

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Bejaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

BOUAKLI Abdeslam

OUNNAS Kossyla

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

Spécialité : Analyse

Elimination d'un colorant textile basique par
Adsorption sur une Mordénite naturelle

Soutenu le :23/06/2014

Devant le jury composé de :

BOUROUNA	Mustapha	Président
BOUZIDI	Nedjma	Examineur
MALEK	Nouara	Examineur
AIT BRAHAM	LiLa	Encadreur

2013-2014

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

*En second lieu, nous tenons à remercier notre promotrice Madame **Ait BRAHAM LILA** ; son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.*

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Liste des tableaux

Tableau II-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.....	15
Tableau II.1 : Propriétés de la Mordénite étudiée.....	37
Tableau II.2 : Caractéristiques du colorant Rouge Asucryl GRL	37
Tableau III.1 : Représentation des résultats obtenue a partir de la droite de $1/V_{ads}(p_0/p-1)$ en fonction de p/p_0	55
Tableau III.2 : Résultats BET obtenu	57
Tableau III.3: Résultats du modèle Dubinin-Radushkevich du mordénite naturelle.....	58
Tableau III.4: Caractérisation des pores du mordénite naturelle.....	59
Tableau III.5: Tableau récapitulatif des résultats de la caractérisation texturale des deux échantillons	60
Tableau III.6 : Le taux d'élimination de rouge Azucryl à déffirente concentration initiales de rouge Azucryl	65
Tableau III.7 : Représentation des paramètres d Langmuir	67
Tableau III.8 : Représentation des paramètres de Freundlich	68
Tableau III.9 : Les paramètres de Hall	68
Tableau III.10 : Représentation des paramètres de Hall pour déférente concentrations.....	68
Tableau III.11 : Représentation des paramètres d'Elovich	69
Tableau III.12 : Représentation des paramètres de modèle de Temkin	70
Tableau III.13 : Représentation des paramètres de modèle de Dubinin-Radushkevich.....	70
Tableau III.14 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption 1 ^{er} et 2 ^{eme} ordre	73
Tableau III.15 : Les paramètres de modèle de diffusion intraparticulaire	74
Tableau III.16 : Les paramètres thermodynamique	75

Liste des figures

Fig I.1 : Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux	4
Fig I.2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et <i>al.</i>	6
Fig I.3: La molécule anthraquinone	18
Fig I.4: Jaune 2 (colorant diphénylamine)	19
Fig I.5: Jaune 11	19
Fig I.6 : Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre	20
Fig I.7: Structure de l'indigo	20
Fig I.8 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène	21
Fig I.9: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé	21
Fig I.10: Les groupes réactifs du colorant réactif	22
Fig I.11: Comportement du colorant à mordant en présence du textile	23
Fig I.12 : Vues de microscopie électronique de la surface poreuse de trois types de silices..	25
Fig I.13 : Exemple de trois matériaux ayant des formes de pores très différentes	26
Fig I.14 : Représentation schématique de la structure des zéolithes.....	29
Fig I.15 : Projection de la structure de la mordénite sur (001)	21
Fig I.16 : Représentation de la structure de la mordénite	32
Fig II.1: Structure chimique du colorant textile Rouge Asucryl GRL	37
Fig. II.2: Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC	40
Fig. II.3 : Classification des boucles d'hystérésis selon IUPAC	41
Fig. II.4: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	43
Fig. II.5 : Les trois formes possibles du diagramme-t les plus rencontrées pour l'adsorption de l'azote sur les solides.....	44
Fig. II.6 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption	48
Fig II.7 : Courbe d'étalonnage du rouge Azucryl à pH entre 5 et 6	49
Fig III.1 : Représentation De spectre DRX de la mordénite naturelle	52
Fig III.2 : Présentation de spectre infrarouge de la zéolite	53
Fig III.3 : Isotherme d'adsorption d'azote par la mordénite naturelle	54
Fig III.4 : Courbe de BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35k sur la Mordénite naturelle	55
Fig III.5 : Diagramme de t-plot de la mordénite naturelle	56
Fig. III.6 : Transformée de Dubinin-Radushkevich de la zéolite	57

Fig III.7 : Représentation de volume des pores de la mordénite naturelle en adsorption (Méthode BJH).....	58
Fig III.8 : Représentation de la surface des des pores de la mordénite naturelle en adsorption (méthodes BJH)	59
Fig III.9 : Evolution du pH final en fonction du pH initial pour la zéolite	61
Fig III.10 : Effet de temps de contact sur la quantité adsorbée du rouge Azucryl sur la mordenite naturelle	62
Fig III.11 : Effet de rapport $m_{\text{mordénite}}/ V_{\text{solution}}$ sur la capacité d'adsorption de la mordenite naturelle.....	63
Fig III.12 : Effet de la concentration initiale de colorant sur la mordinite.....	63
Fig III.13 : Effet de la variation de pH sur la quantité adsorbé par la mordenite naturelle.....	64
Fig. III.14 : Effet de la variation de la température sur la quantité adsorbé par la mordenite naturelle.....	65
Fig III.15 : Isotherme d'adsorption du rouge Azucryl par la mordenite naturelle.....	66
Fig III.16 : Modèle linéaire de Langmuir de la mordenite naturelle	67
Fig III.17 : Modèle linéaire de Freundlich de la mordénite naturelle	67
Fig III.18 : Représentation de modèle linéaire d'Elovich pour la mordenite naturelle.....	69
Fig III.19 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.....	69
Fig.III.20: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Dubinin-Radushkevich	70
Fig III.21 : Comparaison des cinq modèles d'isotherme d'adsorption du rouge Azucryl sur la mordenite naturelle avec celle obtenue expérimentalement.....	71
Fig III.22 : Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour différente concentration de colorant	72
Fig.III.23: Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations de colorant.....	73
Fig III.24 : Représentation graphique selon le modèle intraparticulaire pour les différentes concentrations pour la mordénite naturelle	74

Liste des abréviations

➤ SYMBOLES LATINS

A	Absorbance
B_{D-R}	Constante de Dubnin-Radushkevich
B_T	Constante de Temkin
C_0	Concentration initial du colorant (mg/L)
C_e	Concentration en équilibre (mg/L)
C_t	Concentration du colorant à l'instant t (mg/g)
dp	Diamètre de la particule (nm)
E	Energie d'adsorption ($J \cdot mol^{-1}$)
K_1	Constante de vitesse du modèle de 1 ^{er} ordre (min^{-1})
K_2	Constante de vitesse du modèle de 2 ^{eme} ordre (min^{-1})
K_d	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (min^{-1})
K_F	Constante de Freundlich ($mg^{1-(1/n)} l^{1/n} g^{-1}$)
K_L	Constante de Langmuir (L/g)
K_T	Constante de Temkin ($L \cdot mg^{-1}$)
m	Masse d'adsorbant (g)
n	Coefficient de Freundlich
q_e	Quantité du colorant adsorbée à l'équilibre (mg/g)
q_{max}	Quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g)
q_s	Quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g) de Dubnin-Radushkevich
q_t	Quantité du colorant adsorbée à l'instant t (mg/g)

R	Constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
R^2	Coefficient de corrélation
R_L	Facteur de séparation ou paramètre d'équilibre
t	Temps (min)
$t^{0.5}$	Temps de demi-adsorption
% élim	Taux d'élimination du colorant
T	Température ($^{\circ}\text{C}$)
v	Volume (L)
n	Constante de Freundlich
V_{ads}	Volume de vapeur adsorbé par 1g de solide sous une pression P
P_0	Pression de vapeur saturation à la température de l'essai en (mm Hg)
V_m	Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide
N	Nombre d'Avogadro ($\cdot\text{mol}^{-1}$)
V_M	Volume molaire de l'azote (l/mol)
V_{mic}	Volume microporeux en (cm^3/g)
D	Facteur dépendant de la température et du système gaz-solide

➤ **SYMBOLES GRECS**

ε	Constante de Polanyi
λ	Longueur d'onde (nm)
δ	Coefficient d'affinité de la vapeur
ρ	Masse volumique de l'azote

➤ **ABRÉVIATIONS**

ARE	Average Relative Error
-----	------------------------

BET	Brunauer, Emmet et Teller
CEC	Capacité d'Echange d'Ion
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
USB	Unités Structurales de Base
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
RA	Rouge azucryl
STP	Conditions standards de température et de pression
BJH	Barret Joyner et Halenda

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PARTIE I	
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
CHAPITRE I : Généralités sur le phénomène d'adsorption	
I.1 L'adsorption.....	3
I.1.1 Description du mécanisme d'adsorption.....	4
I.1.2 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	5
I.1.3. Isothermes d'adsorption.....	6
I.1.4. Classification des isothermes d'adsorption	6
I.1.5. Modèles d'isothermes	7
I.1.5.1 Isotherme de Langmuir	8
I.1.5.2 Isotherme de Freundlich	9
I.1.5.3 Modèle de Dubnin-Radushkevich.....	10
I.1.5.4 Modèle de Temkin	10
I.1.5.5 Modèle d'Elovich.....	11
I.1.6.Cinétique d'adsorption.....	12
I.1.6.1. Cinétique du premier ordre	12
I.1.6.2. Cinétique du second ordre	13
I.1.6.3.Modèle de diffusion interne ou intraparticulaire	13
CHAPITRE II : Les colorants	
II-1. Historique des colorants	14
II-2. Généralités sur les colorants.....	14
II-3. Utilisation des colorants	15
II-4. Classification des colorants.....	16
II-4-1. Classification technologique ou (appellation usuelle)	16
II-4-2. Classification technique	16
II-4-2-1. Les colorants naturels	16
II-4-2-2. Les colorants synthétiques.....	16
II-4-3. Classification chimique.....	17
II-4-3-1. Les Colorants azoïques	17
II-4-3-2. Les colorants anthraquinoniques	18

II-4-3-3. Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane	18
II-4-3-4. Les colorants polyméthiniques	19
II-4-3-5. Colorants au soufre	19
II-4-3-6. Les colorants d'alambic	19
II-4-3-7. Phtalocyanines	19
II-4-3-8. Les colorants quinoléiques	20
II-4-3-9. Colorants indigoïdes	20
II-4-3-10. Les colorants xanthènes	21
II-4-3-11. Les colorants nitrés et nitrosés	21
II-4-4. Classification tinctoriale	21
II-4-4-1. Colorants réactifs	21
II-4-4-2. Colorants directs	22
II-4-4-3. Colorants dispersés	22
II-4-4-4. Les colorants acides ou anioniques	23
II-4-4-5. Les colorants basiques ou cationiques	23
II-4-4-6. Les colorants à mordants	23
II-4-4-7. Colorants de cuve	23
II-5. Toxicité des colorants	24
 CHAPITRE III : présentation de la zéolithe	
III.1 Les matériaux poreux	25
III.1.1 Généralités	25
III.1.2 Applications des matériaux nanoporeux	27
III.2 Les zéolithes	28
III.2.1 Structure	28
III.2.2 Applications	29
III.2.2.1 Echange ionique	29
III.2.2.2 Séparation et stockage	30
III.2.2.3 Catalyse	30
III.3- La Mordénite	30
III.3.1 Structure et composition chimique de la mordénite	31
III.3.1.1 Structure de la mordénite	31

III.3.1.2 composition chimique de la mordénite	31
III.3.1.3 Classification de la mordénite	32
III.3.2 Les méthodes de synthèse de la mordénite	32
III.3.3 Propriétés de la mordénite	33
III.3.4 Utilisation de la mordénite dans l'industrie	34
III.3.4.1 En chimie.....	34
III.3.4.2 Agriculture	35
III.3.4.3 Construction	35
III.3.5 Le danger de la mordénite sur la santé	35

PARTIE II

MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTELE ET METHODES DE CARACTERISATION ET D'ANALYSE

I. Matériels et Réactifs	36
I.1- Matériels utilisés.....	36
I.2- Réactifs	36
II.2- Méthodes de caractérisation	38
II.2.1- Diffraction des rayons X (DRX)	38
II.2.2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	38
II.2.3- Mesure texturales (méthode B.E.T)	38
II.2.3.1- Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77.35K	39
II.2.3.2- Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des matériaux	41
II.2.3.2.1-Détermination de la surface spécifique	42
II.2.3.2.2-Détermination du volume poreux total.....	43
II.2.3.2.3-Characterisation de la microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes	43
II.2.3.2.4-Détermination du volume microporeux	46
II.2.3.2.5-Détermination de la distribution poreuse	46
II.3- Application de la Mordénite naturelle dans l'adsorption des colorants textile	47
II.3.1- Paramètres étudiés.....	47
II.3.2- Protocole expérimental.....	48

II.3.3- Méthode de dosage.....	48
II.3.4- Préparation des solutions étalons	48
II-3-4-1 Courbe d'étalonnage de l'appareil.....	49
II.3.5- Calcul des quantités adsorbées (q_t).....	50
II.3.6- Détermination du taux d'élimination du colorant (% élim).....	50
II.4-Etude thermodynamique.....	50

PARTIE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III .1-Caractérisation de la mordenite naturelle	52
III.1.1- Analyse structurale par (DRX)	52
III.1.2- Analyse à la spectroscopie infrarouge	52
III.1.3- Mesure texturales (B.E.T).....	53
III.1.3.1 Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77,35k	53
III.1.3.2- Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des matériaux	54
III.1.3.2.1- Détermination de la surface spécifique.....	55
III.1.3.2.2- Détermination du volume poreux total	56
III.1.3.2.3-Etude de la porosité.....	56
III.1.3.2.4- Détermination du volume microporeux	57
III.1.3.2.5 -Détermination de la distribution poreuse	58
III.1.4 Le pH point charge zéro (pH_{PZC}) de la zéolite	60
III.2 L'influence de différents paramètres sur l'adsorption	61
III.2.1. Effet du temps de contact adsorbant-adsorbat.....	61
III-2-2 Effet de variation de la masse de la mordenite naturelle sur l'adsorption.....	62
III-2-3 Effet de variation la concentration initiale de colorant.....	63
III-2-4 Effet de variation de pH.....	64
III-2-5 Effet de la variation de la température.....	64
III.2.6-Le taux d'élimination de rouge Azucyl par la mordenite naturelle	65
III.3- Isothermes d'adsorption.....	65

III.3.1- Type d'isotherme d'adsorption	66
III.3.2.- Modélisation des isothermes d'adsorption.....	66
III.3.2.1 Isotherme de Langmuir	66
III.3.2.2- Modèle de Freundlich	67
III.3.2.3 Modèle d'Elovich	68
III.3.2.3- Modèle de Temkin	69
III.3.2.4- Modèle de Dubinin et Radushkevich	70
III.3.3- Modélisation de la cinétique d'adsorption	71
III.3.3.1- Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)	72
III.3.3.2- Modèle cinétique du second ordre	72
III.3.3.3- Modèle de diffusion intra particulaire.....	74
III.4 calcul des parametres thermodynamique	75
CONCLUSION	77

Introduction

INTRODUCTION

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les composés aromatiques en général, qui ont une toxicité certaine, sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. De leur côté, les eaux résiduaires des industries textiles sont, elles aussi, chargées de nombreux micropolluants organiques, notamment certains détergents et colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables.

Les procédés classiques de purification ont montré leurs limites; la coagulation floculation-décantation ne permet pas un abattement suffisant de ces composés.

La réduction de cette micropollution organique par adsorption sur charbon actif (CA) est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace. Bien que le CA présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique), la remise en cause de la pré-oxydation chimique par le chlore ainsi que le coût engendré par la régénération périodique des matériaux ont conduit, depuis les années 1980, de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels.

Les zéolites une famille de solides microporeux à porosité contrôlée, est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse. De nombreux travaux rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation de ces zéolites. Le travail présenté dans ce manuscrit, s'inscrit dans ce cadre et a pour centre d'intérêt principal l'application d'une mordénite naturelle pour l'élimination d'un colorant textile par adsorption.

Notre travail est articulé autour de trois Chapitres :

- La première partie concerne l'étude bibliographique, organisée au tour de trois chapitres :
 - Le premier chapitre traite la théorie d'adsorption.
 - Le deuxième chapitre donne des généralités sur les colorants

- Le troisième chapitre donne un aperçu sur les matériaux microporeux
- Deuxième partie est une présentation des matériels et méthodes de caractérisation et les protocoles expérimentaux utilisés.
- Partie trois présentation des résultats obtenues et des discussions sur ces résultats.
- Et on termine par une conclusion générale.

Partie I : Synthèse bibliographique

PARTIE I**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

Cette partie de ce mémoire est consacré à la synthèse bibliographique ou des généralités sur le phénomène d'adsorption, sur les colorants textiles et sur les matériaux poreux dont les zéolites ont été présentées.

CHAPITRE I : Généralités sur le phénomène d'adsorption**I.1 L'adsorption**

L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) vers une phase solide. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbat et la mise en jeu de types d'interaction entre l'adsorbant et le soluté (potentiel d'adsorption). Il existe deux processus importants : la physisorption et la chimisorption [1,2].

❖ Physisorption

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (forces de van der Waals) entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible qui ne s'accompagne d'aucune modification de la molécule adsorbée (son identité est conservée), qui se produit aux basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 kcal/mole tout au plus. Cependant, MATSON et MARK [3] préfèrent utiliser le terme d'adsorption non spécifique qui est due aux forces De van der Waals (attraction). Elles interviennent essentiellement entre la surface du support et le soluté.

❖ Chimisorption

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et le substrat. Elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de l'ordre de 100 kcal/mole. Ce processus se produit à hautes températures et, il est caractérisé par son irréversibilité. Comme pour la physisorption, MATSON et al. [1,4] préfèrent employer adsorption spécifique qui résulte de la présence de groupements fonctionnels oxygénés sur la surface de l'adsorbant. Dans ces conditions, ces groupements peuvent être à la base d'interactions se produisant entre les diverses molécules organiques et la surface du matériau. Ce qui peut donc conduire à la formation de complexes avec les groupements carbonyles présents en surface.

I.1.1 Description du mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimique entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le calcul du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [5].

La figure I. représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur le solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère en trois étapes :

- Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant ;
- Le transfert de matière interne : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mesopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain ;
- Le transfert de matière interne : les molécules diffusent dans les micropores.

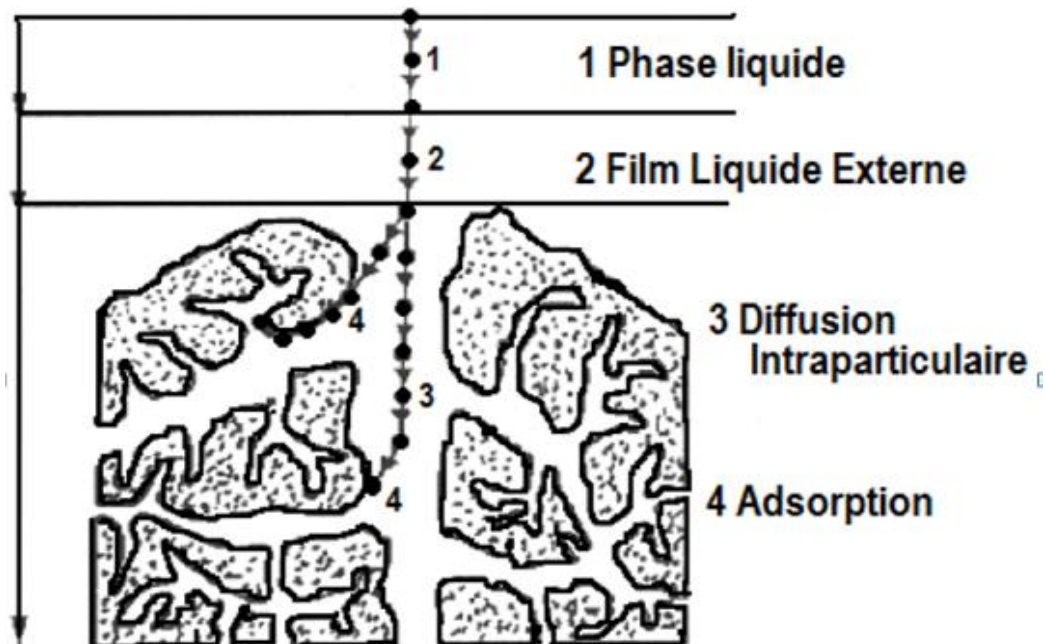


Fig I.1 : Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux [5]

I.1.2 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après [6] :

Surface spécifique

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m²/g), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [7].

- **Porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [8].

- **Nature de l'adsorbant**

D'après les règles de LUNDENIUS (tchobanoglous et al. 2002) : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube (Adamson, 1960), l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues [9].

- **Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol, et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...).

- **pH**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [10].

- **Température**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent la variabilité des processus thermodynamiques.

.1.3 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [11].

I.1.4 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La (Fig.2) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

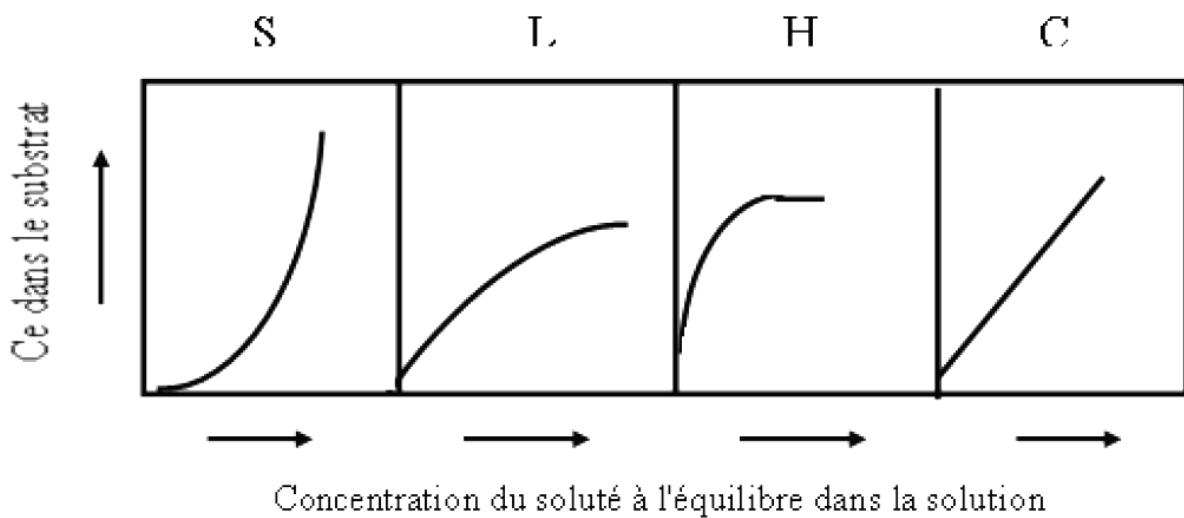


Fig I.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.* [10].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [10]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

i. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de

la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [12].

ii. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [12].

iii. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [12].

iv. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [12]. La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

I.1.5. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration de la solution à l'équilibre à une

température donnée. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles de Langmuir, de Freundlich, Temkin, Elovich, etc... nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées [13].

I.1.5.1 Modèle de Langmuir

Développée à l'origine pour décrire les mécanismes d'adsorption d'un gaz ou d'un liquide sur un solide, l'équation de Langmuir est largement utilisée pour les systèmes diphasiques gaz-solide et liquide-solide.

Dans la théorie initial, Langmuir suppose que la surface du solide comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption. Il indique également que la réaction d'adsorption est réversible (désorption).

Par la suite d'autres hypothèses de validité se sont greffées pour simplifier l'équation :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis a la surface de l'adsorbant ;
- Chaque site ne peut pas adsorber qu'un ion ou une molécule ;
- L'adsorption est limitée a une seule couche ;
- Il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent ;
- Tous les sites sont identiques.

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté.

Le modèle de Langmuir s'exprime sous la forme suivante :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.1)$$

L'équation de ce modèle est souvent utilisée sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (I.2)$$

Ou :

K_L : Constante de Langmuir ;

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

q_m : quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

C_e : concentration en soluté de la solution (mg/L) à l'équilibre ;

Lorsque le terme $K_L C_e$ tend vers 0, l'équation de Langmuir devienne :

$$q_e = q_m K_L C_e \quad (I.3)$$

Lorsque $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation est réduite à : $q_e = q_m$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet d'accéder aux valeurs de la quantité maximale pouvant être adsorbée (q_m) et la constante K_L [13].

I.1.5.2 Isotherme de Freundlich

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi, contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum.

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.4)$$

K_F et n sont les constantes de Freundlich.

K_F donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

L'équation du modèle de Freundlich est souvent utilisée sous la forme linéaire suivante :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (I.5)$$

La représentation graphique de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ permet d'accéder aux constantes K_F et n .

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur $1/n$, on distingue les différents cas suivants [10].

- $1/n = 1$ l'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n > 1$ l'isotherme est convexe de type S ;
- $1/n < 1$ l'isotherme est concave de type L ;
- $1/n \ll 1$ l'isotherme est de type H.

I.1.5.3 Modèle de Dubnin-Radushkevich

Le modèle de Dubnin-Radushkevich(1947) est souvent utilisé pour estimer la caractéristique de la porosité (il est utilisé pour les surfaces homogènes et hétérogène) et de l'énergie libre apparente d'adsorption [14].

L'équation de Dubnin-Radushkevich (D-R) s'écrit :

$$q_e = q_s \exp(-B_{D-R}\varepsilon^2) \quad (\text{II.6})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$\ln q_e = \ln q_s - B_{D-R}\varepsilon^2 \quad (\text{I.7})$$

ε est la constante de Polanyi et peut être corrélée par :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (\text{I.8})$$

Où : q_s : la quantité maximal de colorant adsorbé de D-R (mg.g^{-1}).

La constante B_{D-R} donne l'énergie d'adsorption E et peut être calculée en utilisant le rapport :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{D-R}}} \quad (\text{I.9})$$

La courbe $\ln q_e=f(\varepsilon^2)$ nous permet de déterminer q_s et E

I.1.5.4 Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbé dans l'isotherme d'adsorption. En effet à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue linéairement avec la couche recouverte [14].

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

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (\text{I.10})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{I.11})$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (\text{II.12})$$

Où ; R : la constante des gaz parfaits ($8.31\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

T : la température absolue (K).

K_T : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale.

B_T : constante liée à la chaleur d'adsorption.

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite $q_e = f(\ln C_e)$.

I.1.5.5 Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est basé sur le principe d'une cinétique supposant que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique la formation de multicouche sur la surface de l'adsorbant [15].

L'équation du modèle est donnée par l'expression :

$$\frac{q_e}{q_m} = (K_e C_e) \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{I.13})$$

Où :

K_e : Constante d'équilibre d'Elovich ;

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Ces deux constantes sont déterminées en passant par la forme linéaire de cette équation qui se présente comme suit :

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_e q_m) - \left(\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{I.14})$$

K_e : La constante d'équilibre d'Elovich (l/mg)

q_e : La quantité adsorbé en équilibre (mg/g).

I.1.6 Cinétique d'adsorption

En général, la vitesse d'une réaction est une grandeur observable et mesurable à l'échelle macroscopique. Souvent, on cherche à agir sur elle afin de l'augmenter (accélérer le processus) ou la diminuer selon le cas. La cinétique indique de quels facteurs dépend la vitesse et montre comment on peut la contrôler [15].

La cinétique d'adsorption proprement dite n'est pas encore décrite de manière satisfaisante par des équations. Cependant, elle est gouvernée par un certain nombre d'étapes qui sont :

- Diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe) ;
- Diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant. Ce phénomène se produit suite à l'existence d'un gradient de concentration. C'est en général l'étape la plus lente et donc l'étape limitant de la cinétique d'adsorption (diffusion intra-granulaire) ;
- Fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant. Cette étape est très rapide et n'est pas donc limitant [16].

Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux étapes :

I.1.6.1 Cinétique du premier ordre

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre dont la forme suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.15})$$

Où q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à un instant t . K_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La valeur de q_t en mg/g à l'instant t est obtenue par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{I.16})$$

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg/l) ;

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

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact adsorbat-adsorbant et entre 0 et q_t pour les quantités adsorbées, conduit à :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I.17})$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifié en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t. l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue permettent de calculer q_e théorique la constante de vitesse du premier ordre (K_1) [17].

I.1.6.2 Cinétique du second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo second ordre et son équation différentielle s'écrit [17] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.18})$$

K_2 est la constante de vitesse de second ordre

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbat-adsorbant, 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (\text{I.19})$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de $\frac{1}{(q_e - q_t)}$ en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2 ainsi qu'à q_e théorique [18].

I.1.6.3 Modèle de diffusion interne ou 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 proposée par Weber et Morris [19].

$$q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (\text{I.20})$$

Avec K_d : coefficient de diffusion intraparticulaire ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

Chapitre II : les colorants

II.1. Historique des colorants

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

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [20].

II.2. Généralités sur les colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [21].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène [22]. Plus le groupement chromophore donne

facilement un électron, plus la couleur est intense. (Voir Tableau1; groupes chromophores classés par intensité décroissante).

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [23].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=O)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou NO ₃)	Alkoxy (-OR)
Sulfures (>C- S)	Groupements donneurs d'électrons

II.3. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- pigments (industrie des matières plastiques) ;
- encre, papier (imprimerie) ;
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment);
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- carburants et huiles (industrie automobile etc.,...);
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. [24]

II.4. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

II.4.1. Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée.

Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "indice de colleur "

II.4.2. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [25]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

II.4.2.1. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

II.4.2.2. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [26].

Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [27].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.).

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = yellow ou G= green; B = blue ; 2B = more blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800millions tonnes/an [28].

II.4.3. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau II.1)

II.4.3.1. Les Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits.

Le groupement chromophore ($-N=N-$) a été découvert par P.Griess en 1858 [29]. Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques.

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répondue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [30,31]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [31]. Or ces composés

organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en oeuvre et sont très résistants à la biodégradation [21].

II.4.3.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques.

La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [32].

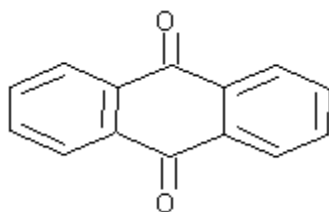


Fig I.3: La molécule anthraquinone

(9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)

II.4.3.3. Les colorants du diphenylamine et du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille. Un exemple d'un tel colorant est le jaune 2 :

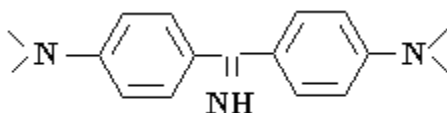


Fig I.4: Jaune 2 (colorant diphenylamine)

II.4.3.4. Les colorants polyméthiniques :

Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est (-CH=) ou (-CR=) est le jaune 11 dont la formule est la suivante :

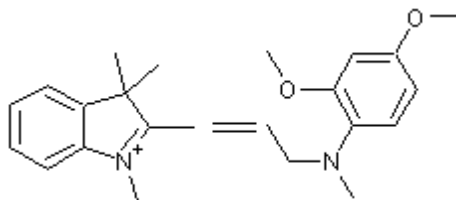


Fig I.5: Jaune 11

II.4.3.5. Colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [32].

II.4.3.6. Les colorants d'alambic

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leuco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [33].

II.4.3.7. Phtalocyanines

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [32]

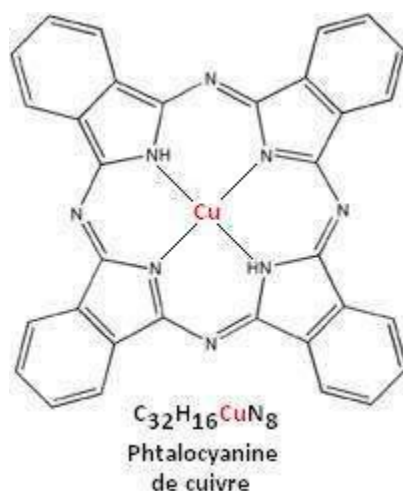


Fig I.6 : structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.

II.4.3.8. Les colorants quinoléiques

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quinoléine et n-quinoldiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [33]. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

II.4.3.9. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [34].

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

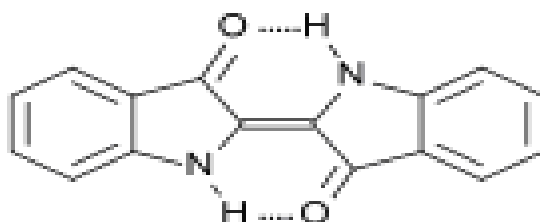


Fig I.7: structure de l'indigo

2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)

II.4.3.10. Les colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [35,36].

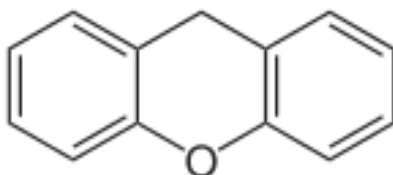


Fig I.8 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

II.4.3.11. Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

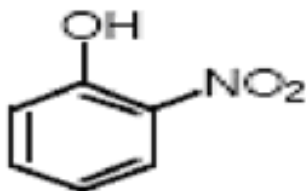


Fig I.9: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

II.4.4. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

II.4.4.1. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement).

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus

rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [37]. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium, ...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [38].

Ces colorants ont les structures suivantes :

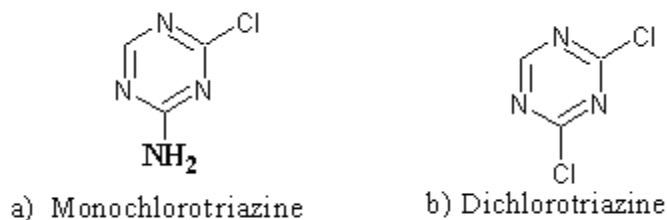


Fig I.10: les groupes réactifs du colorant réactif

II.4.4.2. Colorants directs:

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau 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 à bon marché [38].

II.4.4.3. Colorants dispersés :

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse.

Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...)

Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant (-SO₃Na). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses: Artisil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset (CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet, bleu, ...etc. [38].

Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement

rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintes en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [39].

II.4.4.4. Les colorants acides ou anioniques

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

II.4.4.5. Les 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. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

II.4.4.6. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

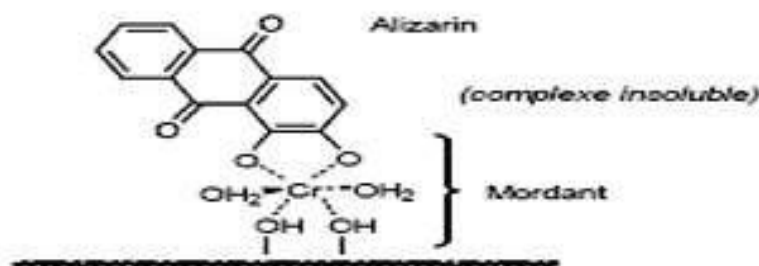


Fig I.11: Comportement du colorant à mordant en présence du textile

II.4.4.7. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le

leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [29]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [40].

II.5. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

Beaucoup d'études [41 ,42] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer ! [28].

Miller [43] s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang. L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko [44] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle.

Chapitre III : Présentation des zéolithes

III.1 Les matériaux poreux

III.1.1 Généralités

Les matériaux poreux sont des matériaux présentant un grand nombre de cavités. L'existence de ces cavités crée une surface interne importante ; il en résulte une grande surface par unité de volume. Ces matériaux sont de ce fait métastables. Les matériaux sont classés en différentes catégories, en fonction de la taille de leurs pores [45].

On distingue ainsi les matériaux microporeux qui possèdent des pores de taille inférieure à 2 nm, les solides macroporeux dont les pores mesurent plus de 50 nm et la catégorie intermédiaire est appelée matériau mésoporeux. Les zéolithes font partie des matériaux microporeux. On regroupe les matériaux microporeux et mésoporeux dans la famille des matériaux nanoporeux (taille de pores inférieure à 50 nm). Trois exemples de matériaux poreux sont représentés sur la figure I.12

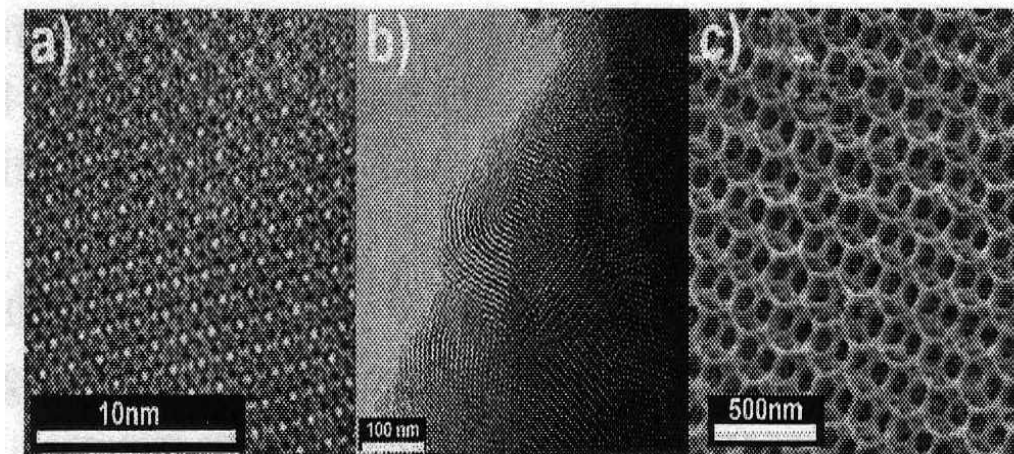
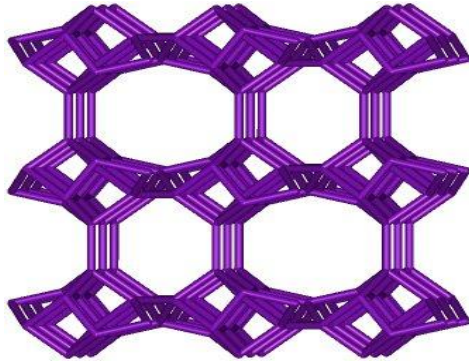


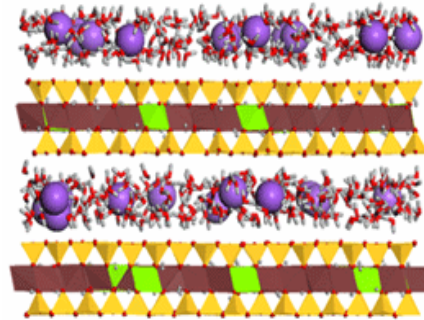
Fig I.12 : Vues de microscopie électronique de la surface poreuse de trois types de silices : a) un matériau microporeux : une zéolithe Y. b) un matériau mésoporeux et c) un matériau macroporeux [46].

Les trois cas présentés sur cette figure sont des matériaux ordonnés. Il existe d'autres cas. On peut distinguer trois types de matériaux poreux (figure I.13) :

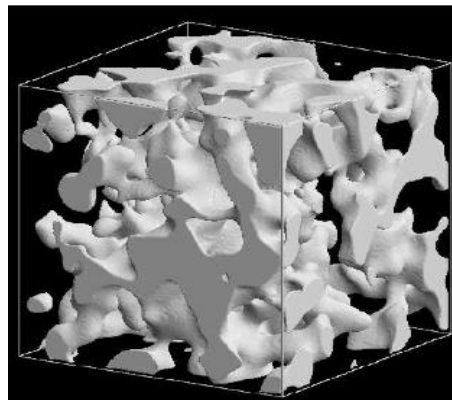
- les matériaux cristallins, comme les zéolithes et les MOF (Metal Organic Framework). La taille et la forme des pores sont contrôlées,
- les matériaux réguliers, comme les argiles ou les nanotubes de carbone,
- les matériaux amorphes (les plus nombreux), comme les charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées, les verres de Vycor, les aérogels et les xérogels. La distribution de la taille des pores est très large, et la forme des pores très irrégulière.



(a) Un matériau cristallin : une zéolithe



(b) Un matériau régulier : une argile, la montmorillonite

(c) Un matériau amorphe : un modèle de verre Vycor
(Développé par Roland Pellenq)**Fig I.13** : Exemple de trois matériaux ayant des formes de pores très différentes [46]

Enfin, on peut aussi classer les matériaux nanoporeux d'après leur composition chimique. On distingue deux grandes catégories : les matériaux organiques et les matériaux inorganiques.

Parmi ces derniers, qui constituent le groupe le plus important, on peut citer :

- les matériaux de type oxyde : à base de silice, titane ou zirconne ... etc.
- les charbons actifs et autres matériaux à base de carbone, plus ou moins ordonnés.
- des composés binaires comme les sulfures, les phosphates, etc. On peut citer notamment le composé $AlPO_4$;

- les matériaux constitués d'un seul élément tel qu'un métal ou un semi-conducteur (ex: le silicium).

Il y a beaucoup moins d'exemples de matériaux organiques ; on peut citer par exemple, les polymères.

Depuis quelques années plusieurs familles de matériaux mixtes organique-inorganique se développent. On peut citer les MOF, dans lesquelles des centres inorganiques (en général des cations métalliques) sont reliés par des molécules organiques, mais aussi les matériaux organo-siliciques développés par Inagaki [47].

Beaucoup de ces matériaux contiennent des cations (notamment les matériaux de type oxyde, ainsi que les charbons actifs, qui au cours de leur traitement d'activation peuvent être mis en contact avec du chlorure de zinc, de l'acide phosphorique, du chlorure de baryum ou de la potasse) ou des groupements fortement polaires (oxydes, sulfures ...). Ce sont donc des matériaux souvent fortement hydrophiles.

III.1.2 Applications des matériaux nanoporeux

Les matériaux nanoporeux ont un champ d'application extrêmement large, car la présence de pores dans leur structure leur procure des propriétés d'adsorption importantes. Nous pouvons citer quelques-unes des applications les plus courantes :

- les charbons actifs sont utilisés dans les domaines de la séparation et de la purification de gaz, comme par exemple la séparation du diazote et du dioxygène de l'air, et la séparation du dihydrogène lors du recyclage des gaz provenant des fours à coke. Ils sont aussi utilisés dans le domaine de la catalyse.
- les zéolithes peuvent agir comme agents déshydratants, adsorbants sélectifs, échangeurs d'ions, et surtout comme catalyseurs de nombreuses réactions. Elles servent aussi pour sécher les gaz réfrigérants, retenir les gaz polluants de l'atmosphère comme le SO₂, séparer des hydrocarbures, récupérer les ions radioactifs des eaux polluées. Les zéolithes chimiquement activées présentent une forte acidité de Brönsted.
- les matériaux mésoporeux ont des applications en catalyse, revêtements diélectriques, et en tant que tamis moléculaires.

Ces matériaux possèdent donc tous des propriétés d'adsorption aux applications multiples dans de nombreux domaines industriels.

III.2 Les zéolithes

III.2.1 Structure

Les zéolithes (en grec pierre qui bout) sont des aluminosilicates poreux cristallins. Le terme zéolithe a été introduit par Cronstedt qui les a découvertes en 1756. Elles appartiennent à la catégorie des solides nanoporeux (taille de pore < 5 nm). La structure cristalline donne aux zéolithes des pores de forme et de taille parfaitement homogènes ce qui a des conséquences importantes sur les propriétés du matériau. Elles sont constituées d'un arrangement de tétraèdres TO₄ (où T désigne un atome de silicium ou d'aluminium) qui sont connectées par leurs sommets (figure I.14). L'arrangement régulier de tétraèdres crée un réseau de cavités dont la forme et le diamètre varient en fonction de la structure cristalline du matériau. Depuis leur découverte en 1756 par Cronstedt, les zéolithes ont été étudiées pendant deux siècles sans que l'on sache les synthétiser. Le travail de Barrer dans les années 1950 a révolutionné le monde des matériaux poreux en montrant qu'il était possible de synthétiser des matériaux zéolithiques. On connaît actuellement 194 structures de zéolithe, dont 62 ont été observées dans des matériaux naturels. Les pores peuvent être cylindriques ou sphériques, connectés ou non. L'International Zeolite Association attribue à chaque structure cristalline un code à trois lettres : LTA, FAU, MFI [48]...

La composition chimique du matériau peut varier. La composition générale d'une zéolithe est $M_{x-m}Al_xSi_{1-x}O_2$. La plupart des zéolithes, très hydrophiles, contiennent des molécules d'eau adsorbées. Le rapport entre le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium (appelé souvent rapport Si/Al) peut varier entre un rapport ∞ (matériau purement silicé) et 1 (autant d'aluminium que de silicium). La substitution (par rapport à un matériau purement silicé) d'un silicium de degré d'oxydation +IV par un aluminium de degré d'oxydation +III, conduit à l'introduction d'un défaut de charge négatif qui est compensé par l'introduction d'un cation qui ne fait pas partie du réseau cristallin, dit cation extracharpenne. La nature de ce cation peut être diverse : le plus courant est le cation sodium, mais on trouve aussi K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} . Les matériaux naturels contiennent souvent un mélange de cations. On étend souvent le terme de zéolithe à des matériaux contenant d'autres atomes dans la charpente que les atomes d'aluminium et de silicium. Ainsi, on retrouve sous le terme de zéolithe des matériaux contenant du phosphore (AlPO), mais aussi du Germanium ou du Gallium.

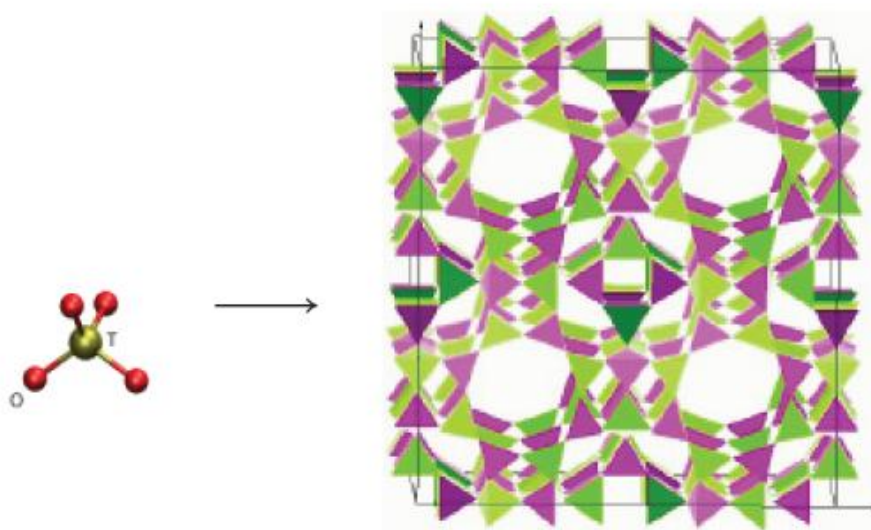


Figure I.14 : Représentation schématique de la structure des zéolithes [46].

Les zéolithes sont constituées d'un arrangement régulier de tétraèdres de $[\text{SiO}_4]$. L'arrangement de ces tétraèdres crée un volume poreux dans la structure.

III.2.2 Applications

La cristallinité, la gamme de tailles et de formes de pores existante, le large panel de compositions chimiques possibles, font que les zéolithes ont trouvé leur place dans un grand nombre de procédés. La production mondiale atteint actuellement 4 millions de tonnes par an. Les zéolithes sont utilisées comme échangeurs d'ions, dans des procédés de séparation et de stockage ou en tant que catalyseur.

III.2.2.1 Echange ionique

Les cations extracharpenes de la structure peuvent être échangés partiellement ou totalement par d'autres cations par un processus réversible. La principale application de ce phénomène est l'utilisation des matériaux zéolithiques en tant qu'adouçissant des eaux. Par exemple, la zéolithe A (ou LTA) est utilisée pour extraire des eaux usées de lessives, les ions calcium et magnésium. Les propriétés d'échangeurs ioniques sont aussi utilisées dans les centrales nucléaires pour éliminer certains déchets comme le césium et le strontium, ou dans le traitement des eaux usées (NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+}).

L'échange ionique est aussi utilisé pour modifier les propriétés du matériau. Cela permet l'introduction de sites acides via des protons utilisés dans les zéolithes cationiques en catalyse acide, ou de métaux de transition pour des utilisations en catalyse hétérogène.[46]

III.2.2.2 Séparation et stockage

Les zéolithes en tant que solides poreux possèdent des propriétés d'adsorption spécifiques. La diversité de structure et de composition chimique permet la construction de matériaux présentant des propriétés d'adsorption très sélective vis-à-vis d'un composé précis, ce qui fait que le matériau pourra être utilisé pour l'extraction et le stockage de ce composé. On emploie souvent le terme de « tamis moléculaire » pour désigner les zéolithes. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes.

Ainsi la zéolithe A échangée au sodium est utilisée pour éliminer le CO₂ du gaz naturel. Son homologue contenant du potassium est très hydrophile, elle est utilisée comme déshydratant. Enfin la CaA, sélective pour l'adsorption des n-alcanes par rapport aux isomères branchés, est utilisée dans l'extraction des alcanes linéaires. Cela donne un exemple de la variété de propriétés que l'on peut obtenir à partir d'une seule structure.

Enfin, des zéolithes sont aussi utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ou pour piéger une partie du CO₂ libéré lors de la production de ciment.

III.2.2.3 Catalyse

La dernière grande application des zéolithes est leur utilisation en catalyse. Leur grande surface interne permet de remplacer un catalyseur synthétisé sous forme de poudre. L'adsorption de molécules sur la surface interne de la zéolithe modifie les propriétés de cette molécule, la rendant parfois plus réactive. Les zéolithes échangées avec des protons sont des catalyseurs acides particulièrement efficaces. Les catalyseurs zéolithiques présentent, en plus d'une activité catalytique importante, une forte sélectivité en raison de l'existence d'une sélectivité d'adsorption.

Elles sont utilisées principalement dans l'industrie pétrochimique. La zéolithe Y est utilisée dans le processus de craquage des hydrocarbures, processus qui permet de réduire la taille des molécules d'hydrocarbure d'un mélange. La Pt-mordénite et la Pt-ZSM-5 sont utilisées dans l'isomérisation des alcanes linéaires en alcanes branchés et enfin la ZSM-5 est utilisée dans la transformation d'alcanes en alcènes [46].

III.3 La Mordénite

La mordénite est une zéolithe siliceuse caractérisée par une structure unidimensionnelle avec de larges canaux ($6,5 \text{ \AA} \times 7 \text{ \AA}$) droits traversant tout le cristal (Baerlocher et *al.*, 2002). Les premières synthèses datent de 1948 (Barrer, 1948) et les mordénites sont toujours très étudiées en raison de leurs applications industrielles (catalyseur pour isomérisation C₅/C₆, réactions de séparation et de conversion d'hydrocarbures...). Les

conditions de synthèse et les traitements post-synthèses jouent un rôle primordial sur la morphologie, la taille et les défauts structuraux des mordénites et altèrent les propriétés d'adsorption/diffusion.

III.3.1 Structure et composition chimique de la mordénite

III.3.1.1 Structure de la mordénite

La topologie de la structure est caractérisée par cinq membres d'anneaux tétraédriques, qui font partie de l'unité de construction composite en mordénite. Ces unités de construction sont reliées par le partage des bords dans les chaînes le long de C, qui sont à leur tour reliées entre elles par quatre anneaux pour former une feuille plissée percée de trous 8-anneaux. Ces feuilles perméables sont orientées parallèlement à (010). Lier ces feuilles avec quatre anneaux, chaînes de douze anneaux sont formées parallèlement à (001). Les trous 8-anneaux de feuilles successives ne correspondent pas à faire des canaux parallèles à (010) [49].

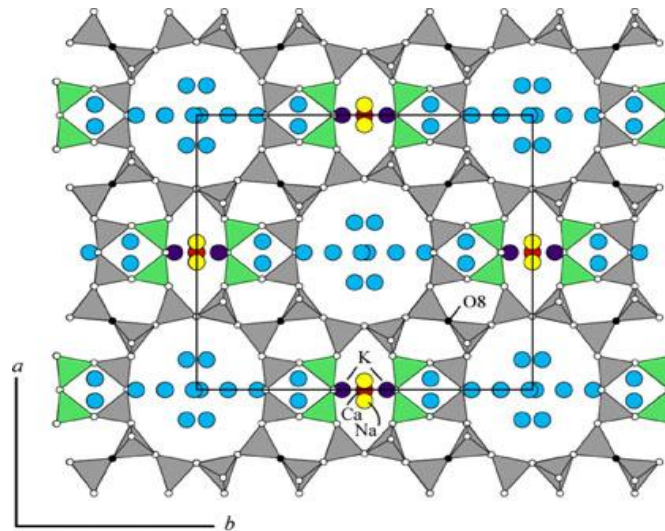


Fig I.15 : projection de la structure de la mordénite sur (001) [49].

III.3.1.2 composition chimique de la mordénite :

La mordénite est une zéolithe à fortes teneur en silice dans lequel la teneur en Al est satisfaite dans le cadre, et la teneur en cation des cavités de l'érianite sont modérément variable. La teneur Si est compris entre 0,8 à 0,86 (de 38,7 à 40,9 de Si par motif élémentaire).

Les compositions de cations non-cadres sont pour la plupart Na-dominante. Les échantillons de mordénite de cavités dans le basalte ont moins de 0,8 d'ions K par cellule unitaire, alors que ceux de roche rhyolitique tufacé ont désolément plus de K, ces résultats d'analyse montrent au moins quelques échantillons dans lesquelles K est le cation dominant.

La teneur en eau de la mordénite est probablement 28H₂O molécules par maille élémentaire, ce qui correspond à environ 14,2 % en poids de H₂O dans l'analyse [50].

III.3.1.3 Classification de la mordénite :

Mordénite naturelle

Sa formule est $|(Ca, Na_2, K_2)_4 (H_2O)_{28}| [Al_8Si_{40}O_{96}]$ ce matériau naturel a un rapport Si/Al de 5 et contient du sodium et du calcium. Elle est caractérisée par la forme dite petits pores qui n'adsorbe que les molécules de diamètre cinétique inférieur à $4,4 \times 10^{-10}$ m.

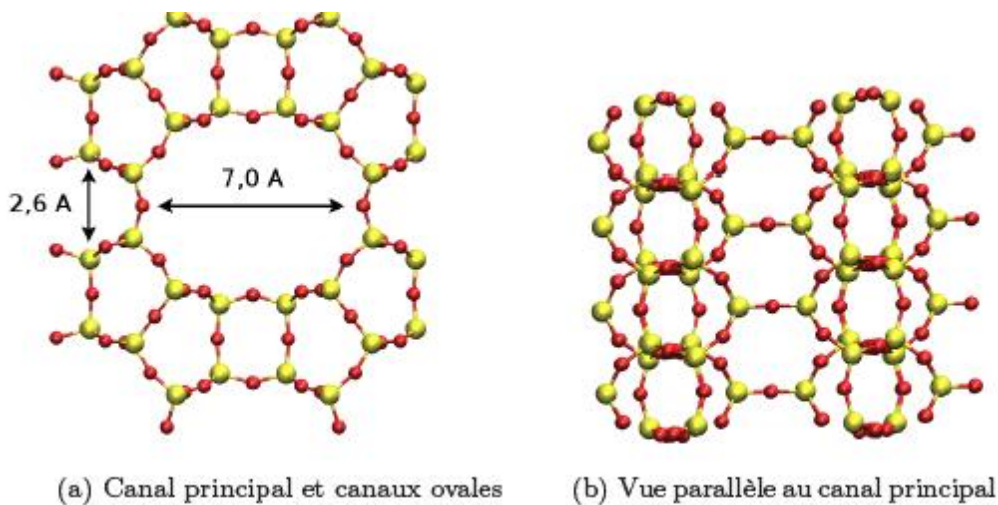


Fig I.16 : représentation de la structure de la mordénite [51].

Mordénite synthétique

Sa formule est proche de celle de la mordénite naturelle (Na₂O, Al₂O₃, xSiO₂). Contrairement aux mordénite d'origine naturelle, cette variété synthétique est de type à larges pores, c'est-à-dire qu'elle a des propriétés d'adsorption qui sont en accord avec sa structure cristallographique. Elle peut être de forme petits pores ou larges pores qui adsorbe les molécules telles que le benzène (diamètre cinétique $6,6 \times 10^{-10}$ m) [52].

Ces mordénites se distinguent également par des différences morphologiques aiguilles pour la mordénite dite à petits pores, sphérulites pour la mordénite dite à larges pores. C'est la mordénite dite à larges pores qui est utilisée [52].

III.3.2 Les méthodes de synthèse de la mordénite :

Parmi ces méthodes on trouve la synthèse en milieu classique et la synthèse en milieu fluorure.

En milieu classique

C'est un milieu alcalin dont le pH est supérieur à 9, l'agent mobilisateur de la silice est l'anion OH⁻. Elle s'effectue soit :

-en absence de structurant organique et cela permis de synthétiser des mordénites de rapport Si/Al maximaux voisins de 10.

-en présence de cation ou de molécules organiques et cela permis de synthétiser des mordénites de rapport Si/Al supérieur à 10.

Il faut noter que dans ces synthèses en présence d'agent organique le cation sodium est toujours associé au milieu de synthèse [53].

En milieu fluorure

C'est un milieu dont le pH est supérieur à 10 et l'agent mobilisateur de la silice est l'anion F⁻, le milieu fluorure présente un certain nombre d'avantage très appréciables.

En milieu alcalin, la plupart des zéolithes synthétisées sont métastable on risque donc au cours de la synthèse de voir apparaitre des phases solide plus stables et de précipiter des phases non désirées, cette difficulté ne fait que s'accroître lorsque les quantités à préparer augmente, c'est-à-dire lorsque l'on passe du stade du laboratoire au stade industriel.

Par contre les synthèses en milieu fluorure sont donc susceptibles de conduire à des solides dont la distribution Si/Al locale dans la charpente est différente de celle connue pour les zéolithes synthétiques en milieu classique. Ce point revêt une importance particulière dans le cas de la mordénite [54].

II.3.3 Propriétés de la mordénite :**Morphologie :**

- Prismatique, aciculaire, fibreux, agrégat, radie, réniforme, massif, compact, cotonneux.
- Les monocristaux sont des fibres fines de 0,1 à 10 mm de long, les formes courantes : (100), (010), (110), (101) [55].

propriétés chimiques :

- Classe chimiques : silicate
- Sous-classe chimiques : tectosilicate
- Groupe d'appartenance : zéolithes
- Formule chimique : $(Ca,Na_2,K_2) Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$
- Impuretés, trace : Mg [55].

propriétés cristallographiques :

- Système cristallin : orthorhombique mmm ou 2mm
- Classe de symétrie : 25 ; 26
- Réseau de Bravais : Centré (C)
- Unité de cellule : a= 18,16, b= 20,45, c= 7,54

z (nombre de formules chimiques par unité de cellule) = 4 [55].

propriétés optiques :

- couleur : blanc, jaune ou rose ; incolore dans la section mince
- Indice de réfraction : $\alpha = 1,472$ à $1,483$, $\beta = 1,475$ à $1,485$, $\gamma = 1,477$ à $1,483$, $\delta = 0,004$ à $0,005$.
- Angle axial $2v$: 76° - 90° [55].

propriétés physiques :

- Décolleté : (100) parfait, (010) distinct
- Dureté : de 3 à 4
- Densité : de 2,12 à 2,15 g/cm³
- Eclat : vitreux, soyeux et nacré
- cassure : irrégulière
- Clivage : oui [55].

III.3.4 Utilisation de la mordénite dans l'industrie :**III.3.4.1 En chimie :****Catalyse :**

Avec ses canaux d'interconnexion de plissées douze et huit ouvertures-chainons, la mordénite a également été trouvée pour être un catalyseur de déparaffinage de lubrifiant efficace avec l'intégration d'une fonction d'hydrogénation de métal noble. Le procédé de déparaffinage catalytique est un procédé de craquage catalytique, qui emploie un catalyseur platine fonctionnel/H-mordénite [56].

Tamis moléculaire :

Les pores de la mordénite, de diamètre constant, ne laissent pénétrer à l'intérieur de leur réseau que les molécules les plus petites. Elle permet donc de séparer sélectivement des mélanges gazeux ou liquides : ce sont des tamis moléculaire [57].

L'épuration et la séparation des gaz :

La mordénite joue le rôle de filtre moléculaire : en faisant disparaître les déchets comme le dioxyde de carbone, le dioxyde de sulfure et l'eau, elle peut être utilisée pour

purifier et adoucir les gaz naturels. Elle est utilisée pour séparer l'oxygène et l'hydrogène dans les colonnes d'adsorption par variation de pression [58].

III.3.4.2 Agriculture :

Elle est utilisée :

- comme additifs pour l'alimentation animale par exemple : lorsque on l'ajoute à la nutrition des poules, des cochons et du bétail cela contribuèrent à une meilleure digestion, à un gain de poids, à la prévention et à la guérison des pathologies intestinales, à une baisse des dépenses médicale, au décroissement des valeurs de conversion de la nourriture animale, à une augmentation de la survie animale et à l'élimination des moisissures durant le stockage.

- pour améliorer la qualité des terres agricoles, comme l'un des composants de l'engrais.

- pour neutraliser les odeurs : les zéolithes (tel que la mordénite) sont les seules minéraux au monde chargé négativement d'une façon naturelle et ainsi elle repère et garde les ions positifs et les molécules d'eau (comme le sel et l'ammoniac qui se trouvent dans les déchets des chats). Contrairement aux absorbeurs d'argile avec une structure en plaque, le treillage cristal en zéolithes forme grâce à sa capacité de sélectionneur moléculaire une surface qui retient les odeurs et les déchets moléculaire [59].

III.3.4.3 construction :

L'utilisation de la mordénite peut prévenir les saignements, la ségrégation et la délamination du béton frais de manière à rendre le processus plus facile de pompage, de diminuer la perméabilité du béton durci, améliorer la durabilité, d'augmenter la résistance du béton et de minimiser la fissuration causée par le retrait [60].

III.3.5 Le danger de la mordénite sur la santé :

Malgré sa grande importance elle représente un danger potentiel pour la santé en raison de la nature fibreuse de certaines occurrences morphologiques cristallines de mordénite le traitement de ces minéraux fibreux mordénite peuvent présenter des risques pour la santé similaires à ceux de l'érianite et l'amiante. Par conséquent, la roche sédimentaire mordénite portant devrait être soigneusement examinée pour déterminer la morphologie cristalline avant de l'utiliser. Les formes fibreuses doivent être utilisées uniquement avec les précautions nécessaires pour prévenir l'exposition pour les humains et les animaux, en particulier respiratoire, lors de l'extraction, le traitement, la manipulation et l'utilisation des matériaux [61].

Partie II : Mise en œuvre expérimentale et techniques d'analyses

Partie II

MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTELE ET
METHODES DE CARACTERISATION ET D'ANALYSE

Cette partie a pour objectif de présenter les matériels utilisés dans le cadre de cette étude sans omettre, bien sur, d'exposer les diverses techniques utilisées pour caractériser les matériaux adsorbants, les méthodes d'analyse ainsi que les protocoles expérimentaux.

II.1. Matériels et Réactifs :**II.1.1. Matériels utilisés :**

- **pH-mètre :** le pH et la température des solutions aqueuses de colorant ont été contrôlés à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA pH211 muni de deux électrodes, une en verre combinée pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la mesure de la température,
- **balance :** toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision $\pm 0,1$ mg.
- **Plaque chauffante :** le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque HEIDOLPH, la vitesse d'agitation est fixée à 400 tr/min.
- **Centrifugeuse :** séparation du mélange (solution de colorant, zéolithe) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich EBA 20, la vitesse de centrifugation a été fixée à 50×100 tr/min.
- **Conductimètre :** La conductivité de l'eau distillée a été contrôlée avec un conductimètre à affichage numérique de marque HANNA.
- **Spectrophotomètre UV-Vis :** pour la mesure des absorbances des solutions du colorant, nous avons utilisé un Spectrophotomètre UV-Vis à mono faisceau de marque Shimadzu UV mini 1240.

II.1.2. Reactifs

- **Produits chimiques :**
 - Acide chlorhydrique (HCl), pureté 37%, densité 1,19 et de masse molaire égale à 36.5g/mol, de marque (SIGMA-ALDRICH).
 - Soude (NaOH), pureté 97%, et de masse molaire égale à 40g/mol, de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).
 - NaCl, pureté 99.5%, et de masse molaire égale à 58.44 g/mol, de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).

- **Adsorbant :** un échantillon provient de gisement de tuff de Tinebdar (bejaia), qui contient 45% de la mordénite naturelle (matériau adsorbant)

Tableau II.1 : Propriétés de la Mordénite étudiée :

Propriété	Mordénite naturelle
taux d'humidité, %	5,4
pH	7.90
densité apparente, Kg/L	0.84
Surface (BET), m ² /g	21.723

- **Adsorbat :**

Le Rouge Asucryl GRL appartenant à la famille des colorants textiles basiques, nous a été fourni par l'Entreprise Algérie Fabrication de Divers Textiles (Alfaditex) de Remila (Bejaia). Les principales propriétés de ce colorant sont récapitulées dans le tableau II.3 et sa structure chimique est la suivante :

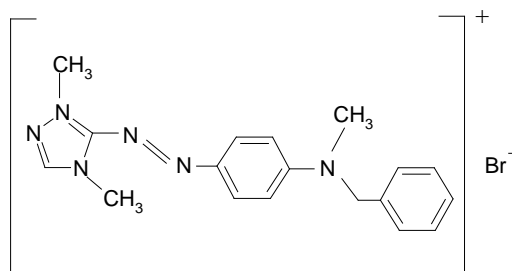


Fig II.1 : Structure chimique du colorant textile Rouge Asucryl GRL [62].

Tableau II.2 : Caractéristiques du colorant Rouge Asucryl GRL[62].

Colorant	Nom commercial	Formule brute	Molécularité (g/mole)	λ_{\max} (nm)	CI	CAS	Fournisseur
Rouge basique 46	Rouge Asucryl GRL	C ₁₈ H ₂₁ N ₆ Br	400,9	532	110825	12221-69-1	AZUTEX

CI : Color Index

CAS : Chemical Abstract Service

II.2. Méthodes de caractérisation :

Nous avons choisi les techniques, de caractérisation disponible à l'université de Bejaia qui sont la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la méthode BET pour la caractérisation texturale.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Par définition la diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisé pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.[63] Le principe général de celle-ci consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à suivre l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc maximums dans certaines directions, on parle alors du phénomène diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau, les résultats sont représentés sur des diffractogrammes [64,65] La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par **la loi de Bragg** :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{II.1})$$

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

Les indices de Miller h, k, l (Å).

L'analyse de diffraction des rayons X a été effectuée avec un diffractomètre de poudre de type PANALYTICAL, sur un échantillon poudre (séchés et broyés (100 μm)) pour la zéolithe naturelle.

II.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentent dans le matériau [66]. Le spectre d'échantillon analysé a été obtenu grâce à un spectromètre SHIMADZUE FTIR 8400S, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1}

L'analyse est faite sur un échantillon après broyage et mélange avec intime avec une poudre de KBr.

II.2.3. Mesure texturales (méthode B.E.T) :

La texture d'un solide précise la morphologie interne des particules qui le composent, c'est-à-dire l'existence des pores ou espaces vides à l'intérieur du solide. Elle est définie par

sa surface spécifique, son volume poreux total, la forme et la taille de ses pores et la distribution poreuse [67]

. La connaissance de ces caractéristiques est particulièrement importante pour expliquer la capacité d'adsorption d'un matériau.

II.2.3.1. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77.35K

La caractérisation de la texture des matériaux repose essentiellement sur les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77.35K. Pour réaliser ces isothermes, une technique volumétrique classique est employée.

L'analyse par la méthode volumétrique est basée sur la détermination des quantités de gaz adsorbée sur l'échantillon en fonction de la pression d'équilibre. Avant d'effectuer toute adsorption, la surface des échantillons étudiés doit être débarrassée de toute espèce retenue par adsorption physique (molécules d'eau, dioxyde de carbone, ...) [68]

. Ces espèces sont éliminées par dégazage sous vide à une température donnée. Dans notre étude, le dégazage de notre adsorbant est réalisé à une température de 150 °C pendant 24 heures. Cette opération doit être effectuée très soigneusement pour obtenir des résultats reproductibles.

L'isotherme d'adsorption est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption (l'azote) dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que le gaz adsorbé et le gaz restant soient en équilibre. L'application de la loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restante en équilibre [69]. À une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de l'adsorbat est appelé isotherme d'adsorption [68]. Celle-ci est représentée graphiquement en reportant la quantité du gaz adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative (rapport de la pression d'équilibre du gaz et de sa vapeur saturante).

L'allure de ces isothermes nous renseigne sur la texture poreuse du matériau. Selon la classification établie par l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée) [68, 70], il existe six types d'isothermes d'adsorption (figure II.3).

- L'isotherme d'adsorption du **type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant la formation d'une couche monomoléculaire sur un solide microporeux (le rayon des pores est inférieur à 25 Å).

- L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux (le rayon des pores est supérieur à 500 Å). On observe à la surface de ces solides la formation des couches adsorbées s'épaississant progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire (multicouches).
- L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour des pressions relatives les plus basses. Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux (le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å) dans lesquels se produit une condensation capillaire.
- Les isothermes d'adsorption du **type III** et **V** sont très rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions relatives les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption est interprété par le fait que les interactions adsorbant/ adsorbant sont faibles.
- L'isotherme d'adsorption du **type VI** présente des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène. Ce type d'isotherme est rarement observé.

Il est très important de souligner qu'il s'agit d'une classification qui vise à distinguer les adsorbants typiques. En réalité, les isothermes d'adsorption obtenues sont généralement des isothermes d'adsorption composites révélant la complexité de l'adsorbant étudié.

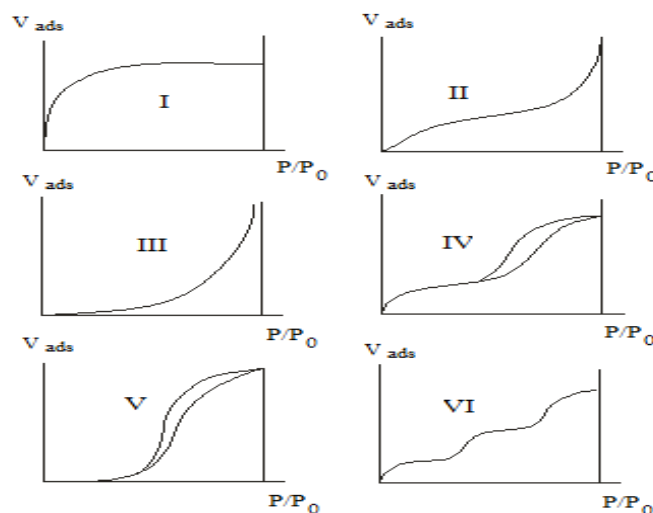


Fig. II.2: Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC [70].

Après avoir atteint la saturation ($P/P_0 = 1$), en déterminant les volumes de vapeur restant adsorbée sur le solide pour les valeurs de pressions relatives (p/p_0) décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a apparition d'un phénomène d'hystérésis : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur p/p_0 donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V, et parfois pour les isothermes II et III. Les différentes formes des boucles d'hystérésis classées par l'IUPAC sont représentées sur la figure II.4 [68] :

- La boucle d'hystérésis **H₁** présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de pores de taille uniforme et sans présence d'interconnexion.
- La boucle d'hystérésis **H₂** présente une branche d'adsorption inclinée et une branche de désorption quasi verticale : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.
- La boucle d'hystérésis **H₃** est observée avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
- La boucle d'hystérésis **H₄** est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des pores en fente. Elle est généralement rencontrée dans les isothermes de type I.

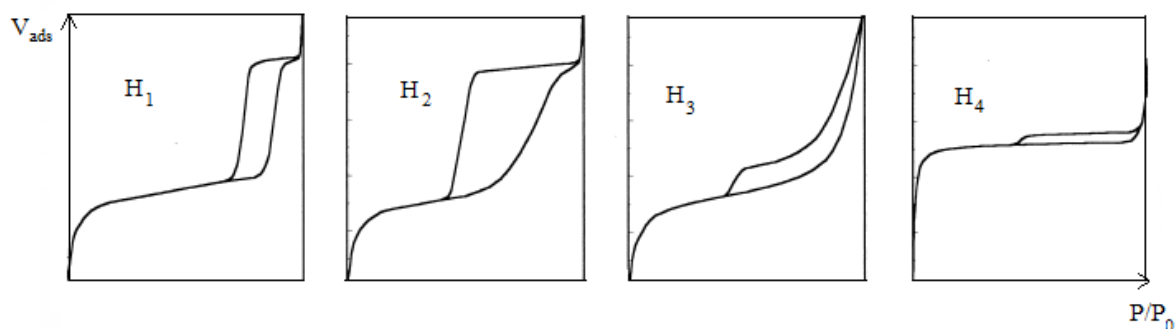


Fig. II.3 : classification des boucles d'hystérésis selon IUPAC [68]

L'absence d'hystérésis indique que le solide ne contient que des micropores ou que les pores du solide sont tubulaires et fermés à une extrémité [67]

II.2.3.2. Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des matériaux

Cette étude a pour objet l'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote en vue de déterminer les caractéristiques texturales et poreuses des matériaux, à savoir : la surface spécifique, le volume poreux total, le rayon moyen des pores et la distribution poreuse.

II.2.3.2.1. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique d'une poudre représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par application de la théorie BET aux résultats de l'isotherme d'adsorption. En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme suivante [71, 72]

:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

V_{ads} : Volume de vapeur adsorbé par 1g de solide sous une pression P;

P_0 : Pression de vapeur saturation à la température de l'essai en mm Hg;

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat, il est exprimé en cm^3/g d'adsorbant;

C : Constante caractéristique du système gaz – solide étudié. Elle est liée à la chaleur différentielle d'adsorption (E_1) et à la chaleur latente de liquéfaction de l'adsorbat (E_L) par la relation suivante :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{II.3})$$

R étant la constante des gaz parfait et T la température absolue.

Pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 ; on porte sur un diagramme les valeurs du premier membre de la relation II.1 en fonction de P/P_0 , on obtient une droite dont la pente α et l'ordonnée à l'origine β permettent de déterminer les valeurs de M_m et la constante C par les relations suivantes :

$$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \quad (\text{II.4})$$

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (\text{II.5})$$

La valeur de V_m permet de calculer la surface spécifique du solide étudié. En effet comme V_m est le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir la surface d'un gramme de solide d'une monocouche, la surface spécifique S_{BET} du solide est égale à la surface occupée par une molécule de vapeur, σ , multipliée par le nombre de molécules contenues dans M_m .

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

N : Nombre d'Avogadro ($6,025 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$)

V_M : Volume molaire de l'azote (22,4 l/mol)

Pour l'azote à 77.35K, la valeur admise de σ est de $16,2 \text{ \AA}^2$ et par conséquent :

$$S_{BET} = 4,356 \cdot V_m \quad (\text{II.7})$$

II.2.3.2.2. Détermination du volume poreux total

La structure poreuse est en générale caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux.

Le volume poreux total obtenu par la méthode de Gurvitch correspond à la quantité adsorbée à saturation en supposant que l'adsorbat dans les pores est à l'état liquide et qu'il remplit tout le volume disponible [73].

II.2.3.2.3. Caractérisation de la microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes

La surface spécifique représente la surface totale d'un adsorbant, elle est constituée de la surface interne et de la surface externe. Il est nécessaire de distinguer la surface interne et la surface externe d'un adsorbant (Figure II.5). La surface interne est la surface microporeuse S_{mic} représentée par les parois des micropores et la surface externe comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse.

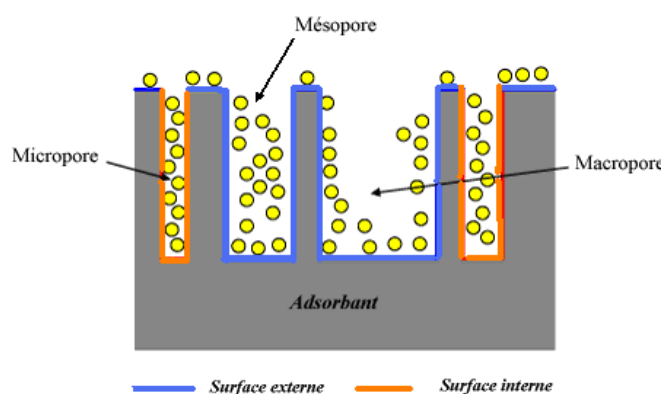


Fig. II.4: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [70].

Dans le cas d'un adsorbant non poreux, macroporeux ou mésoporeux, la surface externe est celle qu'on peut atteindre par la méthode BET. Par contre, dans le cas d'un adsorbant contenant des micropores, il est intéressant de comparer la valeur de la surface spécifique calculée par l'application de la loi BET (S_{BET}) et la surface externe (S_{ext}) sur laquelle peut se former une couche multimoléculaire d'épaisseur t (thickness). La différence des deux valeurs d'aires spécifiques peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité.

$$S_{mic} = S_{BET} - S_{ext} \quad (II.8)$$

L'évaluation de la surface externe (S_{ext}) a été proposée par Lippens et De Boer [70], dans la méthode t qui consiste à comparer les épaisseurs de la couche adsorbée, à une pression relative d'équilibre donnée, sur l'adsorbant étudié et sur le carbone qui est connu comme étant non poreux et pris comme référence.

Dans cette méthode, l'épaisseur t de la couche multimoléculaire adsorbée, pour chaque valeur de la pression relative d'équilibre, est calculée à partir du nombre de couches adsorbées N et de l'épaisseur e d'une couche monomoléculaire [67, 68]:

$$t = N.e \quad (II.9)$$

Dans le cas de l'azote adsorbé par un solide non poreux à 77 K :

$$t \text{ (nm)} = 0,354 \cdot \frac{V_{ads}}{V_m} \quad (II.10)$$

A partir de l'isotherme d'adsorption ($V_{ads} = f(P/P_0)$) obtenue avec un adsorbant non poreux, on peut donc tracer la courbe donnant la variation de l'épaisseur t de la couche multimoléculaire en fonction de la pression relative.

De Boer constate que cette courbe, déduite des isothermes d'adsorption de l'azote à 77.35 K, est pratiquement la même pour un grand nombre d'oxydes non poreux et il en déduit que cette courbe $t = f(P/P_0)$ est une courbe universelle.[68, 74]

De Boer propose alors de retracer les isothermes d'adsorption obtenues avec des adsorbants inconnus, dans les coordonnées $V_{ads} = f(t)$. La courbe ainsi obtenue, appelée courbe transformée t , peut prendre les trois formes représentées sur la figure II.6 [68].

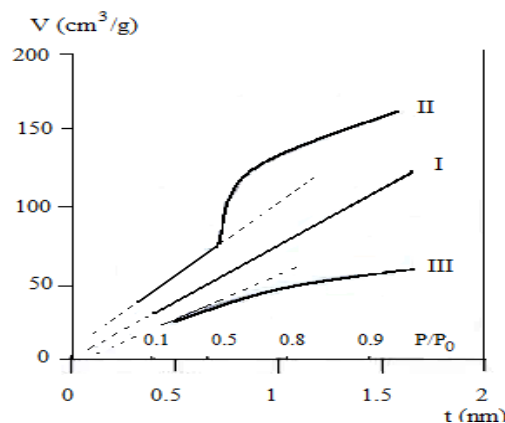


Fig. II.5 : Les trois formes possibles du diagramme- t les plus rencontrées pour l'adsorption de l'azote sur les solides [74].

Dans le premier cas (forme I), la courbe transformée t est une droite passant par l'origine dans tout le domaine des pressions relatives. Cette courbe est caractéristique d'un adsorbant non poreux.

Lorsque l'adsorbant est mésoporeux (forme II), la courbe transformée t est une droite tant qu'il n'y a pas eu de condensation capillaire; à partir d'une certaine valeur de la pression relative, la quantité adsorbée est plus importante que celle qui serait nécessaire pour former une couche d'épaisseur t .

Lorsque l'adsorbant est microporeux (forme III), la courbe transformée t n'est plus une droite tant que les micropores se remplissent ; lorsque les micropores sont saturés, il n'y a plus d'adsorption et la courbe transformée devient une droite horizontale.

Plusieurs auteurs ont proposé des équations permettant de représenter analytiquement la variation de l'épaisseur statistique t en fonction de la pression relative ; citons notamment :

Formule de Harkins-Jura :

$$t(nm) = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{P}{P_0}} \right]^{0,5} \quad (\text{II.11})$$

Formule de Halsey :

$$t = 3,54 \left[\frac{-5}{\text{Ln} \frac{P}{P_0}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.12})$$

L'exploitation de la courbe transformée t (t -plot), nous permet de déterminer d'une part, la surface externe et d'autre part, la surface microporeuse et le volume des ultramicropores. Dans le cas de l'azote adsorbé à 77.35 K, la surface externe se calcule à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe, dans le domaine $3,5\text{Å} < t < 5\text{Å}$, par la relation suivante [67]:

$$S_{\text{ext}} = 15,47 \times a \quad (\text{II.13})$$

Où

a : Pente de la partie linéaire de la courbe transformée t , dans le domaine $3,5\text{Å} < t < 5\text{Å}$ ($\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{Å}$)

La surface microporeuse est obtenue par différence entre la surface totale (BET) et la surface externe. Le volume des ultramicropores est donné par l'ordonnée à l'origine [68].

II.2.3.2.4. Détermination du volume microporeux

Le volume microporeux peut être déterminé à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich donnée par la formule suivante :

$$\log V_p = \log V_{mic} - D \cdot \left(\log \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (\text{II.14})$$

Où :

V_p : Volume poreux total pour P/P_0 donné (cm^3/g) ; il est donné par l'équation suivante :

$$V_p = \frac{V_{ads} \cdot M}{V_M \cdot \rho} \quad (\text{II.15})$$

Où :

V_{ads} : Volume du gaz adsorbé pour P/P_0 donné

M : Masse molaire de l'azote (28,0134 g/mol)

V_M : Volume molaire (22414 cm^3/mol)

ρ : Masse volumique de l'azote (0,808 g/cm^3).

V_{mic} : Volume microporeux en cm^3/g (ramené aux conditions normales).

D : Facteur dépendant de la température et du système gaz-solide étudié : il est donné par l'équation suivante :

$$D = 2,303 \cdot K \cdot \left(\frac{RT}{\delta} \right)^2 \quad (\text{II.16})$$

Où :

R : Constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

T : Température (K) ;

K : Constante caractérisant la dimension des pores du solide ;

δ : Coefficient d'affinité de la vapeur. Il est égal à 0,33 pour l'azote à 77,35K.

L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant $\log V_{ads}$ en fonction de $(\log (P_0/P))^2$ dans le domaine de pressions relatives [0,04 – 0,6] nous permet d'accéder au volume microporeux.

II.2.3.2.5. Détermination de la distribution poreuse

Pour une description complète de la texture du solide, il est souvent intéressant de connaître la manière dont le volume poreux et la surface spécifique se répartissent entre les pores des différents rayons.

Le procédé de détermination que nous avons utilisé est celui de **Barret, Joyner et Halenda**, appelé communément la méthode BJH. Cette méthode suppose que la forme des pores présents dans le solide est cylindrique.

Les courbes de répartition de la surface spécifique et du volume poreux en fonction du rayon des pores sont obtenues à partir de la branche de désorption (l'isotherme de désorption est la plus représentative de l'équilibre qui existe entre l'azote restant à l'état gazeux et l'azote condensé par capillarité), en portant sur un diagramme les valeurs de S_k ou de V_k en fonction du rayon des pores où S_k est la surface développée par les pores d'un diamètre donné et V_k le volume développé par ces pores.

La sommation sur toutes les valeurs de k des surfaces partielles S_k fournit la surface spécifique totale du solide examiné que l'on appelle surface spécifique cumulée notée S_{cum} . On obtient de même une valeur cumulée du volume poreux noté V_{cum} .

Une étude comparative entre la surface spécifique BET (S_{BET}) et la surface cumulée obtenue par la méthode BJH (S_{cum}) peut nous fournir certaines indications supplémentaires sur la forme des pores présents dans le matériau [67, 68]:

- Si $S_{cum} > S_{BET}$, les pores peuvent être cylindriques fermés à une extrémité, ou être ouverts aux deux extrémités et posséder des parties de section importante séparées par des étranglements ; ils peuvent également être en forme de bouteille.
- Si $S_{cum} < S_{BET}$, les pores contiennent de nombreuses cavités sphéroïdales. De plus, différence importante peut être due à la présence de micropores dans le solide.
- Si $S_{cum} \approx S_{BET}$, les pores sont de formes tubulaires ouverts aux deux extrémités.

II.3. Application de la Mordénite naturelle dans l'adsorption des colorants textile :

Nous avons abordé l'étude du comportement extractif et capacitif de ce nouveau adsorbant vis-à-vis d'un colorant basique de l'industrie textile (rouge Asucryl GRL).

II.3.1. Paramètres étudiés :

L'influence de certains paramètres sur le processus d'adsorption du colorant sur la mordénite naturelle a été présenté. Les paramètres étudiés sont :

- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat
- La concentration initiale du colorant et le temps de contact ;
- La température de travail ;
- Le pH de la solution.
- La concentration de l'adsorbant.

II.3.2. Protocole expérimental

Pour l'étude de l'influence de la température de travail, et le pH de la solution, nous avons fixé la concentration du colorant à 150 mg/L et 1 g/l de l'adsorbant. L'étude de l'effet de la variation de la concentration initial du colorant, et le temps de contact a été réalisé en fixant la masse de l'adsorbant à 0.05g. Ces mélanges hétérogènes sont soumis à une agitation mécanique.

Après un temps d'agitation donné, les échantillons sont centrifugés à 5000 tr/min pendant 2min et la concentration résiduelle de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, après établissement d'une courbe d'étalonnage.

Le protocole expérimental utilisé pour étudier tous les paramètres est résumé dans le schéma suivant :

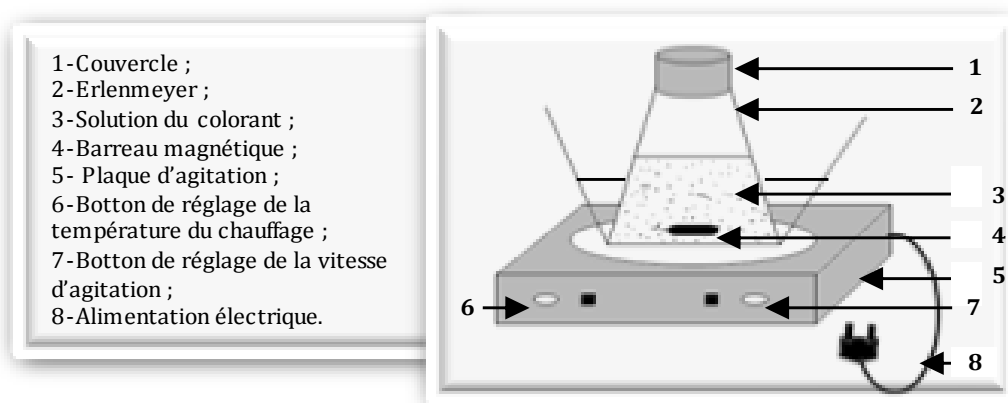


Fig. II.6 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption

II.3.3. Méthode de dosage

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-Visible à mono faisceaux de marque Shimadzu.

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'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution du colorant.

Les résultats des concentrations résiduelles du colorant sont obtenus grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage avant chaque analyse.

II.3.4. Préparation des solutions étalons

A partir de la solution mère du colorant textile de concentration 1g/l, nous avons préparé une série de solutions de concentrations déterminées par dilutions successives. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-Visible. Nous établissons ainsi la

droite d'étalonnage représentant la densité optique en fonction de la concentration C des solutions obéissant à la loi de Beer Lambert :

$$A = \varepsilon cl = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{II.17})$$

ε : Coefficient d'absorbance ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), il dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température ;

I_0 : Intensité du faisceau incident ;

I : Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

II.3.4.1. courbe d'étalonnage de l'appareil

- **détermination de λ_{max}**

la mesure de la longueur d'onde maximal a été faite avec une solution de concentration de 10 mg/l en colorant préparé précédemment. Le résultat obtenu est 532 nm pour le rouge Azucryl GRL.

- **courbe d'étalonnage**

Pour établir une courbe d'étalonnage, le domaine des concentrations en colorant préparées par dilution variait entre 1 et 10 mg/L. les absorbances à la longueur maximale en fonction de différentes concentrations sont présentées sur les figures III.7.

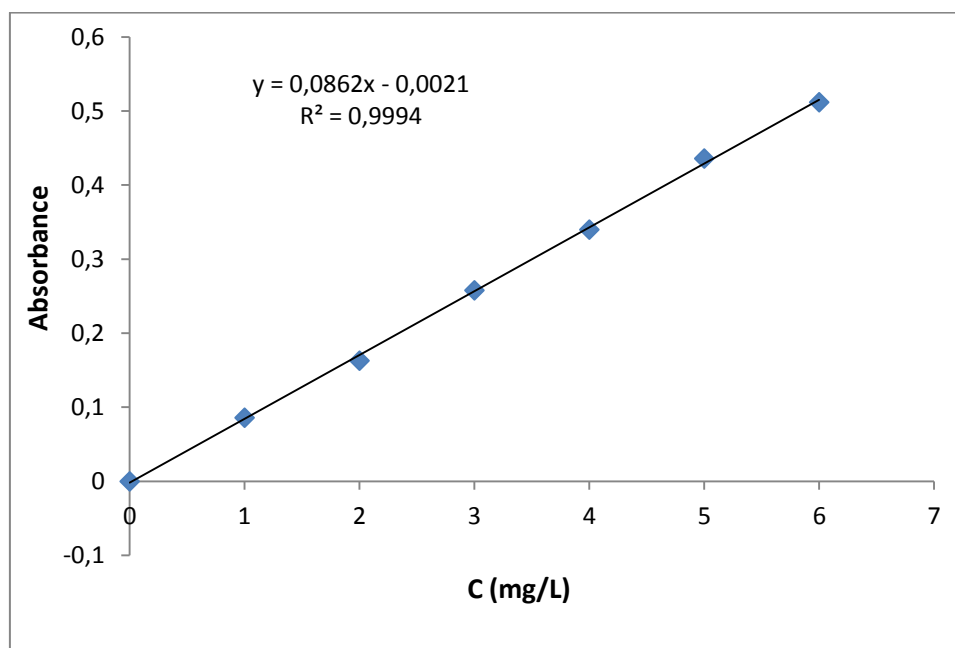


Fig II.7 : courbe d'étalonnage du rouge Azucryl à pH entre 5 et 6

II.3.5. Calcul des quantités adsorbées (q_t)

La quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant t , q_t (mg/g), est exprimée par:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{II.18})$$

C_i : Concentration initiale du colorant (mg/l);

C_t : Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t (mg/l);

m : Masse de solide (g);

V : Volume de la solution (L).

II.3.6. Détermination du taux d'élimination du colorant (% élim)

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\% \text{ élim} = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (\text{II.19})$$

Où :

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

II.4. Etude thermodynamique

Cette étude est effectuée dans le but d'approfondir notre étude d'un point de vue thermodynamique. Elle permet de calculer les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre. Celles-ci nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption (ΔH) et elles permettent de préciser la spontanéité du processus (ΔG).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution.

Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restante (mg) par litre de solution. Il est donné par la relation suivante [75]:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{II.20})$$

Avec :

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

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V \quad (\text{II.21})$$

Donc

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{II.22})$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constante est défini comme suit en fonction des variations d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{II.23})$$

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_d \quad (\text{II.24})$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_d \quad (\text{II.25})$$

L'enthalpie libre standard est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard par la formule suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (\text{II.26})$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{II.27})$$

Qui n'est autre que la loi de Van't Hoff

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie standard (ΔS^0) qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté - groupements de surface du solide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard (ΔH^0) du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [76]. La valeur de ΔG^0 nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption.

Partie III : Résultats expérimentaux et discussions

PARTIE III

RESULTATS ET DISCUSSION

Le but de cette partie est d'étudier les phases minéralogique, la nature des groupements fonctionnels, les mesure texturales de l'adsorbant. Ainsi que nous présentons les résultats de l'adsorption de colorant (RA) sur la mordénite naturelle, et l'influence de certaine paramètres sur cette adsorption, ensuite une étude de la cinétique d'adsorption, en fin on termine ce chapitre par l'étude thermodynamique

III .1- Caractérisation de la mordénite naturelle

III.1.1- analyse structurale par (DRX)

Cette analyse permet la caractérisation des différentes phases minéralogiques qui constituent le minerai de mordenite étudié, le spectre de DRX pour la zéolite sur la figure III.1

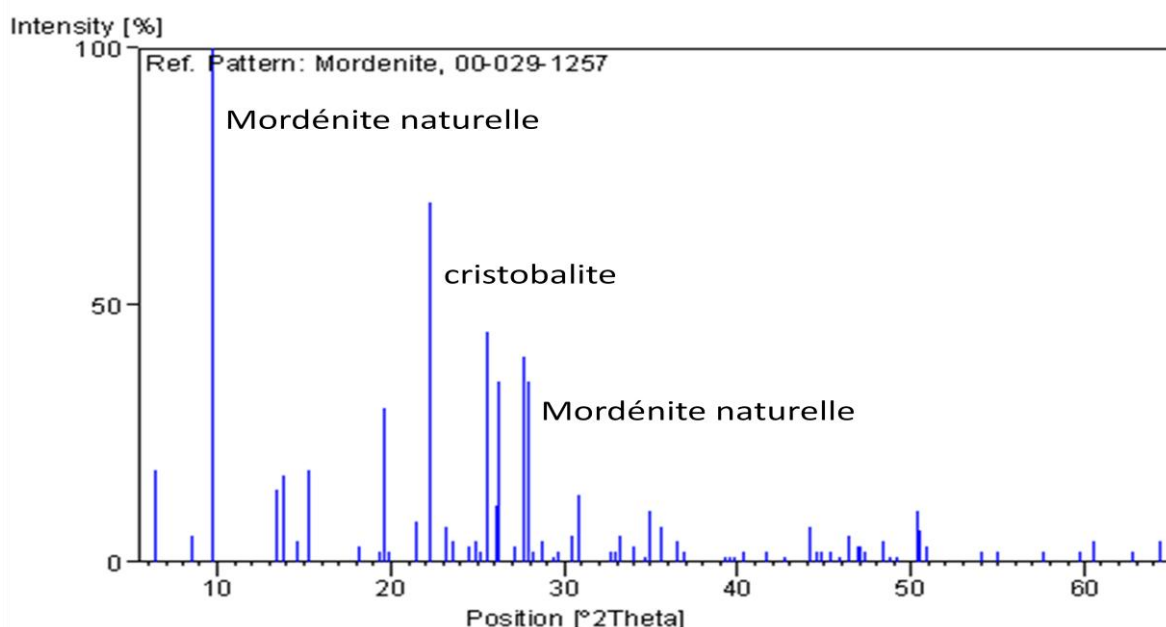


Fig III.1 : Représentation De spectre DRX de la mordénite naturelle

Le spectre DRX de l'adsorbant a mis en évidence la présence de la mordénite caractérisée par un pic très intense à l'angle 2θ égale à 8.5° ainsi que la présence de la cristobalite qui se caractérise par un pic de faible intensité à l'angle 2θ égale à 22° .

III.1.2- Analyse à la spectroscopie infrarouge :

L'analyse à spectroscopie infrarouge nous permet d'identifier les groupements fonctionnels à la surface de la mordénite naturelle étudiée. Le spectre d'analyse infrarouge obtenu pour l'adsorbant est représenté sur la figure III.2 :

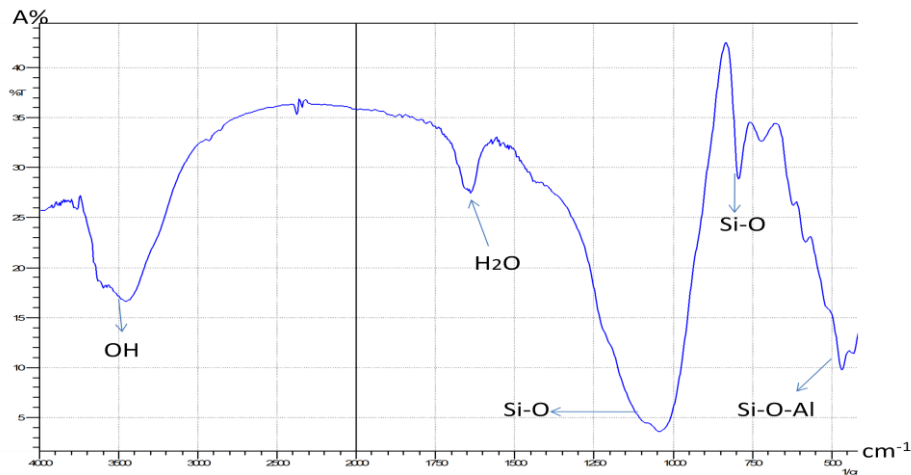


Fig III.2 : présentation de spectre infrarouge de la zéolite

L'analyse de spectre révèle des à :

- 3250-3750 cm^{-1} : une bandes large d'intensité moyenne qui correspond au vibration d'élongation de groupement (OH).
- 1600-1700 cm^{-1} : correspond a celle de diformation de (OH) de la molécule d'eau.
- 1050 cm^{-1} : correspond au vibration d'élongation de la liaison (Si-O).
- 750 cm^{-1} : correspond à la déformation de (Si-O).
- 450 cm^{-1} : correspond à la déformation de Si-O-Al

III.1.3 Mesure texturales (B.E.T)

La connaissance de la texture d'un matériau est importante en adsorption. En effet, la capacité d'adsorption est reliée à la surface active disponible, et à la forme et dimensions des pores du matériau. Les grandeurs utilisées pour caractériser la texture d'un solide sont :

- La surface spécifique
- Le volume poreux
- La distribution des pores
- La forme et la taille des pores

III.1.3.1 Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77,35k :

L'allure des isothermes d'adsorption est une, parmi les indicateurs des formes et des caractéristiques texturales des matériaux solides. C'est une donnée expérimentale objective qui doit être tout d'abord prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont tracées, pour la mordénite naturelle, en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative. Les résultats obtenus sont tracés sur la figure III.3 ci-dessous :

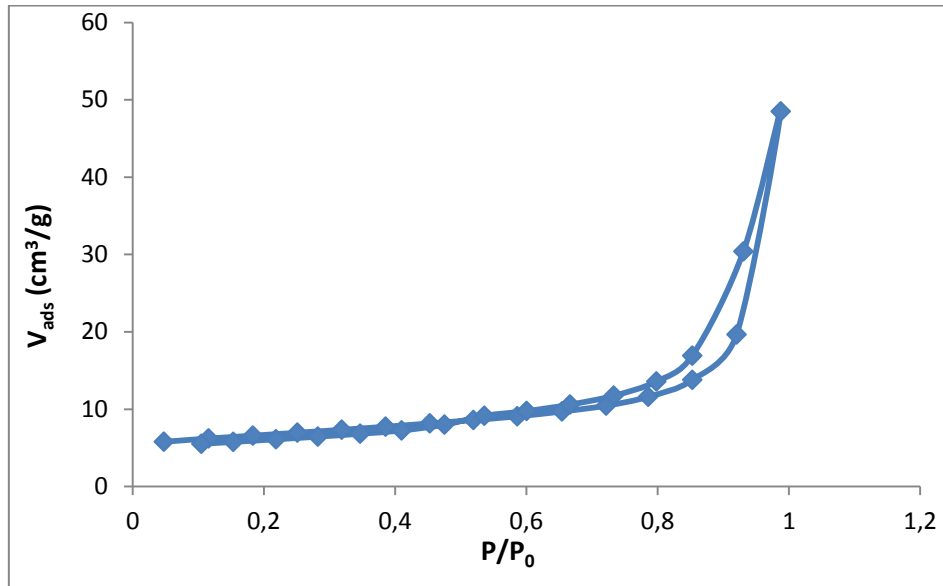


Fig III.3 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote par la mordénite naturelle

Les isothermes d'adsorption de gaz azote, obtenues sur la zéolite s'apparent au type IV de la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants mésoporeux dont le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å [58]. De plus, la courbe présente une hystérésis lors de la désorption. Nous avons identifié la ressemblance de cette hystérésis avec le type H₃ selon la classification de l'IUPAC. En effet, la boucle d'hystérésis de type H₃ peut être attribuée aux solides ayant des pores en fente [58, 77]. De tels pores se rencontrent dans le solide composé principalement d'agrégats de particules plates ou de couches qui est typique à la structure de matériau.

III.1.3.2- Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des matériaux

Cette étude a pour but l'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote en vue de déterminer les caractéristiques texturales et poreuses des matériaux, à savoir; la surface spécifique, le volume poreux total, le rayon moyen des pores et la distribution poreuse.

III.1.3.2.1- Détermination de la surface spécifique

L'équation II.2 de BET pour l'adsorption de l'azote sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé.

A partir de ce graphe de $\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ on obtient une droite de pente α et d'ordonnée à l'origine β permettant de déterminer les constantes V_m et C et donc la surface spécifique.

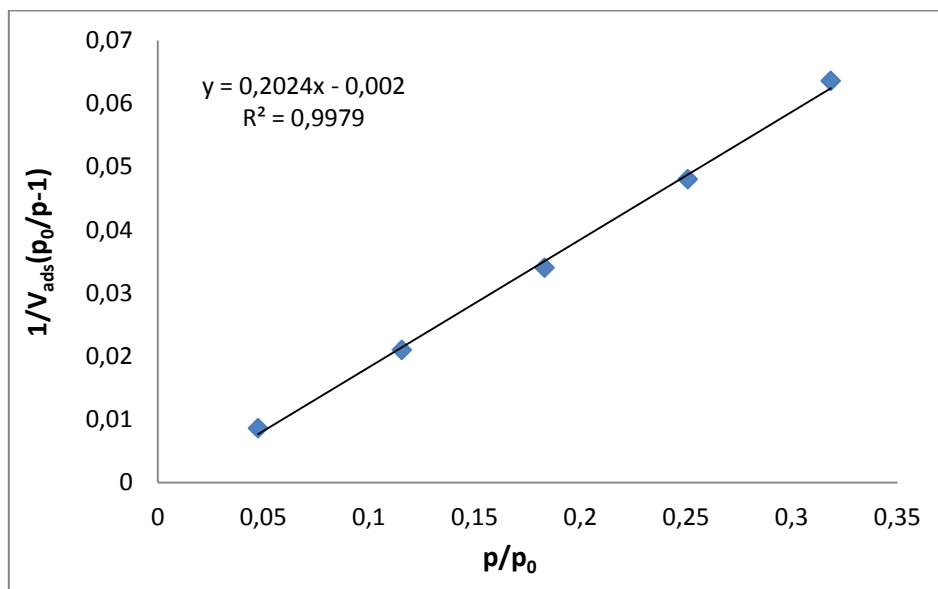


Fig III.4 : Courbe de BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35k sur la Mordénite naturelle à $0,05 < p/p_0 < 0,35$

$$\alpha = \frac{C-1}{C.V_m} \quad \beta = \frac{1}{C.V_m} \quad S_{BET} = 4,356 V_m$$

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad C = \frac{\alpha}{\beta} + 1$$

Tableau III.1 : représentation des résultats obtenue a partir de la droite

adsorbant	α (pente)	β (à l'origine)	C	V_m (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)
Zéolite naturelle	0,202	-0.002	-100	5	21,78

III.1.3.2.2 Détermination du volume poreux total :

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de la substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores d'un gramme de solide. Ce volume poreux total est égal au volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0=1$), il est exprimé en cm^3 de liquide par gramme d'adsorbant. Il est estimé en multipliant la valeur du volume obtenue par le coefficient de conversion qui est égal à 0,001547.

A partir d'isotherme d'adsorption d'azote à 77,35K, le volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0=0.98736$) est $48,4995 \text{ cm}^3/\text{g}$, le volume total poreux est égale à $0,07502 \text{ cm}^3/\text{g}$

III.1.3.2.3-Etude de la porosité :

A fin de mettre en évidence la microporosité, la littérature fait appel à la méthode du diagramme-t(t-plot qui consiste à décrire l'épaisseur statistique (t) des couches adsorbées en fonction de la pression relative. L'estimation de cette épaisseur t est tirée soit avec l'équation II.11 ou II.12 (page 45).

L'estimation de l'épaisseur statistique (t) des couches adsorbées a été calculée en utilisant la relation de Harkins-Jura, le résultat obtenu pour la mordénite naturelle est tracé sur la figure III.5.

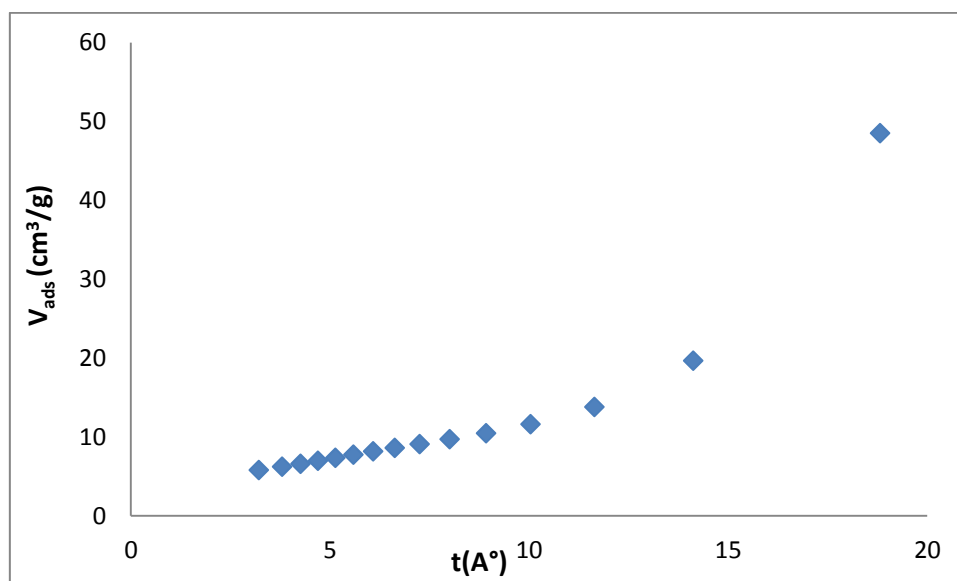


Fig III.5 : diagramme de t-plot de la mordénite naturelle

La surface externe est donnée par la pente de la partie linéaire de la courbe t-plot, dans le domaine $3.5\text{Å} < t < 5\text{Å}$, en multipliant cette pente par 15.47 quant à la surface microporeuse, elle est obtenue en faisant la différence entre la surface totale (BET) et la surface externe. Le volume des ultra-micropores est donné par l'ordonnée à l'origine (dans les conditions STP),

pour avoir le volume dans les conditions normales on doit multiplier la valeur du volume obtenue graphiquement par le coefficient de conversion 0,001547. Les résultats obtenus pour l'adsorbant sont regroupés dans le tableau III.2

Tableau III.2 : résultats BET obtenu :

S_{BET}	Pente (a)	S_{ext} (m^2/g)= $a*15.47$	Surface microporeuse (m^2/g)	Volume des ultramicropores (cm^3/g)
21,78	0,831	12,85557	8,92443	0,004732273

III.1.3.2.4- Détermination du volume microporeux

Le volume microporeux de la mordénite naturelle est déterminé à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich, en portant en diagramme la valeur de $\log V_{ads}$ en fonction de $(\log(P_0/P))^2$. Nous donnons ci-dessous, la courbe transformée de Dubinin-Radushkevich pour la mordénite sur la figure III.6. Il faut souligner que cette relation n'est rigoureusement valable que pour les faibles valeurs de pression. La valeur de $\log V_{mic}$ s'obtient par extrapolation de la partie linéaire de la courbe obtenue. La valeur du volume microporeux est habituellement exprimé en cm^3 de liquide / g d'adsorbant.

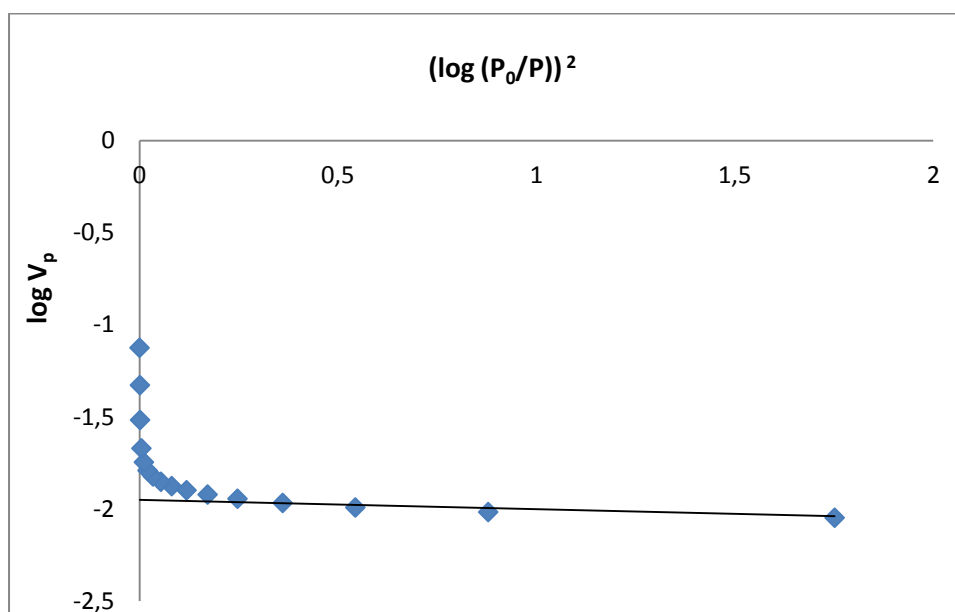


Fig. III.6 : Transformée de Dubinin-Radushkevich de la zéolite.

A partir de la figure III.6, on remarque que les points expérimentaux relatifs à la mordénite naturelle, pour les faibles pressions, se placent sur une droite dont l'ordonnée à l'origine définit la valeur du volume d'azote adsorbé dans les micropores (V_{mic}) et donc le

volume développé par les micropores du solide. Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau III.3.

Tableau III.3: Résultats du modèle Dubinin-Radushkevich du la mordénite naturelle.

Système	Mordénite naturell
Ordonnée à l'origine	-1,85
Volume microporeux (en cm ³ de liquide / g d'adsorbant)	0.0141

III.1.3.2.5 -Détermination de la distribution poreuse

Les indications globales de caractérisation texturale notamment la surface spécifique, le volume poreux et le rayon moyen des pores sont insuffisantes pour une description complète de la texture du solide. Il est souvent plus intéressant de connaître la manière dont la surface et le volume poreux se répartissent entre les différents rayons. Cette étude (volume et surface cumulés des pores, répartition des surfaces et des volumes des pores, le diamètre des pores) a été réalisée par la méthode BJH qui consiste à analyser pas à pas l'isotherme d'adsorption ou de désorption de l'azote à 77.35 K.

Les courbes de répartition des volumes et des surfaces des pores correspondantes à l'adsorbant (mordénite naturelle) en utilisant l'isotherme d'adsorption, sont tracées sur les figure III.7 et III.8. les résultats sont récapitulés et sont mentionnées dans le tableau III.4

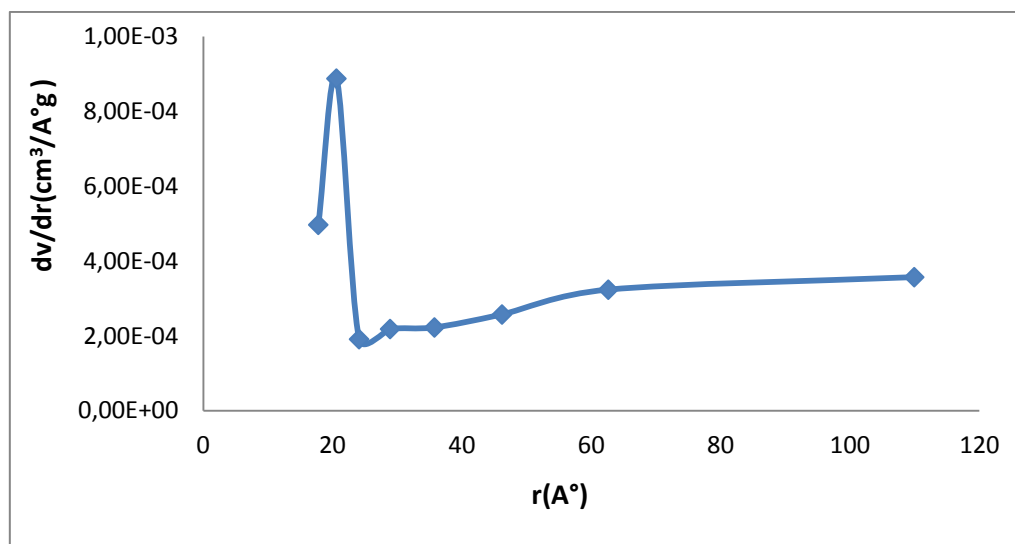


Fig III.7 : Représentation de volume des pores de la mordénite naturelle en adsorption (Méthode BHJ)

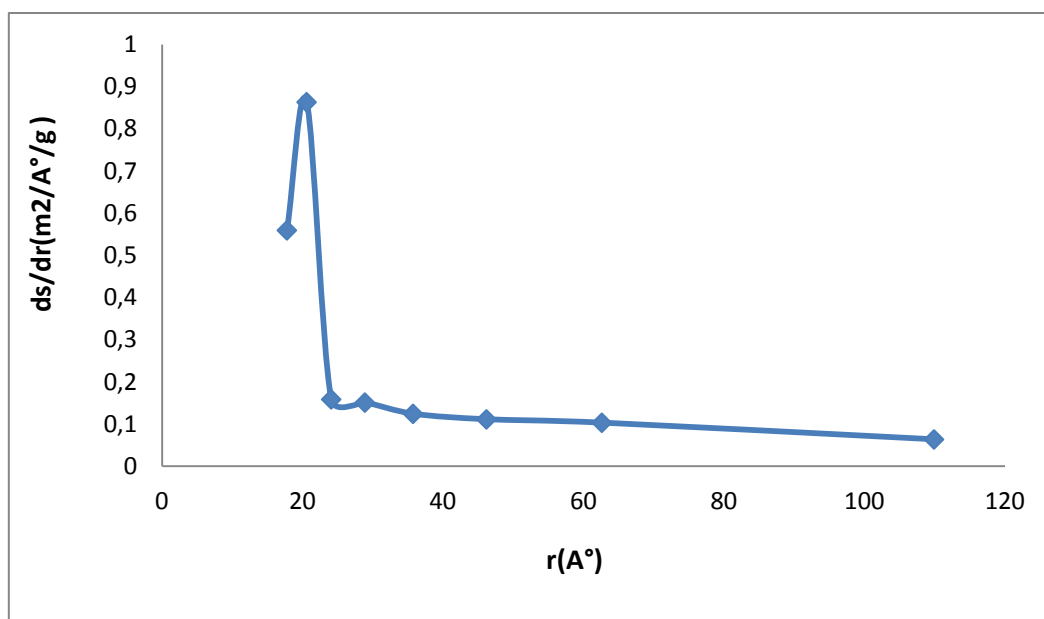


Fig III.8 : Représentation de la surface des des pores de la mordénite naturelle en adsorption (méthodes BJH)

Les figure représentées ci-dessus nous montre que les courbes représentatives de la répartition des surfaces est des volumes des pores montrent un maximum pour une valeur de rayon de $20,57 \text{ Å}$, ceci indique que le diamètre de pore est voisin de 41 Å . Ces taille de diamètre représentent la famille des mésopores ($2 \text{ nm} < dp < 50 \text{ nm}$) [67]

Tableau III.4: Caractérisation des pores du mordénite naturelle.

Matériau	Mordénite naturelle
Volume cumulé des pores en adsorption V_{cum} (cm^3/g)	0.044
Volume poreux total V_{tot} (cm^3/g)	0,07502
Surface cumulée des pores en adsorption S_{cum} (m^2/g)	14,793
S_{BET} (m^2/g)	21,78
Diamètre moyen des pores par BET ($4V_{tot}/S_{BET}$) (Å)	137.77

Une étude comparative entre la surface BET et la surface cumulée calculée par la méthode BJH peut nous fournir quelques indications supplémentaire sur la forme des pores présents dans le matériau zéolitique [67, 78].

On observe que $S_{BET} > S_{cum}$. La littérature prévoit dans ce genre d'inégalité l'existence de pores contenant des cavités sphéroïdes [78], tout comme elle peut être due à l'existence non seulement des mésopores mais aussi des micropores dans la mordénite naturelle [67].

Le diamètre des pores calculé par la méthode BET (dans l'hypothèse de pores de forme cylindriques) diminue légèrement à cause de l'apparition des micropores.

Les résultats de la caractérisation texturale obtenus sur la mordénite naturelle sont regroupés dans le tableau III.5 ci-dessous.

Tableau III.5: Tableau récapitulatif des résultats de la caractérisation texturale de l'échantillon

Adsorbant	Mordénite naturelle
V_{tot} (cm ³ /g)	0,07502
S_{BET} (m ² /g)	21,78
$dp = 4V_{\text{tot}}/S_{\text{BET}}$ (Å)	137,77
S_{ext} (m ² /g)	12,85557
S_{mic} (m ² /g)	8,92443
V_{mic} (cm ³ /g)	0.0141
V_{ultra} (cm ³ /g)	0.004732273

Avec :

V_{tot} : volume total; V_{mic} : Volume microporeux total; V_{ultra} : Volume des ultramicropores; S_{BET} : Surface spécifique par la méthode de BET; S_{ext} : surface externe (non microporeuse) ; S_{mic} : Surface des micropores ; dp : Diamètre moyen des pores.

A partir de la caractérisation texturale, on conclut que :

- La mordénite naturelle possède des pores en forme de fente.
- La mordénite naturelle est un matériau mésoporeux.
- La mordénite naturelle est un matériau contenant à la fois des mésopores et des micropores.

III.1.4 Le pH point charge zéro (pH_{PZC}) de la zéolite :

Le pH nul de la mordénite ou pH_{PZC} correspondant au pH pour lequel la surface de solide présente une charge nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferro-Garcia et al.[79] et Sontheimer et al. [80] pour déterminer le pH_{PZC} de la zéolite.

Cette méthode consiste à ajouter solution d'acide chlorhydrique (0.1N) ou de soude (0.1N), à une solution de NaCl (0,01M) de volume 50 mL, contenue dans une cellule thermostatée maintenue à 25 °C. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixé, on y additionne 0,05g d'adsorbant. L'ensemble est laissé sous agitation pendant. Sur la figure III-5 nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition de la zéolite) en fonction du pH

initial. Le point d'intersection entre de la courbe obtenue et la bissectrice correspond au pH_{PZC} de la mordénite utilisé.

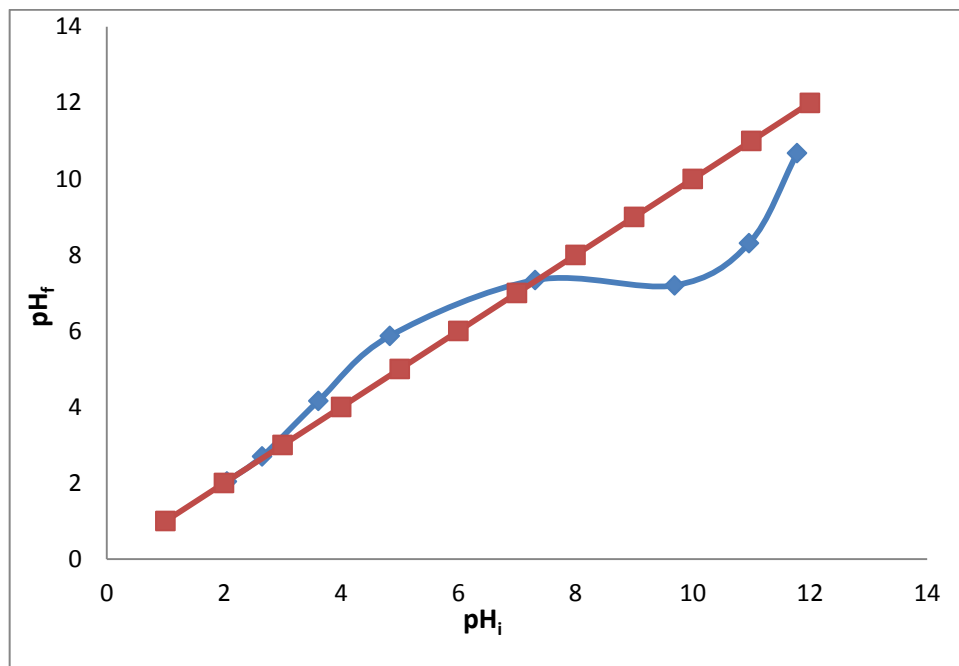


Fig III.9 : Evolution du pH final en fonction du pH initial pour la zéolite

Le tracé dans la figure nous montre que Le pH point charge zéro de la mordénite naturelle est l'intersection de ces deux courbes est égale à $pH=2,2$ et $pH=7,7$

III.2 L'influence de différents paramètres sur l'adsorption

De nombreux paramètres peuvent influencer sur l'élimination du colorant : temps de contact, concentration d'adsorbant etc.

III.2.1. Effet du temps de contact adsorbant-adsorbant

Toutes les expériences sont réalisées sous ces conditions : agitation 400tr/min, masse de la mordénite 0.05g, concentration initiale de colorant (25, 50, 100, 150, 200mg/l) à température 21°C.

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées colorant depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre. L'évolution de la quantité du colorant fixée en fonction du temps à différentes concentrations initiales du colorant sont représentés sur la figure III.10

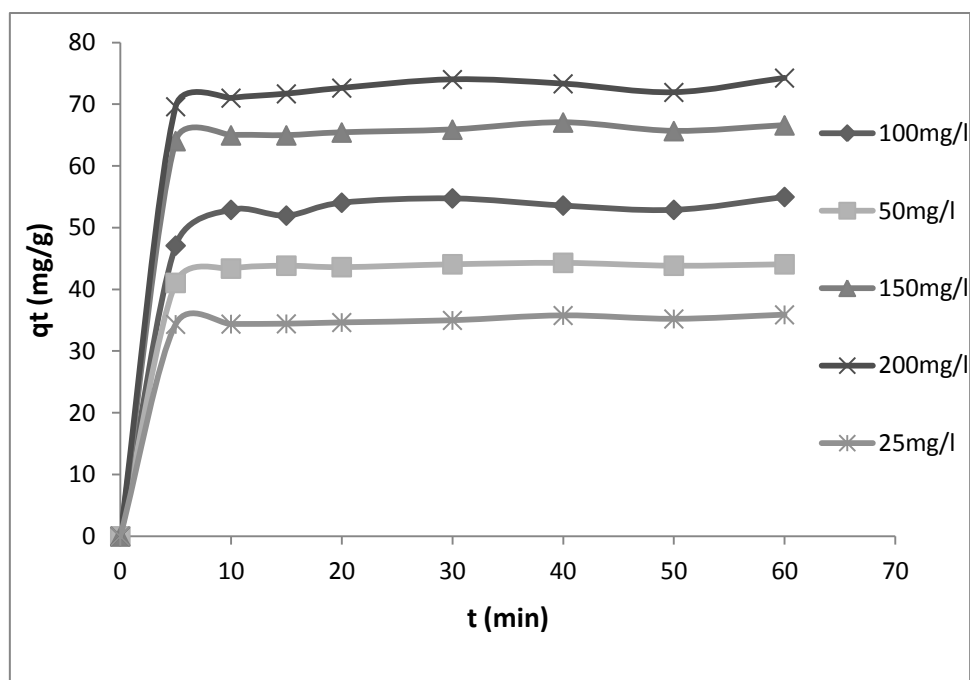


Fig III.10 : Effet de temps de contact sur la quantité adsorbée du rouge Azucryl sur la mordenite naturelle

La figure montre que le processus d'adsorption est très rapide, car une quantité importante de colorant a été adsorbée au bout de premier tranche de 10 minutes d'adsorption. La grande vitesse d'adsorption est due aux nombre de sites vacants disponibles sur la surface de l'adsorbant utilisé, Après 10 minutes, cette dernière devient lente due au fait que les sites d'adsorption sont occupés par le soluté.

III-2-2 Effet de variation de la masse de la mordenite naturelle sur l'adsorption

Pour étudier l'effet de rapport $m_{\text{adsorbant}} / V_{\text{solution}}$ sur l'adsorption on fixe la concentration initiale de colorant à 150 mg/L, le temps à 15 minutes, l'agitation à 400tr/min, température à 21°C et on varie le rapport m/v de 0,05g/L à 0.2g/L avec un pas de 0.5 g/L, et les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.11

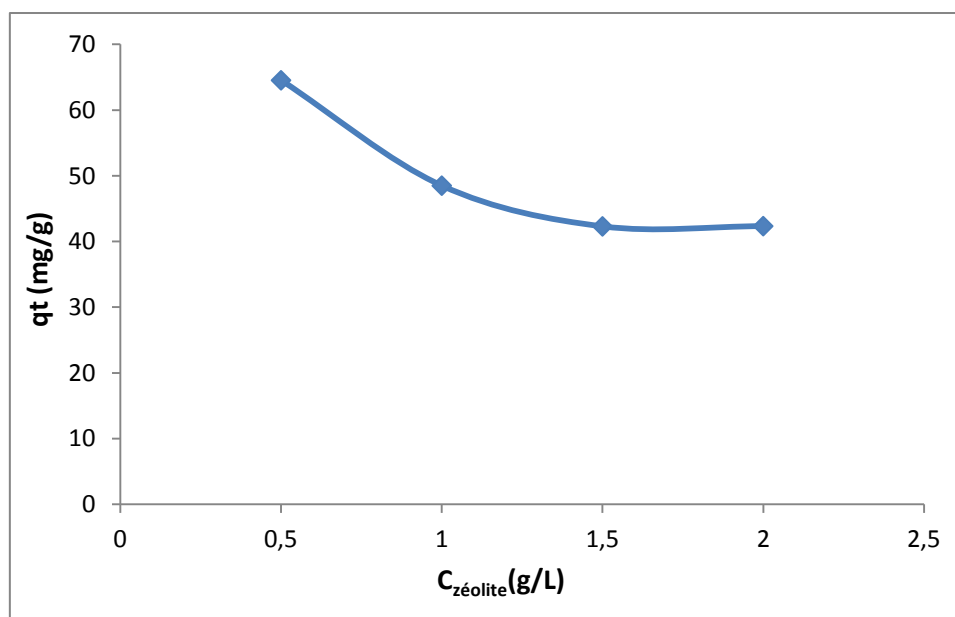


Fig III.11 : Effet de rapport $m_{mordenite} / V_{solution}$ sur la capacité d'adsorption de la mordenite naturelle

La figure III.11 nous indique que la capacité d'adsorption varie inversement avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, cela est dû à l'encombrement causé par la présence en excès de la masse de la mordenite naturelle.

III-2-3 Effet de variation la concentration initiale de colorant sur l'adsorption

Les résultats de quantité adsorbée à l'équilibre ont été obtenus à partir des résultats de quantité adsorbée en fonction de temps pour différentes concentrations de colorant, la figure III.12 nous montre l'effet de la concentration initiale de colorant sur la quantité adsorbée à l'équilibre.

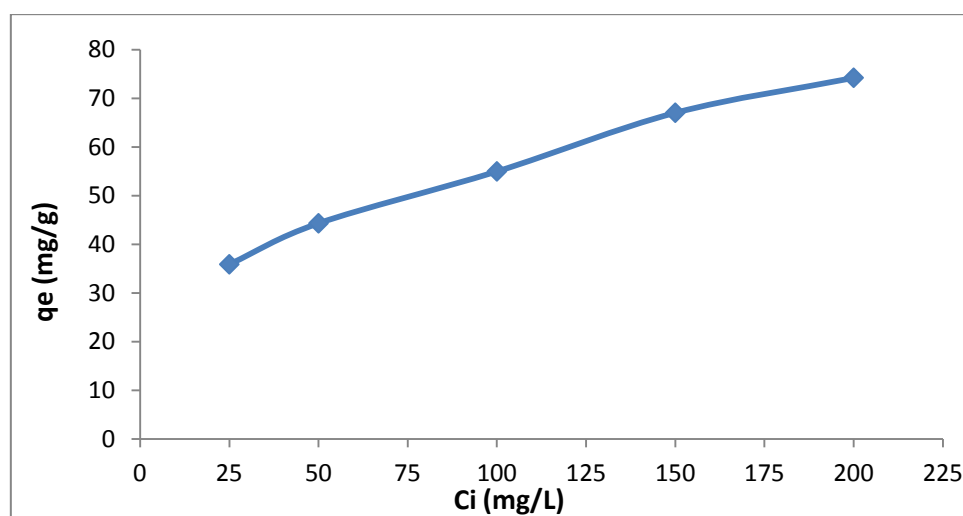


Fig III.12 : influence de la concentration initiale de colorant sur l'adsorption.

Les résultats tracés sur la figure III-12 indiquent que la quantité adsorbée de colorant par unité de la mordénite naturelle utilisé a augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant utilisé. Cela est dû à l'augmentation de la force de gradient de concentration.

III-2-4 Effet de variation de pH sur la quantité adsorbé

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption. Ce paramètre agit sur l'état d'ionisation de l'adsorbant.

L'étude est réalisée à des pH 2, 5, 6 et 9. Le pH de la solution (eau- rouge Azucryl) est ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl (0,1N) ou de NaOH (0,1N).

Nous avons gardés les autres conditions expérimentales constantes, excepté la concentration du RA, nous l'avons fixé à 150 mg/L. Les résultats sont représentés sur la figure III.13.

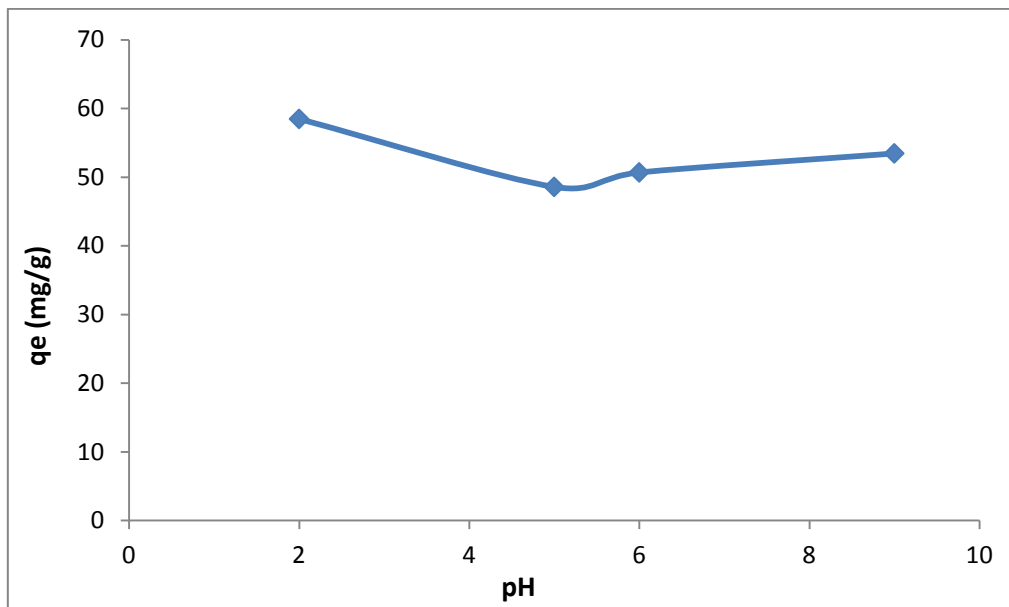


Fig III.13 : Effet de la variation de pH sur la quantité adsorbé par la mordénite naturelle

Cette figure montre que la quantité adsorbée de rouge Azucryl par la mordénite naturelle est plus importante quand le pH est acide. Cette quantité qui diminue à des pH neutre a augmenté légèrement à des pH basique.

III-2-5 Effet de la variation de la température

L'influence de la température sur le procédé d'adsorption du colorant est étudiée en maintenant la température à la valeur désirée à l'aide d'un bain-marie. La gamme de température exploitée varie de 20° à 60°C. les autres parametres sont fixés La concentration

du colorant à 25mg/L, $W = 400\text{tr/min}$ et la masse de l'adsorbants est fixé à 100 mg. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.14

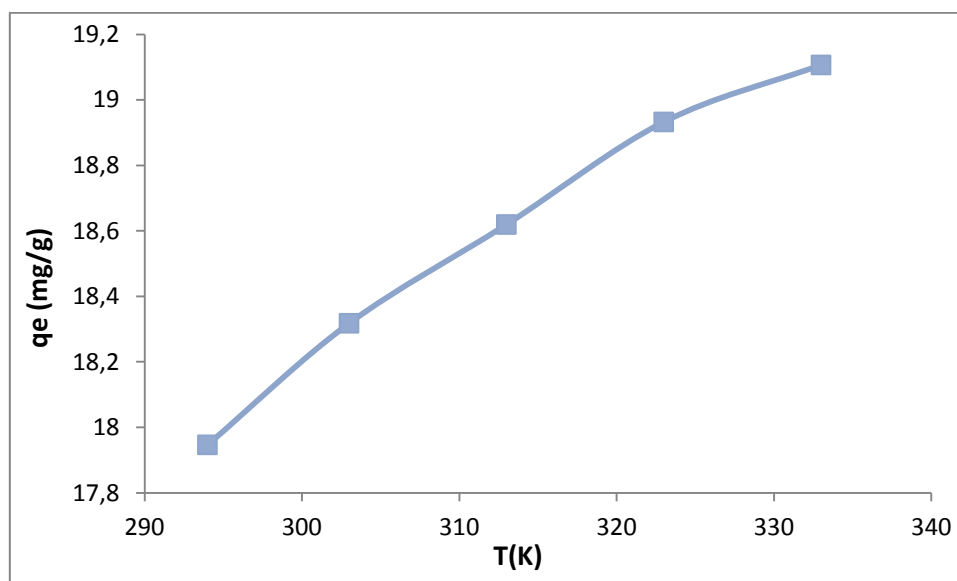


Fig. III.14 : Effet de la variation de la température sur la quantité adsorbé par la mordenite naturelle

La figure III.14 nous montre que la quantité adsorbée augmente entre 20 et 60 °C et elle croît de manière considérable. L'augmentation de la température favorise l'accroissement de la vitesse de la diffusion des molécules du rouge Azucryl vers la couche limite externe et minimise le phénomène de résistance au transfert de matière.

III.2.6-Le taux d'élimination de rouge Azucryl par la mordenite naturelle :

Tableau III.6 : Le taux d'élimination de rouge Azucryl à déférente concentration initiales.

Concentration	25mg/L	50 mg/L	100 mg/L	150 mg/L	200 mg/L
Taux d'élimination	69.85%	44.94%	28.08%	22.39%	18.51%

D'après le tableau III.6 le taux d'élimination de rouge Azucryl à des différentes concentrations est plus important aux concentrations faibles qu'à des concentrations élevées.

III.3- Isothermes d'adsorption

Dans le but de compléter l'étude de l'adsorption du colorant sur la mordénite naturelle, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à différentes températures. D'une manière générale, les isothermes d'adsorption traitent la distribution des molécules de l'adsorbat entre la solution et la surface du matériau adsorbant. Ce partage obéit à des relations précises qui représentent la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'équilibre.

III.3.1 Type d'isotherme d'adsorption

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 est représenté sur la figure III.15.

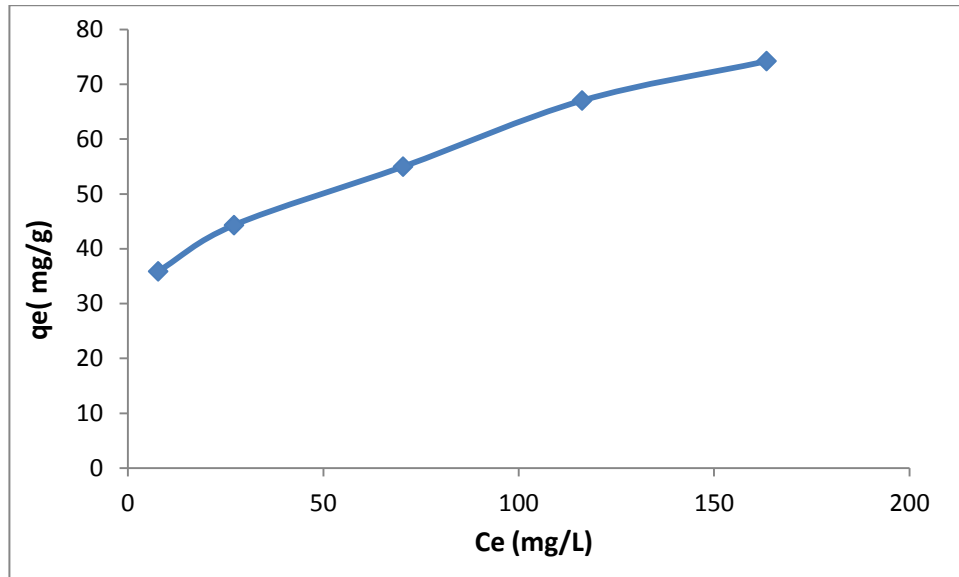


Fig III.15 : Isotherme d'adsorption du rouge Azucryl par la mordenite naturelle.

Les isothermes relatives à l'adsorption du colorant sur la mordenite naturelle (Fig.III.15) est de type L selon la classification de Giles et al[81]. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules du soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et du soluté pour l'occupation de sites d'adsorption.

III.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Cette partie traite la modélisation des résultats d'adsorption en système batch du colorant basique par l'adsorbant. Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Temkin, modèle d'elovich, et le modèle de Dubinin- Radushkevich.

III.3.2.1 Isotherme de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire équation I.2 (page 8), ($C_e/q_e = f(C_e)$) est représentée sur les figures III.16.

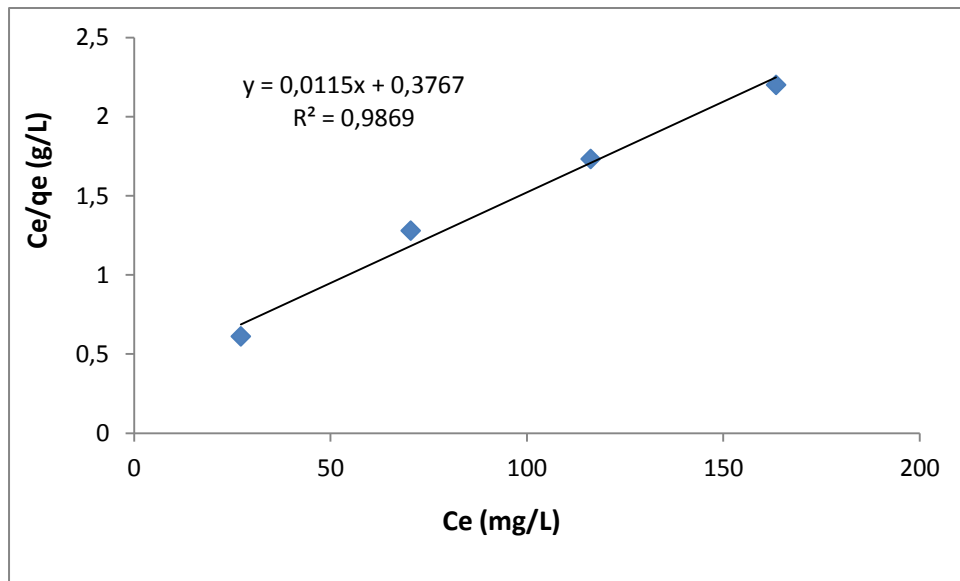


Fig III.16 : modèle linéaire de Langmuir de la mordenite naturelle

Le tracé de l'équation linéaire de Langmuir pour la mordenite naturelle montre une bonne linéarité dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'avoir accès à q_{\max} et K_L . Les résultats obtenus après calculs, sont présentés dans le tableau III.7

Tableau III.7 : Représentation des paramètres d Langmuir

K_L	R^2	q_{\max}
0.029	0.986	90.9

III.3.2.2- Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich sous sa forme logarithmique, équation I.5 (page 41), appliqué aux résultats expérimentaux est représenté sur les figures III.17.

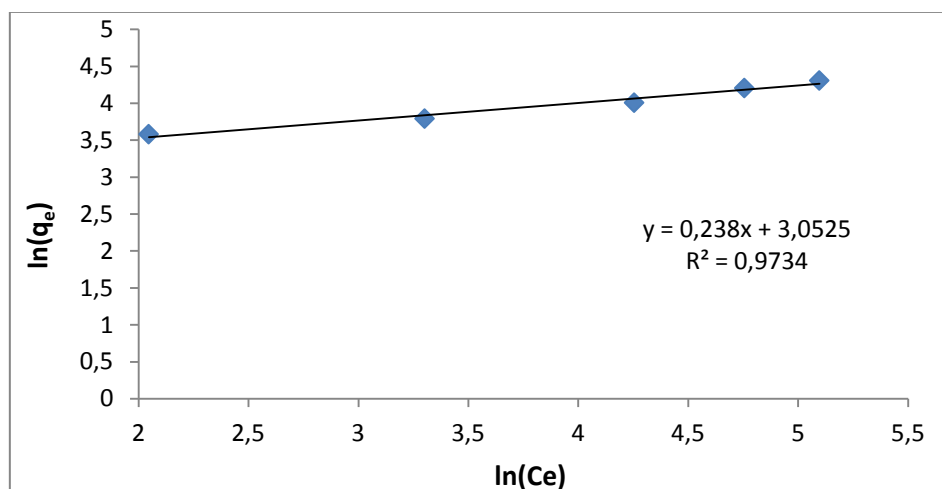


Fig III.17 : modèle linéaire de Freundlich de la mordenite naturelle

Les paramètres de Freundlich sont consignés dans le tableau III.8 suivant :

Tableau III.8 : représentation des paramètres de Freundlich.

K_F	n	1/n	R^2
21.16	4,2	0,238	0,973

Il est généralement affirmé que pour les valeur de n inférieur à 1, l'adsorption n'est pas favorable.

D'après le tableau III.8 nous remarquons que la valeur de n est supérieure à 1, ce qui confirme que l'adsorption est favorable.

Afin de vérifier l'isotherme d'adsorption de rouge Azucryl sur la mordénite naturelle nous éprouverons le paramètre adimensionnel de Hall (R_L) qui présent sous la forme :

$$R_L = \frac{1}{1 + R_L C_0}$$

C_0 : concentration initiale (mg/L).

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg).

Tableau III.9 : les paramètres de Hall [82, 83].

R_L	Isotherme
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L > 1$	Défavorable

Les valeurs de paramètre de Hall calculé sont regroupées dans le tableau III.10

Tableau III.10 : représentation des paramètres de Hall pour déférente concentrations

C_0 (mg/L)	25	50	100	150	200
R_L	0.579	0.408	0.345	0.187	0.147

D'après le tableau III.10 tous les valeurs de R_L sont comprise entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$), donc tous les isothermes sont favorable.

III.3.2.3 Modèle d'Elovich

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme d'Elovich, exploitée sous sa forme linéaire équation I.13, ($\ln(C_0/q_e) = f(q_e)$) est représentée sur les figures III.18.

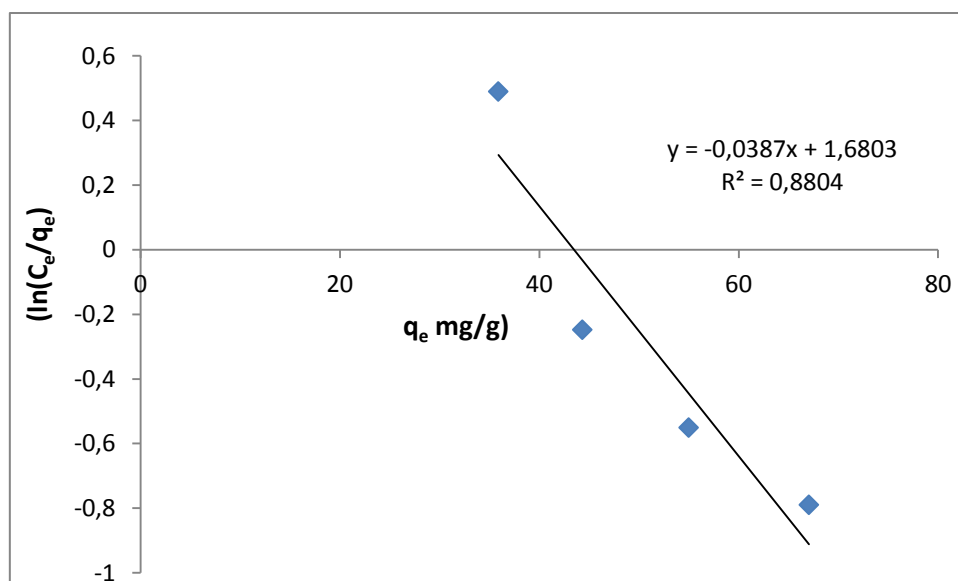


Fig III.18 : Représentation de modèle linéaire d'Elovich pour la mordenite naturelle

Les paramètres de modèle linéaire d'Elovich sont consignés dans le tableau III.9

Tableau III.11 : Représentation des paramètres d'Elovich.

q_m	K_e	R^2
26,32	0.204	0,88

Le tableau III.11 nous montre que la valeur de capacité d'adsorption et la constante d'équilibre est supérieure à 0, la valeur de R^2 est proche de 1 donc l'isotherme est favorable.

III.3.2.3- Modèle de Temkin

L'application du modèle de Temkin sous sa forme linéarisée, en portant q_e en fonction de $\ln(C_e)$ est représenté sur la figure III.19,

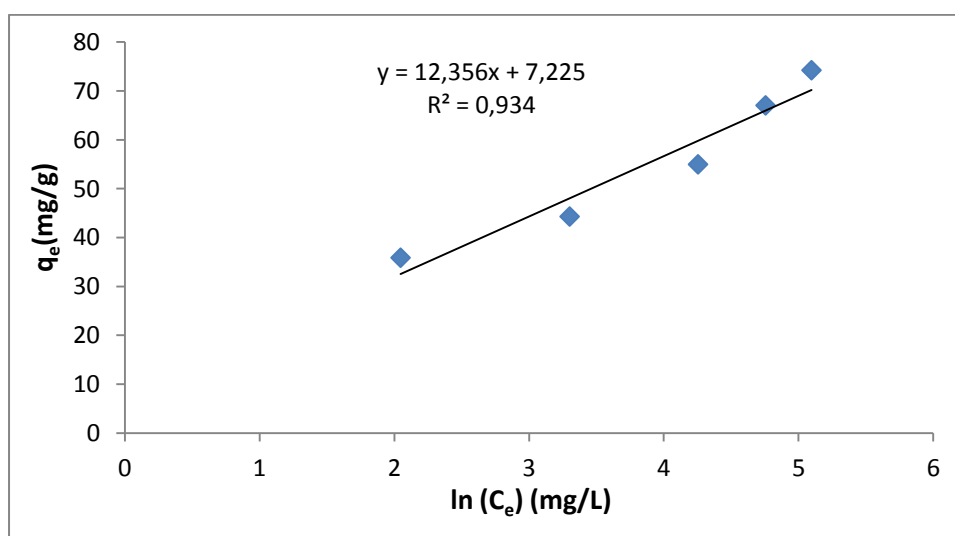


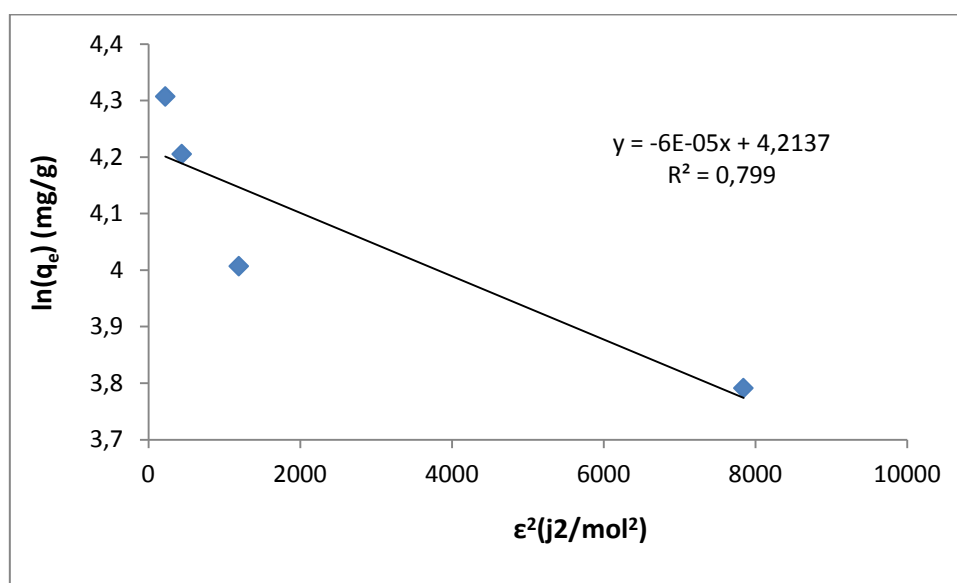
Fig III.19 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin

Tableau III.12 : représentation des paramètres de modèle de Temkin

K_T	B_T	R^2
1,79	12,35	0.934

III.3.2.4- Modèle de Dubinin et Radushkevich

Nous avons également testé le modèle de Dubinin – Radushkevich sur les résultats expérimentaux, en utilisant la forme linéarisée de modèle Dubinin et Radushkevich et on obtient le tracé sur la figure III.20

**Fig.III.20:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Dubinin-Radushkevich.

Les paramètres de modèle de Dubinin-Radushkevich sont représentés dans le tableau III.10

Tableau III.13 : représentation des paramètres de modèle de Dubinin-Radushkevich.

B_{D-R}	q_s	$E (J. mol^{-1})$	R^2
$6 \cdot 10^{-5}$	67.559	91,29	0.799

Le tracé de la transformée de Dubinin-Radushkevich montre que la courbe n'est pas linéaire. Par conséquent, l'adsorption du colorant basique par la mordénite naturelle n'obéit pas au modèle de Dubinin-Radushkevich.

Afin de constater le modèle le plus rapproché à nos résultats, nous avons tracé les isothermes des modèles testés sur la figure III.21

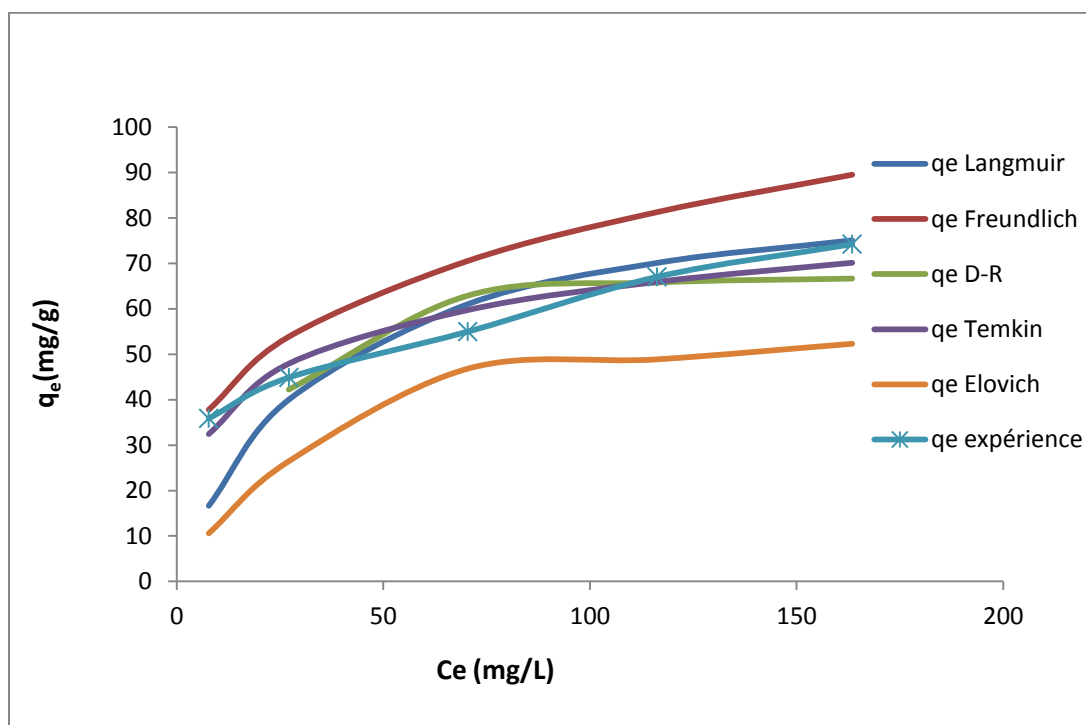


Fig III.21 : Comparaison des cinq modèles d'isotherme d'adsorption du rouge Azucryl sur la mordenite naturelle avec celle obtenue expérimentalement.

La figure III.21 représente les courbes théoriques des cinq modèles étudiés superposées sur les points expérimentaux. On remarque que les courbes théoriques des modèles de Langmuir et de Temkin sont les plus proches. Par conséquent, le procédé d'adsorption du rouge Azucryl sur la mordenite naturelle est mieux représenté par ces deux modèles.

III.3.3- Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbât fixée par le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. Cette dernière peut être régie par une ou plusieurs étapes et la vitesse du processus est gouvernée par l'étape la plus lente.

Pour connaître le mécanisme d'adsorption limitant la cinétique du processus d'adsorption, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps sont établies. Trois modèles dont le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire ont été utilisés dans cette étude. L'application de ces modèles a permis de déterminer les coefficients caractéristiques du processus limitant. L'applicabilité de ces

modèles est testée par la construction des formes linéaires pour chacun d'eux. Le coefficient de corrélation (R^2) des droites de régression a été déterminé afin de vérifier la validité des modèles.

III.3.3.1- Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)

La figure III.22 représente le modèle cinétique du premier ordre de la mordenite naturelle pour les concentrations 25, 50, 100, 150 et 200 mg/l en colorant, en portant $\ln(q_e - qt)$ en fonction du temps.

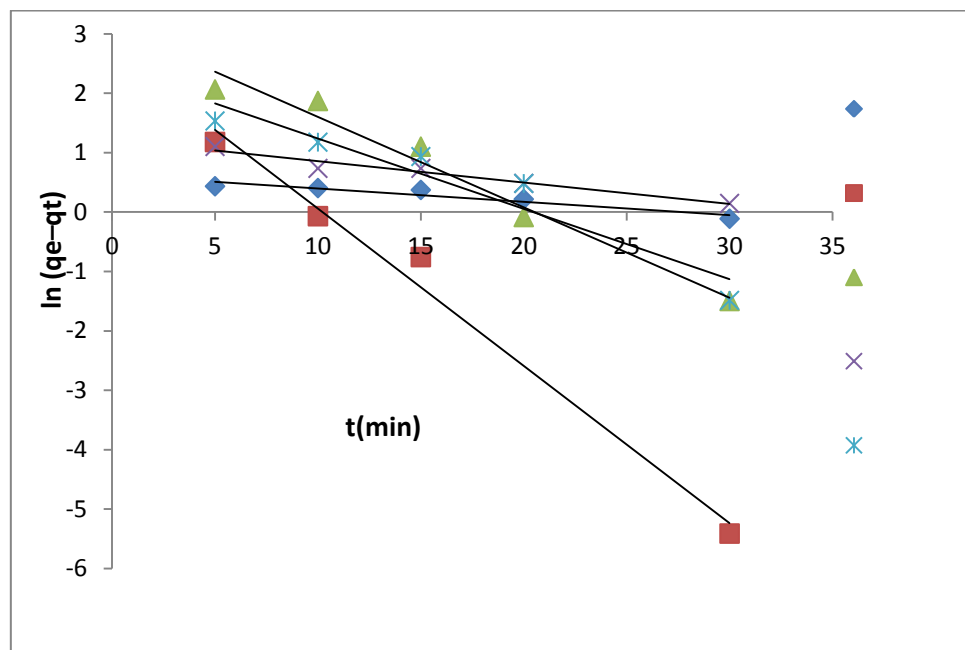


Fig III.22 : Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour différentes concentrations de colorant

Nous remarquons que les courbes représentées sur la figure III.22 ne montrent pas bonne linéarité.

III.3.3.2- Modèle cinétique du second ordre

L'étude de la cinétique du deuxième ordre est définie par la linéarité des courbes t/q_t en fonction du temps. Les résultats pour les différentes concentrations initiales sont tracés sur les figures III.21.

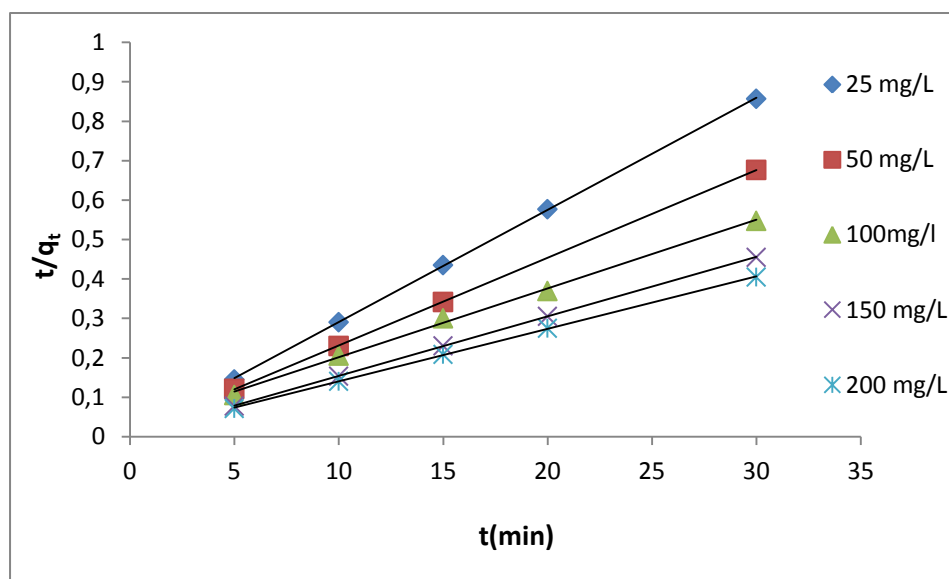


Fig.III.23: Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations de colorant

L'ensemble des courbes t/q en fonction du temps (figures III.23) sont des droites ne passant pas par l'origine. La pente de ces droites nous permet de déduire la constante de vitesse (k_2) de second ordre.

Les paramètres obtenus pour la cinétique première et second ordre pour différentes concentrations initiales sont regroupées dans le tableau III.13

Tableau III.14 : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption 1^{er} et 2^{eme} ordre.

Concentration de colorant (mg/L)	Cinétique 1 ^{er} ordre					Cinétique 2 ^{eme} ordre				
	K1	R2	q_e^{th}	q_e^{exp}	ARE%	K2	R^2	q_e^{th}	q_e^{exp}	ARE%
25	0,022	0,907	1,86	35,89	94,82	0,13	0,999	35,71	35,89	0.5
50	0,264	0,986	14,95	44,32	66,27	0,053	1	45,45	44,32	2.55
100	0,152	0,97	22,78	54,75	58,39	0,004	0,999	45,45	54,75	16.98
150	0,035	0,954	3,37	67,05	94,97	0,075	1	66,66	67,05	0,58
200	0,118	0,914	11,23	74,24	84,87	0,024	0,999	76,92	74,24	3,61

Les résultats obtenus d'après les tracés sur les figure III.20 et III.21 nous montre que le modèle de pseudo premier ordre n'obéi pas a la cinétique d'adsorption du rouge Azucryl

sur la mordenite naturelle vu que les valeurs des coefficients de corrélation et les valeurs importante des moyenne des erreurs relatives, si on la compare à les ARE du modèle pseudo second ordre on trouve que ce dernier décrit bien la cinétique d'adsorption.

III.3.3.3- Modèle de diffusion intra particulaire

L'application de l'équation I.19 établie par Weber et Morris aux résultats expérimentaux, conduit aux valeurs de la constante de vitesse de diffusion K_D qui est la pente de la droite représentative $q_t = f(t^{1/2})$.

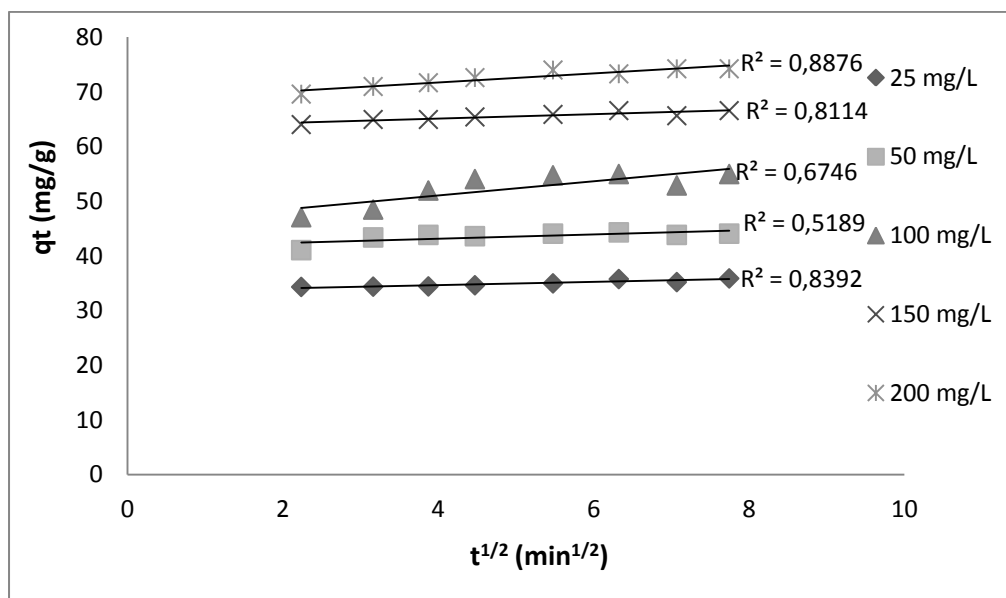


Fig III.24 : Représentation graphique selon le modèle intraparticulaire pour les différentes concentrations pour la mordenite naturelle

Les valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire et coefficient de corrélation sont rassemblés dans le tableau III.14.

Tableau III.15 : les paramètres de modèle de diffusion intraparticulaire.

Cncentration (mg/L)	K_{di}	C	R^2
25 mg/L	0,293	33,47	0,839
50 mg/L	0.385	41,59	0,518
100 mg/L	1,294	45,87	0,674
150 mg/L	0,402	63,48	0,811
200 mg/l	0,826	68,42	0,887

La représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t_{1/2}$ ne donne pas une droite qui passe par l'origine. La diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante, Ceci peut être expliqué par l'adsorption des molécules de colorant sur la surface externe des matériaux. Ce qui corrobore l'hypothèse que le colorant s'adsorbe sur les sites d'adsorption présents à la surface du solide (mésopores).

III.4 Calcul des paramètres thermodynamique

La représentation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ donne lieu à des droites dont les pentes permettent de calculer les enthalpies standard (ΔH°) et les ordonnées à l'origine les valeurs des entropies standards (ΔS°).

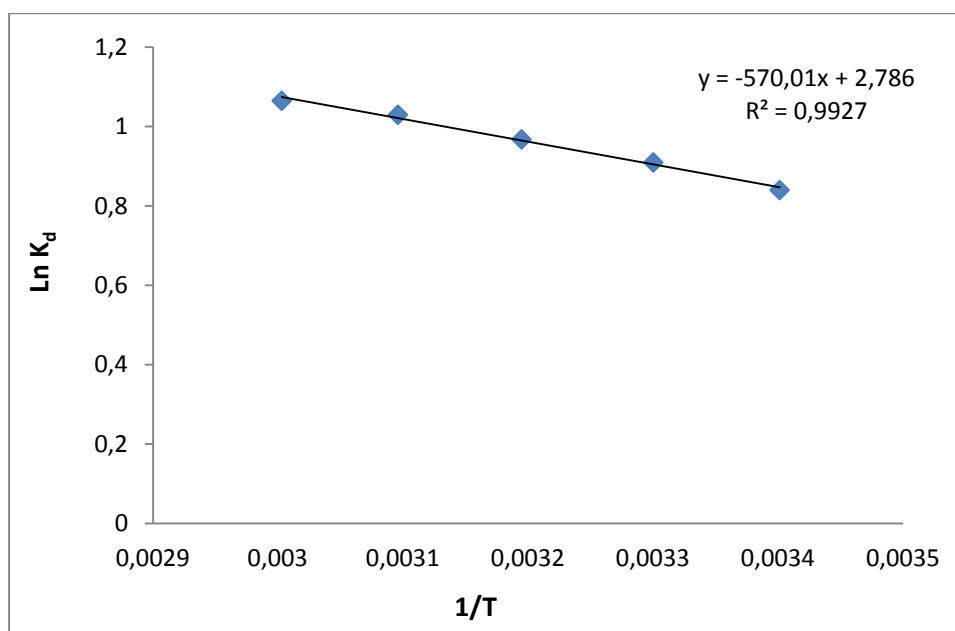


Figure III.25 : présentation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont regroupées dans le tableau III.14

Tableau III.16 : Les paramètres thermodynamique

T (°K)	ΔG (J. mol ⁻¹)	ΔS (J. mol ⁻¹ K ¹)
294	-2070,801236	23,162804
303	-2279,266472	23,162804
313	-2510,894512	23,162804
323	-2742,522552	23,162804
ΔH (J. mol ⁻¹)	4739,06314	

On remarque que le signe des valeurs de (ΔH°) obtenues dans l'intervalle de température examiné est positif pour le système étudié, ce qui est une indication de la nature endothermique du processus d'adsorption de rouge Azucryl sur la mordénite naturelle.

Par ailleurs, les valeurs positives de (ΔS°) suggèrent l'augmentation du désordre à l'interface solide-solution. Ce résultat peut être dû à quelques changements structurels sur l'adsorbant et l'adsorbat pendant le processus d'adsorption.

L'enthalpie libre nous renseigne sur le mode du déroulement du processus.

$\Delta G^\circ < 0$ le processus est spontané.

$\Delta G^\circ > 0$ le processus n'est pas spontané.

Selon les résultats obtenus, on remarque que la du processus de l'adsorption de rouge Azucryl sur la mordénite naturelle dans tout le domaine de température d'étude est spontané.

Conclusion générale

Conclusion

Ce travail s'est fixé comme objectif sur l'étude des performances d'élimination de rouge Azucryl par l'adsorption sur la zéolithe naturelle (mordénite) .

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme d'élimination qui dépend de la structure et la morphologie de la phase solide, la zéolithe proposée a été caractérisé par différentes méthodes tels, que l'analyse par la spectroscopie infrarouge IR, la diffraction des rayons x, la détermination de l'aire spécifique par BET.

L'analyse par DRX révèle la prédominance de la mordénite naturelle.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) donne des bandes qui confirment la présence des liaisons qui caractérise la mordénite, principalement celles qui correspondent aux Si-O, Al-O, OH.

Pour l'analyse texturale la forme de l'isotherme d'adsorption-désorption la mordénite naturelle est de type IV de la classification de l'I.U.P.A.C. la boucle observée d'après l'isotherme est de type H₃ qui est observée avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.

L'influence des paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant la technique d'adsorption, et les résultats ont montré que l'élimination de rouge Azucryle par la mordénite naturelle est plus importante à des concentration faible de RA, elle est très rapide d'où l'équilibre est entre 5 et 15 min. L'augmentation de la concentration de solides faite diminué la quantité adsorbée ainsi que l'effet de pH qui montre une meilleur adsorption à des pH acides, et l'augmentation de la température qui favorise l'adsorption.

L'allure d'isotherme d'adsorption déterminées à 21C° c'est de type L, ce qui veut dire que l'adsorbat se fixe sur un site bien définie, et que chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule molécule et que tous les sites de l'adsorbant sont énergétiquement homogène.

La modalisation des isotherme d'adsorption ont été réalisé par les méthodes linéaire afin de trouvée tous les paramètres des modèles testé, l'isotherme d'adsorption de nos résultats est proche de modèle de Timkin et Langmuir.

La modalisation de cinétique d'adsorption a montré que le modèle de 2^{eme} ordre qui décrit la cinétique d'adsorption, le teste de modèle de diffusion intraparticulaire a montré que

la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitant du processus d'adsorption de notre colorant sur l'adsorbant.

L'étude thermodynamique donne un résultat positif de ΔH° ce qui indique que l'adsorption du RA sur la mordénite naturelle est de nature endothermique. Les valeurs positives de (ΔS°) suggèrent l'augmentation du désordre à l'interface solide-solution. . Ainsi que $\Delta G^\circ < 0$ est un signe que le processus d'adsorption est spontané.

D'une façon globale, ces résultats montrent la capacité d'adsorption intéressante malgré que l'échantillon utilisé contienne seulement 45% de la mordénite (adsorbant). On fin la mordénite naturelle peut jouer un rôle important dans la dépollution des effluents colorés.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] J. DeLaat, « Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation », Thèse doctorat de 3ème cycle, Université de Poitiers (1988).
- [2] J.T. Cookson, « Adsorption Mechanisms : the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in "carbon adsorption Handbook" », Edited by Chrimisinoff P. N. and Ellerbusch F, Ann Arbor science, USA, (1978).
- [3] J. S. Matson, Marek H. B, « Activated carbon, Surface chemistry and adsorption from solution », Marcel Dekker, Inc. New York (1971).
- [4] Matson J. S, Mark H. B, Malkin M.B and Weber W. J, Journal of colloid and Interface science 31(1969) 1-16.
- [5] C. Manole Creangă, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », Thèse doctorat de l'institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
- [6] E. ERRAIS, « Réactivité de surface d'argiles naturelles, Etude de l'adsorption de colorants anioniques ». Thèse doctorat, Strasbourg, (2011).
- [7] R.J. NEWCORNB, R.M. WRICKETT, J. MWILSON, A. ARDENARO, Manipulation de chimie physique, traduction française par S. COURBET, 1964.
- [8] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, D. Fairen-Jiménez, C. Moreno-Castilla, « Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones », Microporous and Mesoporous Materials 92 (2006) 64-70.
- [9] F. Edeline, « L'épuration physico-chimique des eaux », Théorie et technologie 4 Ed Paris (1998) 287.
- [10] C. H Giles, D. Smith, « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical », Journal of colloid and interface science 47 (1974) 755-765 .
- [11] B. Norddine., « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », Thèse de doctorat, faculté des sciences Agadir, (2008).
- [12] M. Belmouden, « Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols », Thèse doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir (2000).

- [13] P. Balaz, A. Alácin, « Sensitivity of Freundlich equation constant $1/n$ for zinc sorption on changes induced in calcite by mechanical activation », Chemical Engineering journal 114 (2005) 115-121.
- [14] O. Hamdaoui, J. Hazard. Materials. B135 (2006) 264–273.
- [15] C. W, cheug, J.F, Porler, G, McKay, «Elovich equation and modified second-order equations for sorption of cadmium ions onto bone char ». J. chem, Technol. Biotechnol, 75 (2000) 963-970.
- [16] Y.S.Ho, J.C, Ng, G, Mackay, « kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review. Separation purify», methods 29:189-232, 2000.
- [17] E.L.cochrane et al, « A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media », journal of hazardous materials 137 (2006) 198-206.
- [18] F.A.Batzias et D.K.Sidiras, « Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems», bioresource technology 98 (2007) 1208-1217.
- [19] V.C.Srivastava et al, « Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics », colloids and surface A: physicochem, Eng. Aspects 272 (2006) 89-104.
- [20] Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003.
- [21] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [22] U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [23] L.Zhenwang , L.Zhenluc, L.jranjan . The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World conference on non-destructive testing 15-21 october 2000, Rome
- [24] J.Belegald. Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques ; pp 5.(1987) .
- [25] M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition 1989 Paris
- [26] G.Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile 1982.
- [27] J.Griffiths. Developments in the light absorption properties of dyes–color and photochemical reaction. In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984).

- [28] H. Zollinger. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y(1991). Références Bibliographique 107
- [29] R. Perrin., J.P. Scharef. Chimie industrielle. Tome 2.Edition Masson Paris, 1995.
- [30] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [31] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140(2001),87-92.
- [32] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) (2001)125–130.
- [33] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [34] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43(1991) ;109–142.
- [35] A. Colin. Chimie organique. Tome 2 éditions paris. (1970).
- [36] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res. 39(1979). 4412-4417.
- [37] N. Rosenberg, X. Rousselin. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114. 1988
- [38] M. Hedyatullah. Les colorants synthétiques. 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition, 1976.
- [39] F.P.Vandeseer, Anaerobic azo dye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University, Pays-Bas (2002).
- [40] T.R. Wallace. Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds . Thèse MASTER de genie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).
- [41] A. Anliker. Ecotoxicology of dyestuffs – A joint effort by industry. Ecotoxicol. Environ.Safety, vol 3, pp 59-74. 1979
- [42] K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew. Mutagenicity testing of some commonly used dyes.Appl. Environ. Microbiol., vol 42, pp 641-648. 1981
- [43] L'industrie au Regard de l'environnement. Site électronique : <http://www.nord-pas-de-calais.drivre.gouv.fr/environnement/ire2005/Introduction.pdf>.
- [44] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, 1998
- [45] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger. «Recommendations for the characterization.

- [46] B. Eléna « Etude structurale par diffraction, absorption des rayons X et simulations Monte-Carlo de matériaux zéolithiques », Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Faculté des Sciences, novembre (2008).
- [47] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna and O. Terasaki. «An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure.» *Nature*, 416(6878) :304–307 (2002).
- [48] C. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson. Atlas of zeolite framework types. Elsevier Science (2001).
- [49] **Simoncic.P and Ambruster.T**, « Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite: A single-crystal X-ray study », University of Bern Freiestrasse3, American mineralogist, volume 89, p89-421 (2004).
- [50] **Pe-piper, G et Tsolis katagas**, K-rich mordenite from late Miocene rhyolitic tuffs, p39-239-247 (1991).
- [51] **Marie jeffroy**, « Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationique : propriétés thermodynamiques et propriétés structurales » Thèse de doctorat, Université de paris sud 11, p 5-6-7, (2010).
- [52] **Brevet EP 0234974 A1**, « Catalyseur contenant une mordenite, sa préparation et son application à l'isomérisation de coupes riches en paraffines normales ».
- [53] **J.L.Guth, H.Kessler and R.Wey**. proc 7th. Int zéolite p121 (1986).
- [54] **V.Gramlich, Ph.D.Dissertation** ETH n° 4633,(1971).
- [55] *Zeitschrift für Kristallographie*, volume 175, p249 (1986).
- [56] **Bennet R.N.Elkens, G.J. and Wanless G.J**« Despite succes, S.E. Asia oil hunt started. Oil and gas J-3 » p 69-72 (1975).
- [57] **Sand L.B.**«Synthesis of large-port and small port mordenite. In molecular sieve», Society of chemical industry, London, p 71-77 (1968).
- [58] [http:// www.Zeoliteproducer.com/Separationfr.html](http://www.Zeoliteproducer.com/Separationfr.html) .
- [59] **Colella,C.**«Natural zeolites, J.Gejka and H.Van Bekkum(eds). Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospect, studies in surface science and catalysis NO.175», Elsevier, Amsterdam, p13-40 (2005).
- [60] [http:// www.edukeo.net/transporteurs_application_a_03553451.htm](http://www.edukeo.net/transporteurs_application_a_03553451.htm).
- [61] **Stephenson,D.J Fairchild, C.I, Buchan,R.M and Dakins,M.E**« A fiber characterization of the natural zeolite, mordenite: A potential inhalation health hazard» *Aerosol science and technology*, p30,467-476, (1999)

- [62] K. HUNGER, «Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications», Edition: WILEY-VCH (2003).
- [63] N.Gherbi, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, thèse de doctorat, 2008
- [64] Baghdad.Benstaali, Méthodes et techniques d'analyse physique, 1^{ere} Edition, paris , (2003).
- [65] M.HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, methodes spectroscopiques pour la chimie organique, edition Masson (1997).
- [66] V.Moulin, Z.Bouberka, F.Skrane, M.Kameche, Z.Derriche, « Adsorption study of an industrial dye by an organic clay », adsorption 13(2007) 149-158.
- [67] A. LECLOUX, « Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solide poreux », Mémoire Société Royale des Sciences de Liège, 6^{ème} série, tome I, Fasc 4 (1971) 169-209
- [68] F. ROUQUEROL, L. LUCIANI, P. LLEWELLYN, R. DENOYEL ET J. ROUQUEROL, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », Technique de l'Ingénieur P1050
- [69] P. NGUYEN, « Optimisation du catalyseur supporté sur β -SIC pour la réaction d'oxydation directe de l'H₂S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie», Thèse doctorat, Université de Louis Pasteur Strasbourg I (2006).
- [70] M. A. SLASLI, «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale», Thèse doctorat, Université de NEUCHÂTEL (2002).
- [71] J. CHARPIN, B. RASNEUR, « Mesure des surfaces spécifiques », Technique de l'Ingénieur P1045 (1982).
- [72] G. LEOFANTI, M. PADOVAN, G. TOZZOLA, B. VENTURELLI, « Surface area and pore texture of catalysts », Catalysis Today 41 (1998) 207-219
- [73] G. LEOFANTI, M. PADOVAN, G. TOZZOLA, B. VENTURELLI, « Surface area and pore texture of catalysts », Catalysis Today 41 (1998) 207-219
- [74] J. CHARPIN, B. RASNEUR, « Caractérisation de la texture poreuse des matériaux», Technique de l'Ingénieur P1050 (1987).
- [75] S. H. LIN, R. S. JUANG, « Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite », Journal of Hazardous Materials B92 (2002) 315-326
- [76] Y. ÖNAL, C. AKMIL-BAŞAR, Ç. SARICI-OZDEMIR, «Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon», Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 194-203
- [77] S. KORICHI, A.ELIAS, A. MEFTI, «Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation», Applied Clay Science 42 (2009) 432-438.

- [78] N. MARTY, « Modélisation couplée (transport -réaction) des interactions fluides – argiles et de leurs effets en retour sur les propriétés physiques de barrières ouvragées en bentonite », Thèse doctorat, université Louis Pasteur Strasbourg (2006).
- [79] M.Gautier, « Interactions entre argile ammoniée et molécules organique dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes », thèse doctorat de l'université d'ORLANS (2008)
- [80] H. Chum, W. Yizhong. T. Hongxiao. « Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis » Chemosphere 41 (2000) 1205-1209
- [81] A. DABROWSKI, P. PODKOSCIELNY, Z. HUBICKI, M. BARCZAK, « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review », Chemosphere 58 (2005) 1049-1070.
- [82] N. KANNAN, M. M. SUNDARAM, « Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study », Dyes and Pigments 51 (2001) 25-40
- [83] L. LIAN, L. GUE, C. GUE, « Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite », Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 126-131

ANNEXE

Annexe

Tableau 1 : Valeurs de la pression relative, du volume adsorbé et de l'épaisseur statique données par Harkins et Jura de la mordénite naturelle.

p/p_0	$V_{ads}(cm^3/g)$	$t(\text{Å})$	p/p_0	$V_{ads}(cm^3/g)$	$t(\text{Å})$
0,04748	5,7944	3,21026328	0,987362	48,4995	18,8139791
0,115526	6,2207	3,79513853	0,930521	30,3948	14,6399414
0,183067	6,5858	4,25864926	0,852589	16,9174	11,6397116
0,25084	6,9694	4,69523924	0,797847	13,5846	10,2917611
0,318504	7,3466	5,13344112	0,732881	11,7497	9,09931093
0,385241	7,7432	5,58650551	0,666213	10,6036	8,15454086
0,45268	8,1677	6,08195362	0,600123	9,7663	7,39592973
0,519069	8,6034	6,6247088	0,535712	9,1488	6,77189296
0,585881	9,0847	7,2495744	0,474998	8,0034	6,25730543
0,654036	9,7068	8,00357805	0,409594	7,2513	5,76016139
0,721318	10,46	8,91885261	0,346525	6,8327	5,32020957
0,785401	11,6055	10,0356237	0,282058	6,4535	4,89585227
0,852589	13,7932	11,6397116	0,218277	6,115	4,48661648
0,92012	19,6567	14,1214049	0,153215	5,7765	4,06005657

Tableau 2 : Valeurs de dv/dr et ds/dr de la mordénite naturelle obtenues par la méthode de BJH

$r(\text{Å})$	$dv/dr(cm^3/\text{Å}.g)$	$ds/dr(m^2/\text{Å}.g)$
17,7626	4,97E-04	0,55949
20,5672	8,88E-04	0,86339
24,0712	1,91E-04	0,15882
28,8672	2,18E-04	0,15125
35,7258	2,22E-04	0,12454
46,1731	2,57E-04	0,11138
62,609	3,23E-04	0,10334
109,9111	3,57E-04	0,063814

Tableau 3 : Valeurs de B.E.T de la mordénite naturelle obtenues à partir des valeurs de volume adsorbé en fonction des pressions relatives

p/p_0	$1/V_{ads}(p_0/p-1)$
0,04748	0,0086026
0,115526	0,0209969
0,183067	0,0340263
0,25084	0,0480426
0,318504	0,0636158

Tableau 4 : Valeurs des concentrations et de la quantité adsorbé à l'équilibre en fonction des concentrations initiale de colorants utilisé.

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
25	7,74	35,89
50	27,15	44,32
100	70,41	54,99
150	116,22	67,05
200	163,43	74,24

Tableau 5 : Valeurs des concentrations et de la quantité adsorbé à l'équilibre en fonction des de la température à une concentration initiale de colorant de 25 mg/l.

T (K)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
294	7,74709977	17,9466357
303	7,37587007	18,3178654
313	7,07424594	18,6194896
323	6,76102088	18,9327146
333	6,58700696	19,1067285