 et 5 mg/l. Les mesures de l'absorbance à 663 nm, nous permettent de tracer la variation de l'absorbance en fonction de la concentration (figure 12). Ce tracé permet d'obtenir l'équation de la droite de régression qui servira pour la détermination de la concentration du colorant dans les différents échantillons.

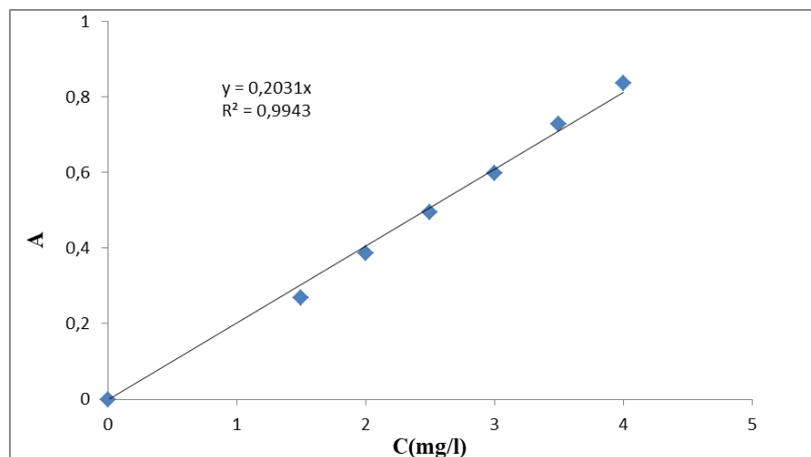


Figure 12 : courbe d'étalonnage du BM

IV.2. les tests d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des erlenmeyers couverts par de l'aluminium afin d'éviter la contamination de nos solutions par d'autres éléments et la modification du pH. Une quantité d'échantillon est introduite dans un volume de 500mL de la solution de Bleu de Méthylène (BM) à une concentration donnée C_0 (mg/L). Le mélange

hétérogène est soumis à une agitation magnétique permanente à l'aide d'un barreau magnétique, sur une plaque chauffante, afin d'assurer le contact entre l'adsorbat et l'adsorbant. Après un temps d'agitation donnée, un volume de 5mL de solution de colorant est prélevé et centrifugé à 5000trs/min pendant 4min. La concentration résiduelle en adsorbat est suivie par spectrophotométrie UV-Visible après établissement d'une courbe d'étalonnage. Le même protocole expérimental a été suivi pour l'étude des autres paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la capacité d'adsorption :

- La masse de l'adsorbant
- La concentration initiale de l'adsorbat
- Le pH de la solution de colorant
- La vitesse d'agitation
- La force ionique
- La température du milieu réactionnel

Les quantités de BM adsorbées par unité de masse de l'adsorbant au temps (t) et au temps d'équilibre (t_e) sont calculées respectivement par les équations 29 et 30.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (30)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (31)$$

Les rendements d'élimination du colorant à un instant (t) et au temps d'équilibre sont donnés respectivement par les équations 31 et 32.

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (32)$$

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (33)$$

q_e et q_t sont les quantités adsorbées du BM à l'équilibre et à l'instant t respectivement.

C_0 : La concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse (mg/L).

C_t : La concentration résiduelle de la solution de BM à l' instant t (mg/L).

m : La masse de l'adsorbant (g).

V : Volume initial de solution de colorant (ml).

chapitre 4

Dans ce chapitre nous donnons d'abord les caractéristiques physico-chimiques de notre adsorbant (la zéolite). Nous donnerons ensuite les résultats des tests d'adsorption d'un polluant textile qui est le Bleu de Méthylène (BM) par la zéolite. Il s'agit de proposer le schéma le plus adéquat permettant d'éliminer le maximum possible de ce polluant. Pour cela, nous nous sommes intéressées à l'optimisation des principaux paramètres du processus d'adsorption du système zéolite/BM, tel que : la concentration en BM, la masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, la température, le pH du milieu réactionnel et la force ionique, dans le but d'évaluer la capacité d'adsorption maximale de la zéolite et de définir les conditions optimales pour une adsorption maximale.

I. Caractérisation de l'adsorbant

I.1. Caractéristiques physico-chimiques

Nous avons rassemblé dans le tableau 3, quelques caractéristiques physico-chimiques de la zéolite. Il ressort de ce tableau, que la zéolite a un $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,90$ (Figure 14), des taux d'humidité et une perte au feu faibles.

Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant

Caractéristique	Valeur
pH_{pzc}	6,90
Masse volumique apparente (g/mL)	0,947
Taux d'humidité (%)	0,04
Perte au feu(%)	0,6

Le pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique de l'adsorbant et connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette de matériau. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure ci-dessous.

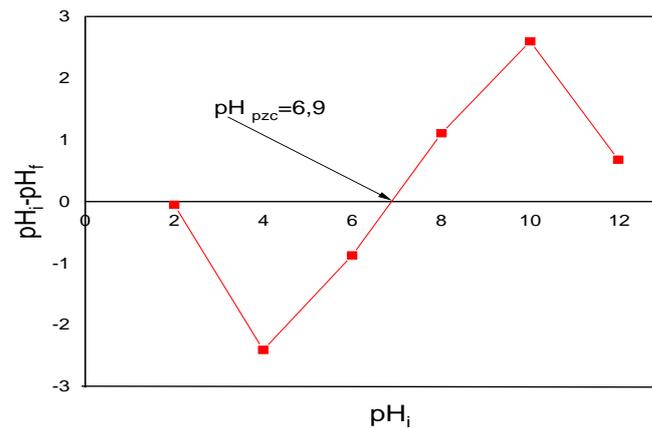


Figure 13 : pH de charge nulle (pH_{pzc}) de la zéolite.

C'est une méthode analytique qui a fait l'objet de plusieurs études. La détermination du point de charge zéro est importante au regard des forces électrostatiques adsorbant-adsorbé qui jouent un rôle important lors de l'adsorption [47].

Notre adsorbant qui est la zéolite a un $pH_{pzc} = 6,9$, en dessous du pH_{pzc} l'adsorbant est chargé positivement, tandis qu'au delà de ce pH, la surface de l'adsorbant étudié est chargée négativement.

I.2. Analyse par spectrophotométrie IR

Le spectre d'absorption infrarouge de notre adsorbant est représenté sur la figure14:

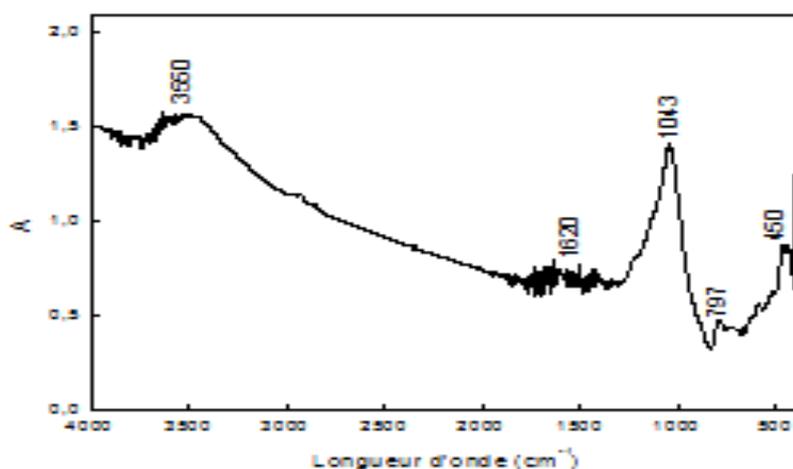


Figure 14 : Spectre infrarouge de la zéolite

Le spectre d'absorption infrarouge de la zéolite (Figures 14) montre la présence de :

Une bande large à 3550cm^{-1} qui est due aux vibrations des groupements Si-OH et OH de la zéolite [76], une bande à 1620cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison H-O-H.

La bande à 1043cm^{-1} représente une élongation interne de tétraèdre interne de SiO_4 . Une bande à 797cm^{-1} correspond à l'élongation symétrique *Si-O-Al*, *Si-O-Si*.

II .Effet de différents paramètres sur l'adsorption

II.1. Influence du temps de contact et de la concentration sur la capacité d'adsorption

Les résultats des cinétiques d'adsorption du Bleu de méthylène sur zéolite pour les différentes concentrations étudiées (10, 25, 50, 75 mg/L) sont représentés sur la figure 15.

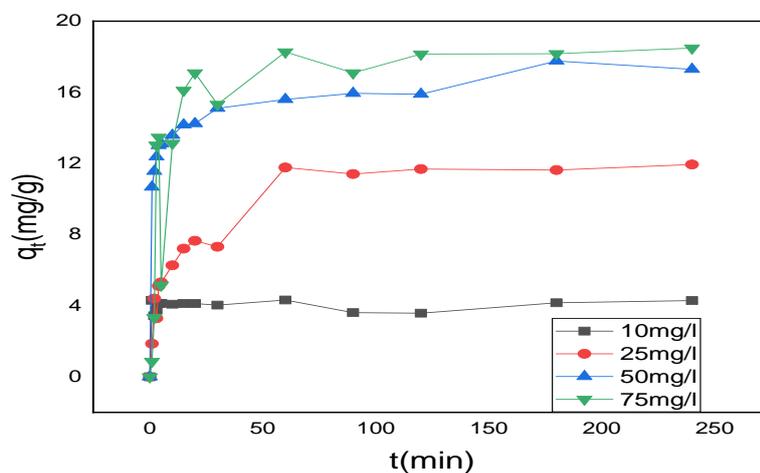


Figure 15 : Evolution de la quantité adsorbée de BM en fonction de temps de contact pour différentes concentration initiale de BM ($\omega=400\text{tr/min}$; $m=1\text{g}$; $V=500\text{ml}$; $T=25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$)

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent que:

L'évolution de la capacité de rétention du bleu de méthylène sur la zéolite à différentes concentrations en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation. On peut constater que les courbes de fixation du bleu de méthylène peuvent se diviser en deux parties : la première partie de la cinétique correspondant à une phase très courte, où la fixation du bleu de méthylène est très rapide, elle est réalisée dans les premières minutes de l'adsorption et d'une phase deuxième de rapidité moyenne où la quantité adsorbée évolue plus lentement et le taux d'adsorption est relativement faible. Cette dernière est bien représentée par un palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du bleu de méthylène sur des sites facilement accessibles probablement

localisés sur les surfaces externes des supports solides, suivie d'une diffusion moléculaire des colorants vers les sites d'adsorption moins accessibles, avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés. La fixation rapide s'explique par la grande affinité des supports à la rétention du bleu de méthylène et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants.

Le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées, il varie entre 20 et 50 min pour toutes les concentrations étudiées, l'augmentation de la concentration initiale en colorant, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée sur la surface adsorbant utilisée (zéolite) figure 16. Dans ce cas, les résultats obtenus montrent que si la concentration initiale du bleu de méthylène dans la solution est faible, ils s'adsorbent uniquement en surface pour former une monocouche pendant un temps très court et lorsque la concentration initiale est élevée, il y aura en conséquence plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules des adsorbants que par conséquent la rétention devient plus importante[77].

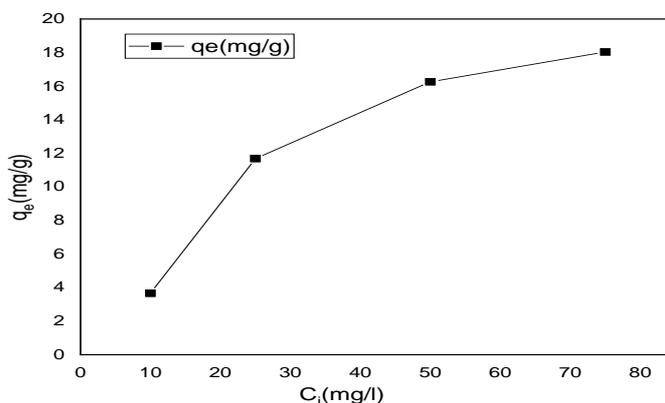


Figure 16: Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale du BM

II.2. Effet du pH

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer : la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbant et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [78]. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable. Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur

l'adsorption pour une concentration initiale de 75 mg/L et une masse de 0,2g dans un volume de 100 mL, une température 25°C et un temps de contact de 120 min, L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. De la soude concentrée a été utilisée pour avoir des pH basiques. Les résultats sont représentés sur la figure 17.

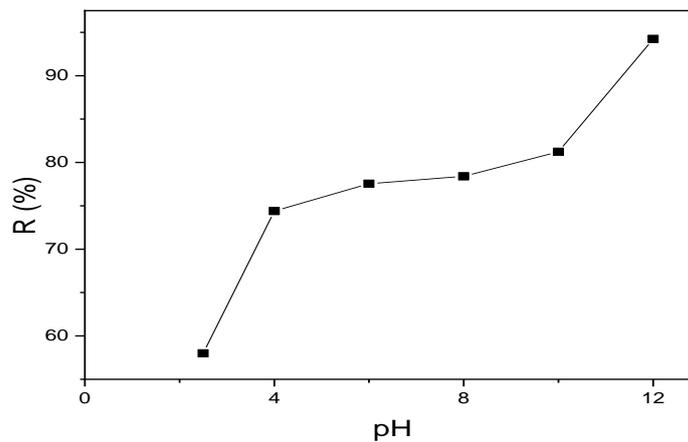


Figure17 : Effet du pH sur l'adsorption du BM sur la zéolite (m=0,2g ; V=100ml ; C=75mg/l ; T=25 ±2 °C ; t_{éq}=120min)

A partir de la figure 17 on observe une augmentation de taux d'élimination du BM lorsque le pH de la solution augmente (2 à 12). L'évolution de rendement dans le domaine des pH étudiés s'explique par le fait que lorsque le pH est supérieure au pHPzc (pHPzc = 6,90), la surface de zéolithe est chargée négativement et les molécule des colorants cationiques (BM) en solution sont chargées positivement [79]. L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges de la zéolithe et de colorant. Ces interactions augmentent lorsque le pH augmente car la surface de l'adsorbant devient de plus en plus négative lorsque la solution devient de plus en plus basique. Un meilleur rendement (95%) est obtenu pour un pH de 12.

II.3. Effet de la quantité d'adsorbant

Cette étude a été menée dans le but de déterminer la quantité optimale de l'adsorbant à introduire dans 100mL ml de solution de BM. L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans l'intervalle 0,05 – 0,5 g. La courbe de la figure 18 montre qu'une masse de 0,4 g de la zéolite est capable de fixer un maximum de colorant de l'ordre de 95 %. Au-delà de cette quantité, le pourcentage devient constant. Une augmentation de l'adsorption avec la concentration massique de l'adsorbant peut être attribuée à une plus grande surface et la disponibilité de plus de sites d'adsorption.

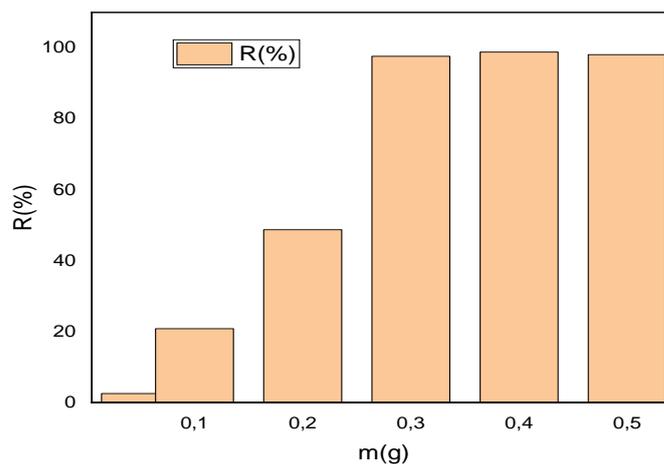


Figure 18 : Effet de la masse de la zéolite sur l'adsorption du BM
($C_0 = 75 \text{ mg/l}$, $V = 100\text{mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\omega = 450\text{trs/min}$)

II.4. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans le processus d'adsorption qui met en jeu le transfert de matière. L'agitation permet d'homogénéiser la distribution des molécules de l'adsorbant dans la solution de l'adsorbat et de réduire l'épaisseur de la couche limite de diffusion qui entoure les grains d'adsorbant. Dans le but de déterminer l'effet de l'agitation sur le rendement de décoloration, nous avons mis en contact des solutions de concentration initiale de 75mg/L, $V = 100\text{mL}$ et 0,2g de la zéolite. Nous avons varié la vitesse d'agitation de 200 à 600 rpm.

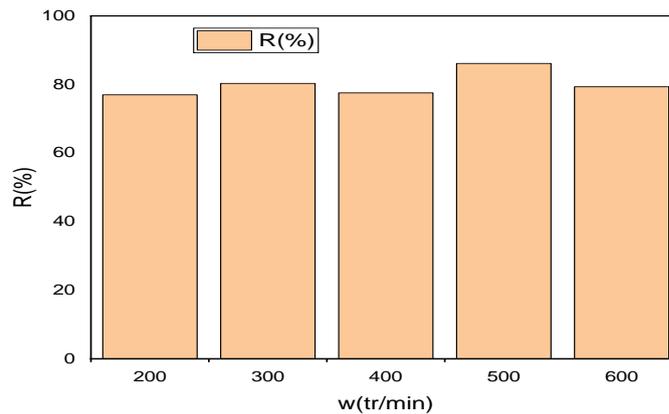


Figure 19: Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM,

($C_0=75\text{mg/l}$; $m=0,2\text{g}$; $V=100\text{mL}$; $T=25\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{eq}}=120\text{min}$)

Les résultats obtenus (figure 19), ont montré que la variation de la vitesse d'agitation n'a pas d'effet sur le phénomène d'adsorption de Bleu de Méthylène.

II.5. Effet de la force ionique sur la décoloration

Il est connu que les eaux résiduaires de textile contiennent, à des concentrations variables, des ions organiques et inorganiques, principalement des cations et des anions tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates, les carbonates et les hydrogénocarbonates [80], donc il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique sur l'adsorption. Dans cette étude on a pris NaCl comme modèle pour étudier son influence sur l'adsorption de BM sur la zéolite. On a ajoutés des quantités croissantes (0,25 à 1,25g) de NaCl à la solution de concentration 75mg/L de colorant (BM). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 20 :

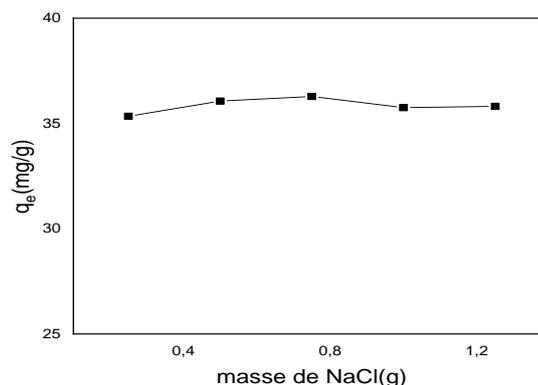


Figure 20 : Effet de la force ionique sur l'adsorption de BM sur la zéolite ($C_0=75\text{mg/L}$;

$m=0,2\text{g}$; $V=100\text{mL}$; $T=25\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{eq}}=120\text{min}$)

Les résultats de la figure 20, montrent que l'ajout de NaCl n'as pas d'effet sur la quantité du BM adsorbé sur la zéolite, donc la force ionique n'influe pas l'adsorption de BM sur la zéolite.

II.6. Influence de la température et détermination des paramètres thermodynamiques

La température a 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.

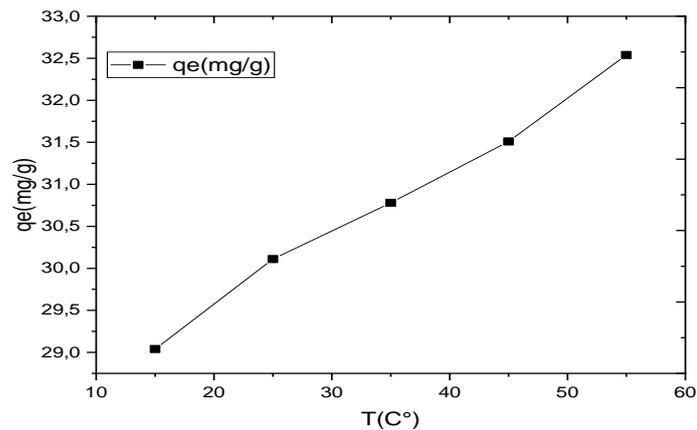


Figure 21 : Effet de la température sur la quantité de BM adsorbée à l'équilibre ($C_0=75\text{mg/L}$; $\omega =400\text{tr/min}$; $t_{\text{eq}}=120\text{min}$; $m=0,2\text{g}$; $V=100\text{mL}$).

L'augmentation de l'adsorption dans l'intervalle de température de 15 à 55°C, signifie que le processus d'adsorption d'adsorbat sur l'adsorbant 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 [81].

La représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ (figure 22), est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer respectivement les variations standard de, l'enthalpie, l'entropie et de l'énergie libre. Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de la courbe, sont regroupés dans le tableau 4.

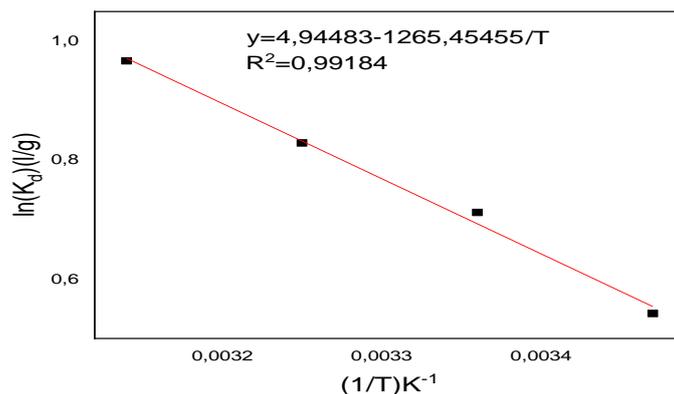


Figure 22 : Variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$

Tableau 5 : Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié

T (k°)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.k ⁻¹)	R ²
288	-1,31392	10,52	41,09	0,99184
298	-1,72482			
308	-2,13572			
318	-2,54662			

La valeur de l'enthalpie standard de l'adsorption du BM par la zéolite est négative ce qui confirme que le processus d'adsorption est endothermique. La valeur de l'enthalpie est inférieure à 40 KJ/mol, ce qui signifie que l'adsorption est de nature physique (physisorption). Les valeurs de l'enthalpie libre sont négatives ce qui signifie le mécanisme d'adsorption est spontané. La valeur positive de ΔS° signifie l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide.

II.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les études d'adsorption dépendent en grande partie des cinétiques de réaction et le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant [82]. Les modèles les plus couramment utilisés pour la modélisation des cinétiques sont : le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-second ordre [83].

a. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

L'étude a porté sur la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) pour différentes concentrations. Nos résultats sont représentés sur la figure 23.

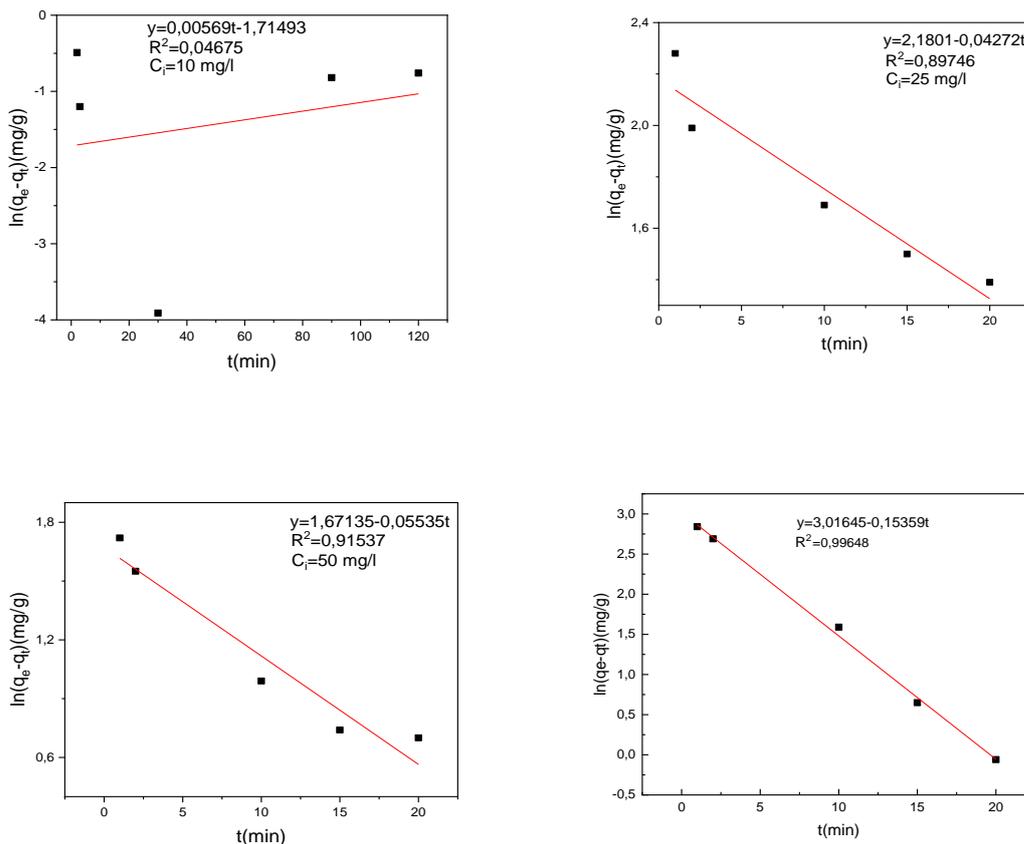


Figure 23: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de pseudo premier ordre pour différentes concentrations (10, 25, 50 et 75 mg/L)

Tableau 6 : Les constantes de modèle pseudo premier ordre.

C_i (mg/l)	R^2	K_1 (min^{-1})	q_{ecal} (mg/g)	q_{exp} (mg/g)
10	0.04675	0.00569	0.18	4.05
25	0.89746	0.04272	8.85	11.68
50	0.91537	0.05535	5.32	16.26
75	0.99648	0.15359	20.42	18.03

b. Modèle du pseudo-second ordre

L'étude a porté sur la variation de (t/q_t) en fonction du temps (t) pour différentes concentrations. Nos résultats sont représentés sur la figure 24

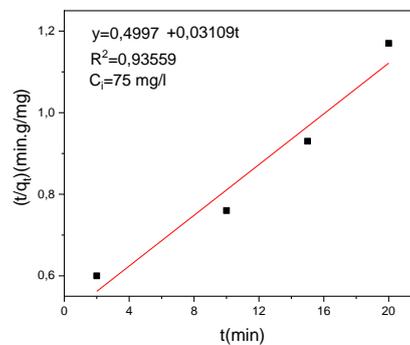
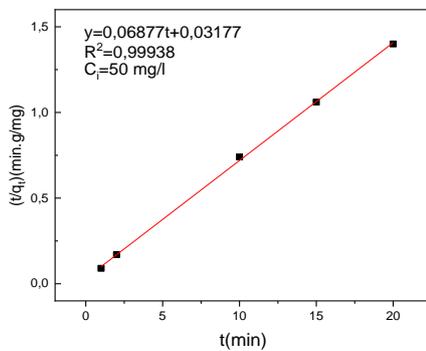
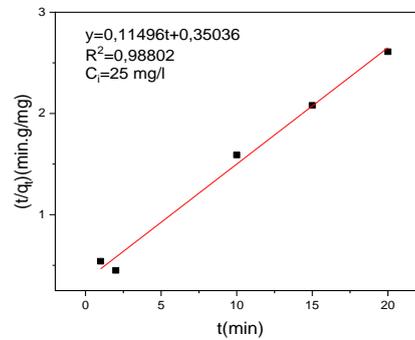
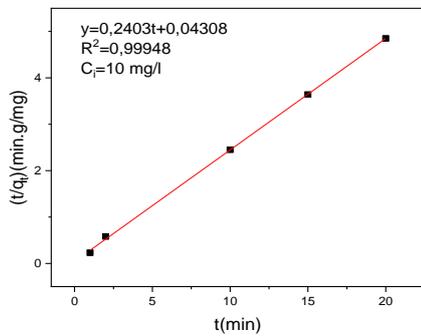


Figure 24: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de pseudo second ordre pour différentes concentrations (10, 25, 50 et 75mg/L)

Tableau 7: Les constantes de modèle pseudo second ordre.

C_i (mg/l)	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_{ecal} (mg/g)	$q_{e\ exp}$ (mg/g)
10	0.99948	1.341	4.16	4.05
25	0.98802	0.038	8.70	11.68
50	0.99938	0.149	14.54	16.26
75	0.93559	0.00193	18.034	32.16

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [12]. pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption de colorant sur la zéolite pour les concentrations 10, 25 et 50mg/L en BM. Pour la concentration 75mg/L en BM, le processus d'adsorption est régi par le modèle cinétique de pseudo-premier-ordre.

II.3 Etude d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception des adsorbants, il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour notre support.

Afin de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur la figure 25. C'est une isotherme de type H selon la classification de Giles. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant à faibles concentrations. Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de colorant

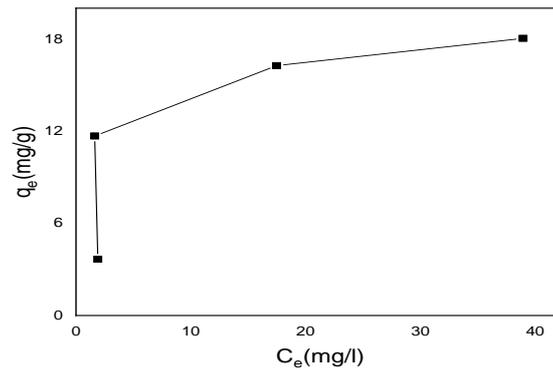


Figure 25: Isotherme de l'adsorption du BM sur la zéolite

II.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans cette partie de ce chapitre, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

- **Modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir, se base sur des principes fondamentaux, où la molécule adsorbée est située sur une place bien précise du matériau adsorbé. Chaque site peut occuper une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique, et indépendante.

La figure 26 montre que le processus d'adsorption du colorant BM par la zéolite, est décrit de façon satisfaisant par le modèle de Langmuir, le facteur de corrélation

est proche de l'unité. La valeur calculée de la capacité maximale d'adsorption est proche de la valeur expérimentale (18 mg/g).

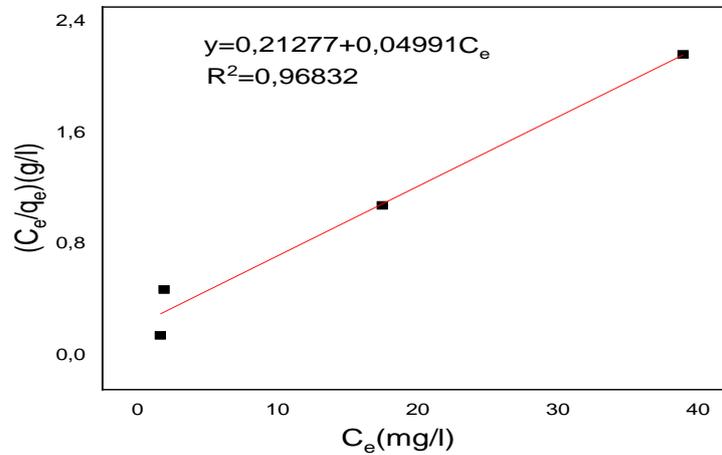


Figure 26: Modèle de Langmuir

- **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est empirique et simple, il établit une relation entre la quantité de soluté adsorbée et la quantité restante en phase liquide

La figure 27 montre que le modèle Freundlich n'est adapté pour décrire l'isotherme d'adsorption du BM par la zéolite, le facteur de corrélation dans ce cas est très faible ($R^2 = 0,32$).

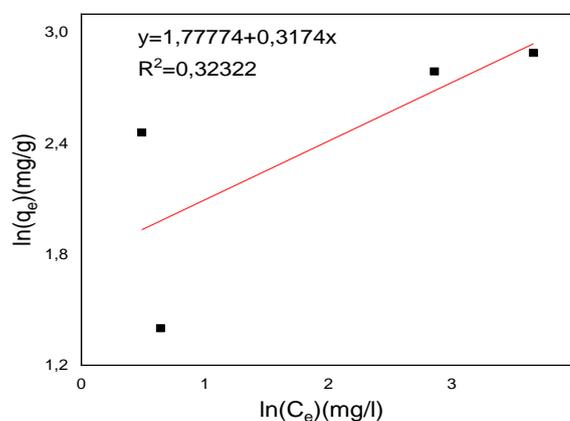


Figure 27: Modèle de Freundlich

Les constantes des modèles de Langmuir et Freundlich sont représentées dans le tableau 7 ci- dessous :

Tableau 8: Constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich

Isotherme de Langmuir				Isothermes de Freundlich	
R ²	0.96832			R ²	0.32
K _L (L/mg)	0.235			n	3.15
q _{max} (mg/g)	20.036			K _f mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹	5.92
R _L	10	25	50		
	0.22985	0.1455	0.0784	0.0537	

• **Modèle de Temkin**

L'application du modèle de Temkin sous sa forme linéaire, c'est –à-dire en portant q_e en fonction de ln C_e (figure 28) montre que la courbe ne présente pas une linéarité. Par conséquent, l'adsorption du BM par la zéolite n'obéit pas au modèle de temkin.

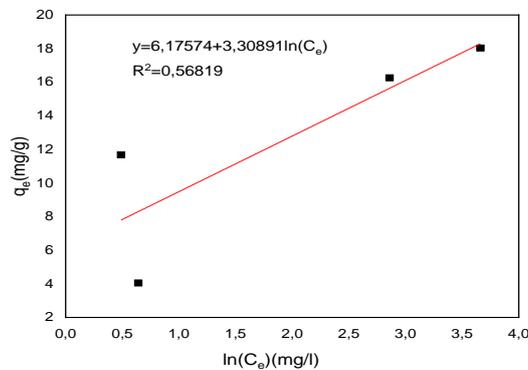


Figure 28: Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Temkin

Conclusion générale

D'après les résultats obtenus lors de l'étude d'élimination du bleu de méthylène en solution sur la zéolite, nous pouvons conclure que :

- ✓ Les résultats ont montré que la rétention du BM sur la zéolite est rapide, entre 30 et 50min est suffisante pour atteindre l'équilibre adsorbant/adsorbat.
- ✓ La quantité du BM adsorbée augmente avec l'augmentation du pH, et la condition optimale a été trouvée à un pH égal 12. A pH basique, la charge superficielle devient plus négative ce qui conduit à l'augmentation de la capacité d'adsorption. L'adsorption ne dépend ni de la vitesse d'agitation, ni de la force ionique.
- ✓ Le taux d'élimination du colorant BM croit avec la quantité d'adsorbant introduite, jusqu'à la dose optimale (0,3g), au-delà de cette quantité, le pourcentage devient constant. Ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface de contact offerte par l'adsorbant.
- ✓ L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du colorant BM a montré que l'augmentation de la température favorise la capacité d'adsorption du colorant. La valeur de ΔH calculée est inférieure à 80 kJ/mol est positive, ce qui montre que l'adsorption est endothermique et de nature physique. Les valeurs négatives de ΔG° , montrent que le processus est spontané.
- ✓ L'isotherme d'adsorption du BM sur la zéolite est de type (H) selon la classification de Gill ; les molécules du BM s'adsorbent en couche mono-moléculaire, ce qui est en corrélation avec le modèle de Langmuir.
- ✓ Pour les concentrations 10, 25 et 50mg/L, Le modèle de pseudo-second ordre est bien adapté pour le processus d'adsorption. Pour la concentration 75mg/L en BM, le processus d'adsorption est régi par le modèle cinétique de pseudo-premier-ordre.

De l'ensemble des résultats, on retiendra que la zéolite est un bon adsorbant du bleu de méthylène. L'adsorption solide-liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par les polluants solubles.

En perspective on souhaitera appliquer cette étude d'adsorption sur un rejet textile.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] : D. Gaujous, la pollution des eaux aquatiques, 2em addition. (43) ,2008.

[2] : A. Bennani Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse and A. Yaacoubi, « Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi », Journal of Water Science, 23(4) (2010) 375-388.

[3] : A. Majouli, S. Tahiri, S. Alami Younssi, H. Loukili, A. Albizane, Ceram. Int, 38, 4295, (2012).

[4]: S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju, « Sequestration of dye from textile industry waste water using agricultural waste products as adsorbents», Journal of Environmental Chemical Engineering, (2013) p13.

[5] : H. Jabraoui, « Etude théorique de l'adsorption sélective du phénol par des matériaux zéolithiques pour la purification des biocarburants », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2019).

[6] : S. Guiza, M. Bagane. Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. Revue des sciences de l'eau. 2013;26(1):39-50.

[7] : <https://www.lecourrier.vn/lancement-dun-rapport-sur-les-risques-lies-a-leau-pour-lindustrie-textile/575245.html>

[8] : A. Merakchi, « Utilisation des bio polymères modifiés d'origines végétale et animale dans le traitement des eaux », Thèse De Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2019).

[9] : M. S. Metahri, « élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la step est de la ville de tizi-ouzou », Thèse De Doctorat, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, (2012).

[10] : H. Mesrouk, « Caractérisation physico-chimique et étude de l'évolution spatio-Temporelle de quelques polluants organiques dans les points de rejets d'eaux usées de la région de ouargla, et contribution à la mise en place d'un protocole de leur traitement», Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2017).

[11] : S. Tababouchet, « Etude de la pollution des eaux superficielles et souterraines du bassin versant du sebaou », mémoire de Magister, Ecole Nationale Supérieure D'Hydraulique - Arbaoui Abdellah, (2017).

[12] : I. Bousnoubra, K. Djebbar , « Contribution à l'élimination de colorants (vert de méthyle et bromocrésol pourpre) par procédés photochimique en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption(vert méthyle) sur ZnO », thèse de doctorat, Université Des Frères Mentouri Constantine, (2017).

[13] : A. Ivanowsky, « Ouvrages d'assainissement des eaux et qualité du milieu récepteur en zone urbaine. Cas de rejets dans la Marque à Villeneuve d'Ascq », Thèse de Doctorat Université de Lille 1 (France), 2016, 229 p.

[14] : F. Taghezout, « Impact environnemental des rejet d'eau Le Long Du Littoral Algérien », Mémoire de Magister, (2017).

[15] : C. jeandel, R . Mosseri, « le climat à Découvert », CNRS EDITIONS : paris ,2011

[16] : N. Abibsi, « Reutilisation des eaux usées épurées par filtres plantes (phytoepuration) pour l'irrigation des espaces verts application á un quartier de la ville de Biskra », Université Mohamed KHider de Biskra, (2011).

Références bibliographiques

[17] : F. Bendjammaa, B. Baghiani, A. Amiraoui, H. Amireche , « Impact des eaux usées de quelques unités industrielles sur l'oued ghourzi », Science & Technologie,41 (2015)85-94.

[18] : B. Benkaddour, « Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie) », Thèse De Doctorat, Délivré par Université de Perpignan Via Domitia, et Université de Mostaganem, (2018).

[19] : K. Andaloussi, F. Dimane, K. Haboubi, I.Hanafi, A. El Himr, « Impact Des Facteurs de Pollution Sur La Qualité des Eaux de la zone Aval de la Vallée de l'Oued Nekor (Al-Hoceima, Maroc), European Scientific Journal,(2017) 44-54.

[20] : A. Dal, « Évaluation de la qualité des eaux souterraines de constantine et étude du potentiel d'utilisation d'un matériau naturel enrobé par un polymère pour le traitement des eaux », Université des Frères Mentouri Constantine 1, (2021).

[21] : H. Ben Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati , « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods », Journal of Water Science ,24(3)(2011) 209-238.

[22] : S. Amiar, S. Belameiri, « Synthèse des nanoparticules de ZnO par la méthode de précipitation. Application à la dégradation d'un polluant organique par voie photocatalytique en milieux aqueux », master académique, Université de Abdel Hamid Ibn Badis Mostaganem, (2021)

[23] : S. Aga, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles par des résidus issus de l'industrie agroalimentaire », mémoire de magister, (2015)

[24] : Y. Zidane, « Traitement des eaux résiduaires renfermant des colorants textiles par matériaux biodégradables », mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, (2014).

[25] : Z. Bahnes , « Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif »,Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2018).

[26] : Y. dali, « Purification et caractérisation de l'attapulgite algérienne application à l'adsorption du bleu de méthylène », Mémoire de Magister, Université d'Oron,(2012).

Références bibliographiques

- [27] : F. Ouadjenia, « Cinétique et modélisation de la capture du dioxyde de carbone et adsorption de métaux lourds et de colorants par la vase de Chorfa », Thèse de Doctorat , Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes,(2015).
- [28] : A. Berrazoum, « Application des Biomasses à la Récupération des Polluants des Eaux Usées », thèse de doctorat, université de é Mustapha Stambouli Mascara, (2017).
- [29]: K. Hunger, «Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications », Ed Wiley vch (2003)
- [30] : R. Boudia, « étude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active », thèse de doctorat, (2021).
- [31] : N. Sedira. « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », Mémoire de magister, Université of Souk-Ahras, (2013).
- [32] : N. Babakhouya, K. louhab, « adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels » beau bassin 2017.
- [33] : D.N. Kouetcha. « Adsorption dans un milieu carboné lamellaire nanoporeux : simulation Monte Carlo Grand Canonique, synthèse et caractérisation ». Thèse de doctorat. Université d'Orléans, (2017).
- [34] : W. Chekirou, « étude et analyse d'une machine frigorifique solaire à adsorption », thèse de doctorat, université de constantine, (2008).
- [35] : N. Nordine. « Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique ». Thèse de doctorat, université sidi bel abbés. (2018).
- [36] : Y. Bentahar. « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ». Thèse de doctorat. Université Côte d'Azur (ComUE), 2016.
- [37] : R. Hourri, M. Kebaili, S. Mogdad, « Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants », Mémoire de master, Université de Ouargla (2020).

Références bibliographiques

- [38] : M, Arabi. « Traitement des margines par irradiation gamma et par adsorption sur différents sols dans les conditions conventionnelles et sous irradiation des micro-ondes. Analyse et caractérisation ». Thèse doctorat. Université de Tizi-Ouzou, (2021).
- [39] : M. A. Slasli. « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale ». Thèse doctorat. Université de Neuchâtel, (2002).
- [40] : <https://www.researchgate.net/profile/Lesage-Nicolas/publication/50193642/figure/fig10/AS:669477255516171@1536627224423/11-Representation-des-differentes-etapes-de-la-cinetique-d'adsorption.png>.
- [41] : B. Boulhouchet ; A. Mennour. « Elimination de micropolluants en solution aqueuse par adsorption sur des supports bruts et modifiés », Thèse de doctorat, université des frères mentour de constantine, (2019).
- [42] : S. Fafa, S. « Dehmen. Etude de l'adsorption du Crystal Violet par le feldspath d'Ain Barbar (Annaba) », mémoire de master, université de Jijel, (2020).
- [43] : K. Chinoune, « Elimination des ions métalliques Cd(II) et Cu(II) en solution aqueuse par une sépiolite naturelle », mémoire de master, université d'Oran (2013).
- [44] : M. Khelifa. « Adsorption d'un produit pharmaceutique par une argile de type 1: 1 modifiée chimiquement ». Mémoire de mastère. Université Mostaganem, (2019).
- [45] : N. Sedira. « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes ». Mémoire de mastère. Université de Souk Ahras, 2013.
- [46] : A. Berrazoum. « Application des Biomasses à la Récupération des Polluants des Eaux Usées », Thèse de doctorat, université Mustapha Stambouli Mascara, (2019).
- [47] : N. Chaouche. « Etude de l'élimination d'un colorant par adsorption sur le Kaolin activé », mémoire de master, Université de bouira, (2019).
- [48] : A. O. Sánchez. « Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux à la séparation de gaz modélisation, caractérisation et méthodologie de sélection. Milieux fluides et réactifs ». Thèse de doctorat. Université de Pau et des Pays de l'Adour, (2019).

- [49] : C. Djelloul. « Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles », Thèse de doctorat. Faculté des sciences et de la technologie UM Biskra, (2014).
- [50]: E. Mohammad, M. Hadavifar, H. Veisi, «Kinetics and thermodynamics of mercury adsorption onto thiolated grapheme oxide nanoparticles», Polyhedron, 173 (2019) 114139.
- [51]: D. Ingrachen-Brahmi, H. Belkacemi, L. Ait Brahem-Mahtout, «Adsorption of Methylene Blue on silica gel derived from Algerian siliceous by- product of kaolin ». J. Mater. Environ. Sci., 2020, Volume 11, Issue 7, Page 1044-1057.
- [52] : I. Lansri. « Elimination des colorants textiles par des sorbants naturels », Thèse de doctorat, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid, (2021).
- [53] : S. Boumchita, A. Lahrichi, Y. Benjelloun, S. Lairini, V. Nenov, & F. Zerrouq. «Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato Peel». J. Mater. Environ. Sci. 7 (1) (2016) 73-84.
- [54] : F. Al Madani. « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles ». Thèse de doctorat, Université de Poitiers (France), (2008).
- [55]: T. Chouchane, M. Yahy, A. Boukari, A. Balaska, S. Chouchane. Adsorption of copper in solution by the kaolin ». J. Mater. Environ. Sci. 7 (8) (2016) 2825-2842.
- [56]: K. S. Gbamele, G. P. Atheba, B. K. Dongui, P. Drogui, D. Robert, D. O. Kra, & A. Trokourey. « Contribution à l'étude de quatre charbons activés à partir des coques de noix de coco ». Afrique Science, 12(5) (2016) 229 - 245.
- [57] : M. Kessoum, V. Caqueret, O. Chedeville, B. Cagnon, S. Bostyn, & C. Porte, « Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif ». (2014).
- [58] : K. Belaid, S. Kacha. « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. » Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science 24.2 (2011) : 131-144.

Références bibliographiques

- [59] : K. Belazizia. « Adsorption du bleu de méthylène sur différents matériaux activés, en milieu aqueux », mémoire de master, université Oum El-Bouaghi, (2018).
- [60] : D. Chawki, « expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles », thèse de doctorat, université de Biskra, (2014).
- [61]: S. Liang, X. Guo, N. Feng, Q Tian, « Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+$ type orange peel adsorbents », Journal of Hazardous Materials, 174 (2010) 756–76.
- [62] : S. Bouzid, « Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums », Thèse doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (2015).
- [63] : L. M. Sun, F. Meunier, « Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines », Techniques de l'Ingénieur, J 2730 (2015).
- [64]: F. çeçen, ö. Aktas, « activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatments», 1st ed, wiley, 2011.
- [65] : M. Rechache, « synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de polymères », thèse de doctorat, université Ahmed ben Bela Oran, (2019).
- [66] : N. Etili, « Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture de dioxydes de carbone en post - combustion », thèse de doctorat, Ecole Nationale supérieure des Industries chimique, (2008).
- [67] : M. kadari, « Etude de l'élimination de quelques éléments toxiques par différents extractants », thèse de doctorat, Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès, (2016).
- [68] : K. Rouina, « Elaboration de la zéolithe ZSM-12 et étude de sa capacité de chargement d'un principe actif », mémoire de Master, Université de Oum El Bouaghi, (2019).
- [69] : B. A. Didier, « Etude thermodynamique des systèmes gaz-zéolithe. Le modèle des grands éléments de structure ». Thèse de doctorat de Grenoble, (1978).
- [70] : S. Ichalal, Caractérisations physico-chimiques et valorisation du tuf du gisement de Tinebdar (Algérie) », mémoire de Master, Université A. MIRA – Béjaïa (2014).

Références bibliographiques

[71] : J. Reungoat, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolites et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels », thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2007).

[72]: D. Skoog, *Analisis Instrumental*, 2nd ed. Mc Graw Hill, México, (1989).

[73]: H. Aksas, étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse de doctorat, Université M'Hamed Bougara Boumerdes 2012.

[74]: B. K. Nandi, and al, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *J. Hazard. Mater* (2009) 387–395.

[75]: A. Behilil, D. Lahcene, B. Zahraoui, H. Benmehdi, M. Belhachemi, A. Choukchou-Braham, « Dégradation d'un colorant cationique par la photocatalyse solaire à travers une argile Algérienne imprégnée avec TiO₂ », *Algerian Journal of Environmental Science and Technology* . Vol.6. No4,(2020) 2437-1114 .

[76]: B. Mehdi, H. Belkacemi, D. Brahmi-Ingrachen , L. Ait Braham, L. Muhr, Study of nickel adsorption on NaCl-modified natural zeolite using response surface methodology and kinetics modeling, *Groundwater for Sustainable Development* 17 (2022) 100757.

[77]: F. Plassard; T. Winiarski; M. Petit-Ramel. Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, vol.42 pp99-111

[78]: L. Mouni, D. Merabet, A. Bouzaza, L. Belkhiri « Removal of Pb (II) from aqueous solution by adsorption using activated carbon developed from Apricot stone», *Desalination and Water Treatment*, 276,(2013)p148–153.

[79]: R. Ghibate, O. Senhaji, R. Taouil, Kinetic and thermodynamic approaches on Rhodamine B adsorption onto pomegranate peel, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 3(2021)100078.

[80]: A. Aarfane, S. Tahiri, A. Salhi, G. El Kadiri Boutchich, M. Siniti, M. Bensitel, B. Sabour, M. El Krati, Adsorption des colorants Bleu de méthylène et Red195 en milieu aqueux par l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre : Etude cinétique et thermodynamique, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (10) (2015) 2944-2957

Références bibliographiques

[81]: M. Salleh, K. Mahmoud, W .A. karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*, (2011). Vol 280, p1-13.

[82]: D. Ait Salem, Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel, mémoire de master Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2018

[83]: F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Université Ferhat Abbas Setif-1, 2014