

République Algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de génie des procédés

**Mémoire**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE**  
**Master**

Filière : **Génie des procédés**  
Spécialité : **Génie chimique**

Présenté par :

GHELLAF Thiziri

ARRACHE Massika

*Thème*

**Elimination d'un colorant le Rouge PONCEAU  
4R (SIN124) par adsorption sur une zéolite  
algérienne**

**Soutenu le 06/07/2022**

**Devant le jury Composé de :**

Nom et Prénom	Lieu	Qualité
Mme D. Brahmi	Université de Bejaia	Présidente
Mme Z. Bouariche	Université de Bejaia	Examinatrice
Mme H. Belkacemi	Université de Bejaia	Encadrante
Mme N. Ait Ouakli	Université de Bejaia	Co-Encadrante

**Année Universitaire : 2021/2022**

# Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier en premier lieu le bon Dieu de nous avoir mis sur le bon chemin et de nous avoir donné le courage, la patience et la force pour accomplir ce travail.

Notre travail a été réalisé, dans le cadre de la préparation de Master en génie chimique, au laboratoire de génie des procédés de l'Université de Bejaia.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos vifs remerciements les plus reconnaissants à nos encadrantes **M<sup>me</sup> BELKACEMI HAYET** et **M<sup>me</sup> AIT OUAKLI NABILA** d'avoir acceptées de nous encadrées et de nous diriger avec leurs précieux conseils, et leurs patience tout le long de ce travail.

Nous adressons toute notre gratitude aux membres de jury, pour avoir accepté de consacrer un peu de leur précieux temps afin de juger ce travail.

Nous remercions nos très chers parents, qui ont toujours été là pour nous. Nous remercions nos sœurs, et nos frères, pour leurs encouragements.

Nos remerciements s'adressent également à tous membres du laboratoire de bloc11 labo 1 et 12, techniciens et ingénieurs avec qui nous avons eu le plaisir de travailler.

Nos derniers remerciements et qui ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

## *Dédicaces*

*C'est avec profonde gratitude et sincères mots que je dédie ce modeste travail :*

*A ma très chère mère : honorable, aimable : tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.*

*A mon père : aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

*A ma très chère sœur Roumaïssa et mes chers frères Sifeddine et Aymen Rayane les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Mes fidèles compagnons dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur et de réussite.*

*A tous mes cousins, cousines, tantes, oncles et toute ma famille*

*A tous mes proches qui me donnent l'envie d'aller en avant, votre encouragement et votre soutien me donnent la force de continuer.*

*A tous mes amies en particulier mon amie Massika*

**Thiziri**



# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à :*

*Ma chère mère qui m'a toujours encouragé, et grâce à elle, je suis maintenant dans la phase finale de mes études.*

*Mon cher père qui a défié les difficultés de la vie pour nous enseigner, que dieu tout-puissant le protège et prolonge sa vie.*

*Mes chers frères : Fouad, Fahem, Ayoub, Walid et sa femme Lamia et leurs fils Saned pour leur disponibilité, leurs soutien moral et leur encouragements incessant que dieu les protègent leurs donne une vie pleine de réussite et de bonheur.*

*A mes cousins, cousines, grand-mère, grand père ainsi toute ma famille*

*A mon amie Thiziri*

*Avec qui j'ai travaillé durant ces années universitaires*

**MASSIKA**

# Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1

## Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Notions générales sur les colorants.....	3
I.1.1. Historique.....	3
I.1.2. Généralités. ....	4
I.1.3. Classification des colorants. ....	5
I.1.3.1. Classification selon la constitution chimique. ....	5
I.1.3.2. Classification tinctorial. ....	8
I.1.3.3. Classification technologique ....	11
I.1.4. Utilisation des colorants. ....	11
I.1.5. Les colorants alimentaires.....	12
I.1.5.1. Codification. ....	13
I.1.5.2. Classification. ....	15
I.1.6. Impact des colorants sur l'environnement et la santé. ....	15
I.1.6.1. Sur l'environnement. ....	15
I.1.6.2. Sur la santé. ....	16
I.2. Généralités sur les zéolites et l'adsorption ....	17
I.2.1. Adsorption. ....	17
I.2.1.1. Historique. . ....	17
I.2.1.2. Définition. . ....	17
I.2.1.3. Classification des phénomènes d'adsorption.....	18

I.2.1.4. Description du mécanisme de l'adsorption. ....	19
I.2.1.5. Les facteurs influençant sur l'adsorption.....	20
I.2.1.6. Isothermes d'adsorption. ....	21
I.2.1.6.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	21
I.2.1.6.2. Modèles d'isotherme. ....	23
I.2.1.6.3. Les modèles cinétiques d'adsorption.....	25
I.2.1.6.4. Thermodynamique de l'adsorption.....	28
I.2.1.7. Application de l'adsorption en phase liquide. ....	29
I.2.1.8. Les adsorbants. . ....	30
I.2.1.9. Les critères de la bonne qualité de l'adsorbant. ....	30
I.2.2. Zéolites ....	31
I.2.2.1. Histoire de la zéolite. ....	31
I.2.2.2. Définition. ....	32
I.2.2.3. Structure générale des zéolites.....	33
I.2.2.4. Nomenclature des zéolites.....	34
I.2.2.5. Les types de zéolites.....	35
I.2.2.6. Propriétés physique et chimique de la zéolite ....	37
I.2.2.7. Principales applications des zéolites ....	38
I.2.2.8. Synthèse des zéolites.....	40
I.2.2.8.1. Principe de la synthèse des zéolites.....	40
I.2.2.8.2. Mécanisme de formation des zéolites.....	41
I.2.2.9. La mordénite.....	42
I.2.2.9.1. Structure chimique.....	42
I.2.2.9.2. Structure cristallographique.....	43
I.2.2.9.3. Classification.....	44
I.2.2.9.4. Les méthodes de synthèse ....	44

I.2.2.9.5. Propriétés physicochimiques.....	45
I.2.2.9.6. Utilisation de la mordénite dans l'industrie.....	46
I.2.2.9.7. Risque et toxicité.....	48
I.3. Plans d'expériences.....	49
I.3.1. Généralités sur les plans d'expériences.....	49
I.3.2. Domaine expérimental et d'étude.....	50
I.3.3. Principe des plans d'expériences.....	51
I.3.4. Types des plans d'expériences.....	52
I.3.5. Plans de surfaces et de réponse.....	53
I.3.5.1. Le plan de Box-Behnken.....	53
I.3.6. Logiciels des plans d'expériences.....	54
I.3.7. Conclusion.....	55

## **Chapitre II : Matériels et Méthodes**

II.1 Matériels et Appareillages.....	56
II.1.1 Matériels.....	56
II.1.2 Appareillages .....	56
II.2 Réactifs .....	57
II.2.1 Traitement préliminaire de l'adsorbant.....	58
II.2.2 Activation de la zéolite.....	59
II.3 Techniques de caractérisation du matériau.....	60
II.3.1 Analyse par diffraction de rayon X (DRX) .....	60
II.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	60
II.4 Application de la modernité dans l'adsorption d'un colorant alimentaire.....	61
II.4.1- Paramètres étudiés.....	61
II.4.2 Protocole expérimental.....	61

II.4.3 Méthode de dosage .....	61
II.4.4 Préparation de la solution mère du Rouge Ponceau SIN124 (RP) à 100mg/l.....	62
II.4.4.1 Préparation de la solution fille à 10 mg/l.....	62
II.4.4.2 Préparation des solutions étalons.....	62
II.4.4.3 Calcul des quantités adsorbées .....	63
II.4.4.4 Détermination du taux d'élimination du colorant.....	63
II.4.4.5 Réalisation des courbes d'étalonnages à différents pH .....	63
II.5 Modélisation et optimisation de l'adsorption par la méthode de Box-Behnken.....	64
II.5.1. Choix des facteurs d'étude.....	64
II.5.2 Principe de la modélisation par plan d'expérience.....	65
II.5.3 Modèle mathématique postulé.....	67

### **Chapitre III : Résultats et Discussion**

III .1 Optimisation des paramètres d'adsorption par plan d'expérience Box-Behnken.....	68
III.1.1 La matrice des essais.....	68
III.1.2 Résultats statistiques et interprétations.....	70
III.1.3 Equation du modèle mathématique .....	73
III.1.4. Diagramme des effets principaux.....	74
III.1.5. Diagramme des effets d'interactions des facteurs sur le taux d'élimination de RP.....	75
III.1.6. Validation du modèle.....	75
III.1.6.1. Test de la normalité du plan de Box-Behnken.....	75
III.1.7. Les graphiques de contours de la surface-réponse pour l'adsorption du Rouge Ponceau.....	76
III.2. Etude de l'influence des paramètres sur la cinétique de l'adsorption du colorant RP....	78
III.2.1. L'effet de la concentration de l'adsorbat.....	78
III.2.2. L'effet de la masse de l'adsorbant.....	79
III.2.3. L'effet de la température.....	80

III.3. Isothermes d'adsorption du Rouge Ponceau.....	81
III.3.1. Type d'isothermes.....	81
III.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	82
III.3.2.1. Comparaison des modèles d'isotherme de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption de RP sur la zéolite.....	82
III.3.3. Modélisation de la cinétique.....	84
III.3.3.1. Modèle Pseudo-premier ordre.....	84
III.3.3.2. Modèle Pseudo-second ordre.....	85
III.3.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	87
III.4. Etude thermodynamique.....	88
III.5. Caractérisation de la zéolite brute et activée.....	89
III.5.1. Analyse minéralogique par DRX.....	89
III.5.2 .Analyse par infrarouge .....	91
Conclusion Générale.....	94

Références bibliographiques

Annexes

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
<b>Chapitre I : Revue bibliographique</b>		
Figure I.1	Exemple d'un colorant azoïque	5
Figure I.2	Structure d'anthraquinoniques	6
Figure I.3	Structures d'indigoïdes	7
Figure I.4	Structure d'xanthène	7
Figure I.5	Structure des phtalocyanines	7
Figure I.6	Exemple de colorant nitré	8
Figure I.7	Structure de colorant acide	9
Figure I.8	Structure de colorant basique	9
Figure I.9	Exemple de colorant de cuve	10
Figure I.10	Exemple de colorant à mordants	10
Figure I.11	Le phénomène d'adsorption	18
Figure I.12	Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain	20
Figure I.13	Classification des isothermes d'adsorptions S: Sigmoidale; L: Langmuir H : Haute affinité ; C : Partition constante	22
Figure I.14	La stilbite	31
Figure I.15	Représentation schématique de la structure des zéolites	33
Figure I.16	Différents types de canaux des zéolites	34
Figure I.17	Domaines d'application des zéolites	40
Figure I.18	Schéma mettant en évidence les différents constituants du milieu réactionnel et les différentes étapes ayant lieu lors d'une synthèse zéolitique	41
Figure I.19	Mécanisme de formation des zéolites	42
Figure I.20	Structure de la mordénite	44
Figure I.21	Les différents types de facteur	50
Figure I.22	Définition du domaine d'étude	50
Figure I.23	Schéma représentatif du contexte de la boîte noire et du principe des plans d'expérience	52
Figure I.24	Plans de box-Behnken pour trois facteurs	53
<b>Chapitre II : Matériels et Méthodes</b>		
Figure II.1	les courbes d'étalonnage de RP à différents pH	64
<b>Chapitre III : Résultats et Discussions</b>		
Figure III.1	Histogramme des rendements de l'adsorption du RP sur la fraction <math> < 125 \mu\text{m}</math> de la zéolite par plan d'expérience	68

Figure III.2	Les valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales de la réponse Y (rendement d'adsorption) par ANOVA.	72
Figure III.3	Diagramme de Pareto des effets normalisés	73
Figure III.4	Diagramme des effets principaux	74
Figure III.5	Diagramme des effets d'interactions des facteurs sur le taux d'élimination de RP.	75
Figure III.6	Diagrammes des valeurs résiduelles pour les réponses Y.	76
Figure III.7	Graphique de contour de taux d'élimination du RP par adsorption sur la zéolite activée.	77
Figure III.8	Evolution de la quantité de colorant adsorbée par la zéolite en fonction de la concentration initiale de RP.	79
Figure III.9	Evolution de la quantité adsorbée de RP en fonction de la masse de la zéolite.	80
Figure III.10	Evolution de la quantité équivalente en fonction de la température.	81
Figure III.11	Isotherme de l'adsorption du RP sur la zéolite activée.	82
Figure III.12	Modèle d'isotherme de Freundlich linéarisé	83
Figure III.13	Modèle d'isotherme de Langmuir linéarisé	83
Figure III.14	Courbes de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo 1 <sup>er</sup> ordre.	85
Figure III.15	Courbes de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre	86
Figure III.16	Courbes du modèle intra-particulaire linéarisé de l'adsorption de RP sur la zéolite.	87
Figure III.17	Tracé de Ln Kd en fonction de 1/T	88
Figure III.18	Diffractogramme X de la zéolite brute, zéolite activée et du colorant RP.	90
Figure III.19	Diffractogramme X de la mordénite activée par NaCl.	90
Figure III.20	Spectres IRTF de poudres de zéolite, zéolite activée et du colorant RP dans des pastilles de KBR.	91
Figure III.21	Spectre infrarouge IRFT de la mordénite-Na	92

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>Chapitre I : Revue Bibliographique</b>		
Tableau I.1	Principaux groupes chromophores et autochromes, classés par intensité croissante	4
Tableau I.2	Liste des colorants alimentaires et leurs codifications	14
Tableau I.3	Classification des colorants en fonction de leurs origines	15
Tableau I.4	Les principales différences entre les deux types d'adsorption	19
Tableau I.5	Origine de quelques codes structuraux	35
Tableau I.6	Comparaison entre zéolites naturelles et synthétiques	37
Tableau I.7	Principales applications des zéolites dans l'échange ionique	39
Tableau I.8	Différents types des plans d'expériences	52
Tableau I.9	Principaux logiciels de plans d'expériences	54
<b>Chapitre II : Matériels et Méthodes</b>		
Tableau II.1	Réactifs chimiques utilisés	57
Tableau II.2	propriétés de rouge ponceau	58
Tableau II.3	Facteurs et domaine d'étude	65
Tableau II.4	Matrice d'expérience du plan choisi.	66
<b>Chapitre III : Résultats et Discussions</b>		
Tableau III.1	Plan de Box-Behnken à 4 facteurs et une réponse expérimentale de l'adsorption du colorant RP sur la fraction <math><125 \mu\text{m}</math> de la zéolite activée.	69
Tableau III.2	Coefficients de régression estimés pour la surface de réponse (Y%)	70

Tableau III.3	Analyse de la variance pour la réponse Y(%)	71
Tableau III.4	Constantes de Freundlich et Langmuir obtenues pour l'adsorption de RP sur la zéolite.	83
Tableau III.5	Les paramètres de la cinétique de pseudo 1 <sup>er</sup> ordre et pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre.	87
Tableau III.6	Les paramètres thermodynamiques	89

## Liste des abréviations

**BB** : Box-Benhken

**CAS** : Chemical Abstracts Service

**CCFA** : Codex Comité of Additive

**CEE** : Communauté Economique Européenne

**DJA** : Doses Journalière Admissible

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**E** : Européenne

**ECHA**: European Chemicals Agency

**IUPAC** : International Union of Pure and Applied Chemistry

**IZA** : International Zéolite Association

**IRTF** : InfraRouge a Transformé de Fourier

**MOR** : Mordénite

**MPE** : Méthode des Plans d'Expériences

**Re** : Rendement (%)

**RP** : Rouge Ponceau

**SIN** : Système International de Numérotation

**UV-Visible** : Ultra-Violet-Visible

# Introduction Générale

---

Dans les circonstances actuelles, l'homme cherche toujours à obtenir un environnement propre et non pollué, en évitant autant que possible les matières polluantes. Parmi celles qui sont courantes et très importantes, on cite les colorants pour leurs effets néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement.

Les chercheurs de différentes disciplines s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibre au niveau des écosystèmes. Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été utilisées. Parmi elles, on peut citer la coagulation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique et l'adsorption. [1]

Cependant, l'adsorption a été avérée être une excellente méthode pour l'élimination de certains colorants dans notre environnement, en raison de son faible coût et sa réalisation facile. [2]

Plusieurs types d'adsorbants (argiles, zéolites et charbon actif...) peuvent être utilisés. Les matériaux poreux les plus utilisés aujourd'hui sont les zéolites. Ce type minéral présente un fort pouvoir adsorbant grâce à ses propriétés physico-chimiques, qui est justifié par l'importance de la surface spécifique développée et renforcée par la présence de charge sur la surface, favorisant des échanges de cations, en plus de leurs atoxicité liée à leur nature.

Notre objectif dans ce travail est focalisé sur l'élimination d'un colorant alimentaire par adsorption sur la zéolite naturelle type mordénite de la région de Tinebdar wilaya de Bejaia. Cette étude est structurée autour de trois chapitres :

**Chapitre I :** il comporte une synthèse bibliographique, organisée s'articule sur trois parties :

- La première partie est consacrée aux généralités sur les colorants alimentaires et leurs impacts sur l'environnement et la santé.
- La deuxième partie traite la théorie de phénomène d'adsorption et les généralités sur les zéolites.
- La troisième partie présente la méthodologie du plan d'expérience.

# Introduction Générale

---

**Chapitre II Matériels et méthodes :** dans ce chapitre on décrit l'appareillage, les réactifs et le matériel utilisés ainsi que les méthodes de caractérisation des substances (adsorbant, colorant) et le protocole expérimental.

**Chapitre III Résultats et Discussion :** ce chapitre présente les résultats et leurs discussions qui concerne :

- La modélisation et l'optimisation des paramètres d'adsorption par le plan d'expérience.
- La caractérisation de la zéolite par la méthode de diffraction de rayon X et par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier IRTF.

En conclusion, nous résumerons l'essentiel des résultats de ce travail.

## **I.1 Notions générales sur les colorants**

### **Introduction**

Les colorants sont largement utilisés dans plusieurs domaines industriels : on les utilise pour colorer les peintures, les plastiques, le textile, le papier, le cuir [3], le ciment, les enduits, le bois, etc... On les utilise également dans l'industrie alimentaire [4,5]. De plus, ils peuvent être utilisés dans le domaine de recherche [6], afin de faire apparaître par microscopie des petites structures transparentes.

Dans ce fait, l'objectif de cette partie est de présenter d'une part, quelques généralités sur les colorants et les grandes familles de ces derniers qui constituent la grande part du marché des colorants industriels. D'autre part, nous allons marquer une simple description générale sur le colorant Rouge Ponceau 4R SIN124 qui fait l'objectif de notre présent travail, ainsi que leurs impacts sur l'environnement et la santé. Enfin, quelques méthodes de traitement des effluents contenant ces colorants.

### **I.1.1 Historiques**

Jusqu'en 1850, les colorants ont été d'origine naturelle et ils sont obtenus à partir d'extraits de plantes ou d'animaux, par exemple, de fruits, de mures, de fleurs, de racines...etc. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Une des premières matières colorantes qui fut utilisée est l'indigo (extrait de végétaux) et carmin (extrait de la cochenille).

Ensuite, à partir de 1856 sont apparus les colorants synthétiques. C'est à cette date qu'un jeune chimiste anglais du nom de William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant dans un but médical. Le colorant qu'il synthétisa devient célèbre sous l'appellation de "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. Aujourd'hui, plus de 5000 colorants synthétiques ont été créés donnant ainsi naissance à une industrie de plusieurs milliards de dollars. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car les premiers ont une plus grande durabilité et plus grande brillance [7].

Le déversement des colorants dans l'environnement constitue un énorme problème. La présence de ces types de contaminants dans l'eau est très visible et indésirable même à l'état

de trace. De nombreuses études ont montré que l'exposition aux colorants engendre des effets négatifs sur la santé humaine.

### I.1.2 Généralités

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau (I.1) donne les groupements chromophores classés par intensité croissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. [8]

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

Groupements chromophores	Groupement auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitrozo (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (=C=O)	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Vinyle (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-CL)

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 photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment 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. [8]

### I.1.3 Classification des colorants

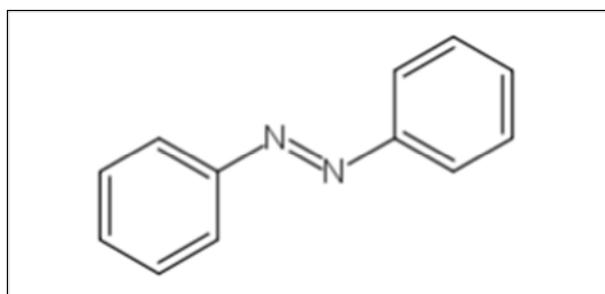
Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, classification selon leur constitution chimique, tinctoriale et technique [9] :

#### I.1.3.1. Classification selon la constitution chimique

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

##### ➤ Les colorants azoïques

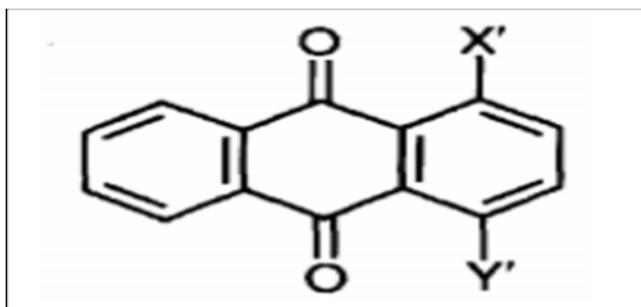
Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques (Fig.I.1). Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. [9]



**Figure I.1 :** Exemple d'un colorant azoïque.

➤ **Colorants anthraquinoniques**

Ils 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 (Fig.I.2) est un noyau quiconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [10]



**Figure I.2 :** Structure d'anthraquinoniques

➤ **Colorants triphénylméthanés**

Les colorants triphénylméthanés 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 triphénylméthanés 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 triphénylméthanés 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 marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [10].

➤ **Colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes (Fig.I.3) sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales. [9]

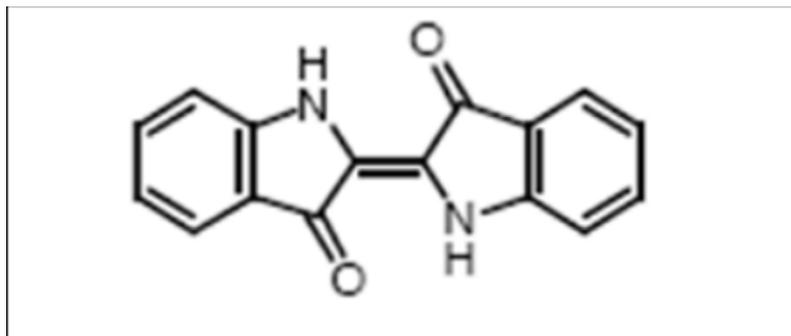


Figure I.3 : structures d'indigoïdes

➤ **Colorants xanthes**

Les xanthes sont des composés organiques tricycliques (Fig.I.4) . Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression. [9]

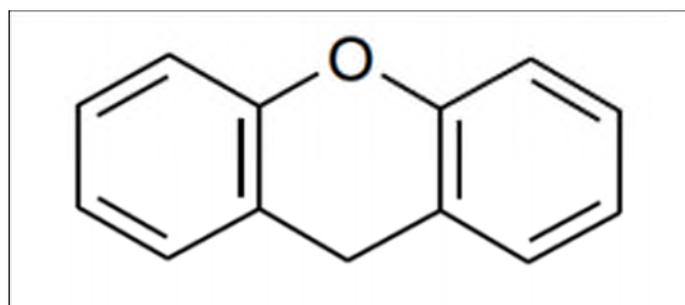


Figure I.4 : structure d'xanthène

➤ **colorants phtalocyanines**

Une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe (Fig.I.5) sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt,...etc.) [9].

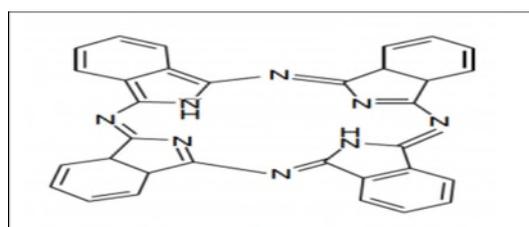
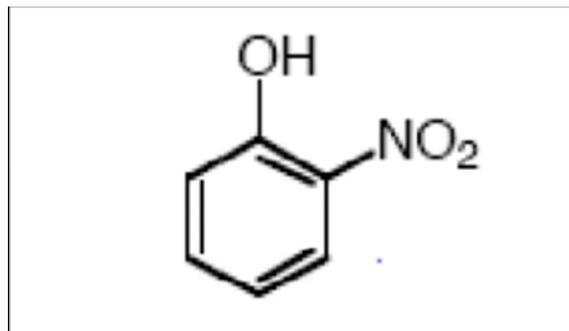


Figure I.5 : Structure des phtalocyanines

➤ **Les colorants nitrés et nitrosés**

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 (Fig.I.6) caractérisée par la présence d'un groupe nitro ( $-\text{NO}_2$ ) en position ortho d'un groupement électro-donneur (Hydroxyle ou groupes aminés). [9]



**Figure I.6 :** Exemple de colorants nitrés

### I.1.3.2 Classification tinctoriale

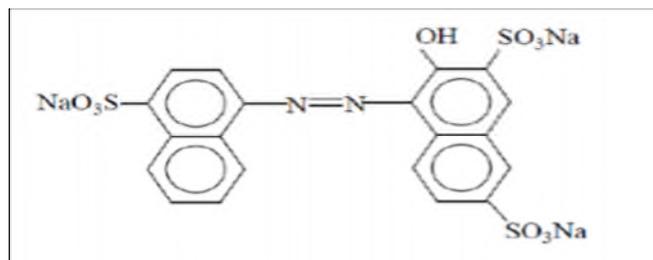
C'est une classification par domaine d'application. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois ci par les autochromes (acide, basique, réactif, direct, mordant, dispersé, cuve, pigment, métalifer, colorants au soufre, etc.) [11].

➤ **Colorants dispersés**

Les colorants dispersés sont hautement insolubles dans l'eau et appliqués sous forme de poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Ils peuvent, lorsqu'ils sont teints à haute température, se propager dans des fibres synthétiques puis s'y réparer.

➤ **Les colorants acides ou anioniques**

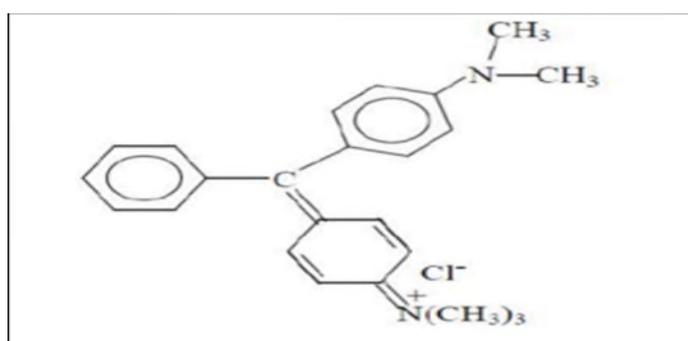
Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements Sulfonates ou carboxylates (Fig.I.7), ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (Laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. [9]



**Figure I.7:** Structure de Colorant acide. [9]

➤ **Les colorants basiques ou cationiques**

Sont des sels d'amines organiques (Fig.I.8), 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. [12]



**Figure I.8 :** Structure de Colorant basique [12]

➤ **Colorants réactifs**

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores provenant principalement des familles Azo, anthraquinone et phtalocyanines. Son nom est associé à la présence d'une fonction chimique réactive, de type thiazine ou phénylsulfone, qui assure la formation d'une forte liaison covalente avec les fibres. Solubles dans l'eau, utilisés dans la teinture du coton et éventuellement dans la laine et les polyamides.

➤ **Les colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme

insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve (Fig.I.9) sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim. [13]

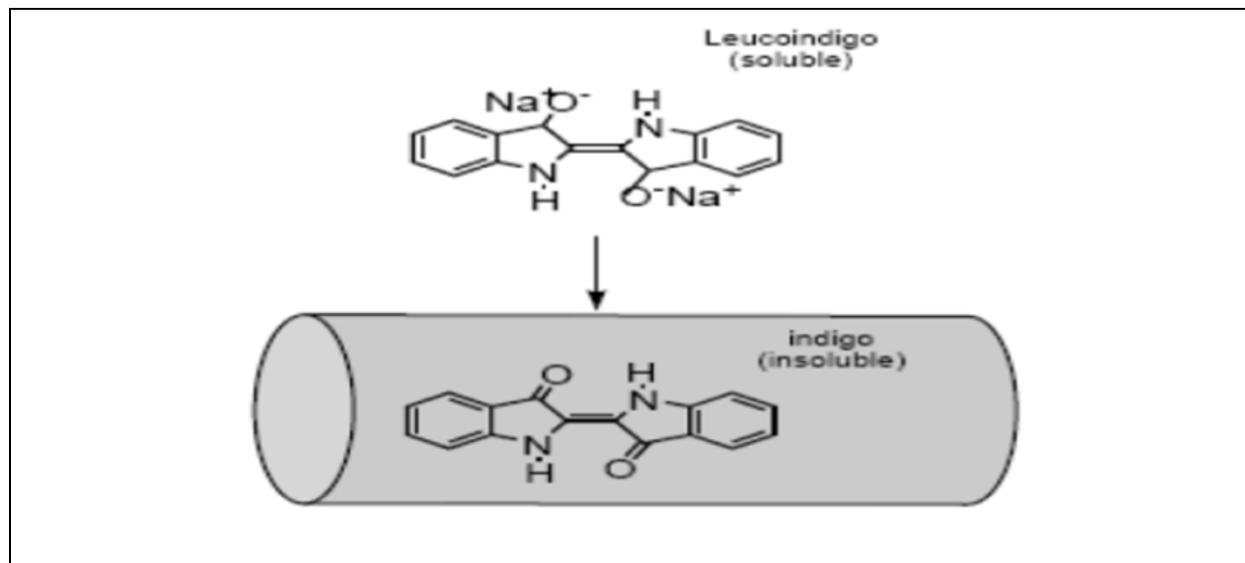


Figure I.9 : Exemple de Colorant de cuve. [13]

### ➤ Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome (Fig.I.10), de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. [14]

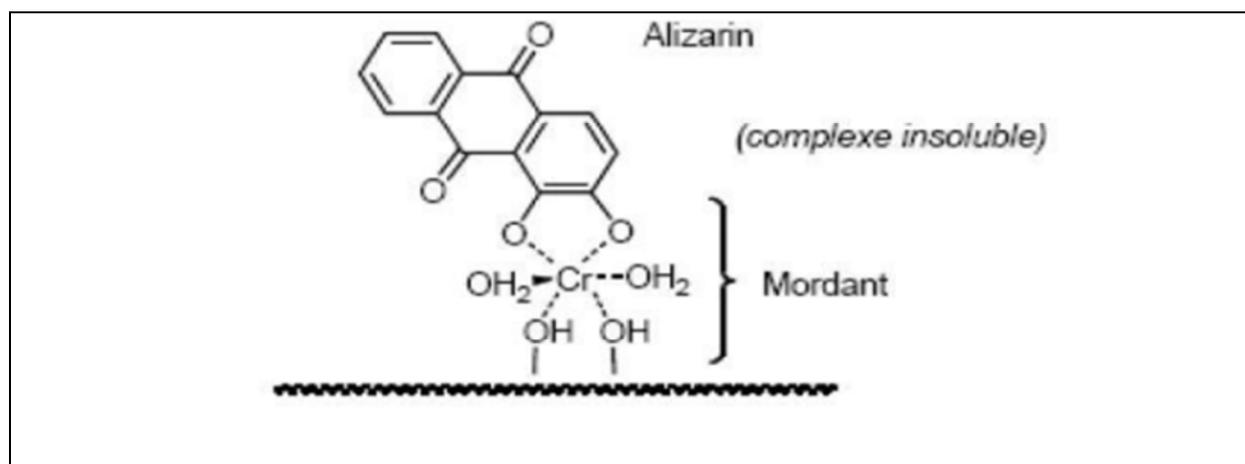


Figure I.10 : Exemple de Colorants à mordants. [14]

### I.1.3.3 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 "coloré index " [15].

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques.

➤ **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 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. [9]

➤ **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). Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et alimentaire, grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels. [9]

### I.1.4 Utilisation des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médical...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) .
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier). [16]

### **I.1.5 les colorants alimentaires**

L'alimentation joue un rôle vital dans l'organisme car elle est la source d'énergie de toutes les fonctions cellulaires. Cependant, les aliments peuvent contenir des additifs nocifs potentiellement toxiques ; que généralement l'humain ignore. Cette idée est due à une méconnaissance des effets, des conditions d'emploi, des structures et des réglementations qui régissent leurs utilisations pour une meilleure sécurité du consommateur [17].

Les colorants sont des additifs alimentaires tout comme les conservateurs, les antioxydants, les émulsifiants, les acides, les bases, les exhausteurs de goût et pour finir les édulcorants. Ils sont divisés en trois catégories : colorants naturels, synthétiques et artificiels. Les colorants alimentaires prédominent sur le plan de leurs utilisations, ils sont destinés à modifier la couleur des produits alimentaires pour les rendre plus attractifs aux yeux des consommateurs et afin d'augmenter leurs commercialisations. Les produits alimentaires qui sont fabriqués à base de colorants mis en circulation sur le marché, sont soumis à des exigences générales de sécurité tel leurs doses journalière Admissible (DJA) ainsi que le bon étiquetage et leur identification par des codes établies selon deux systèmes en union européenne (E) ou par un système international de numérotation (SIN) qui est utilisé en Algérie. Bien que certains colorants possèdent des propriétés bénéfiques pour la santé et qui sont très souvent méconnues, les effets toxiques des colorants sont divers, très controversés et

à ne pas négliger: intolérance, hyperactivité, cancérogène... etc. Les recherches sont en cours pour déterminer si les colorants sont si dangereux qu'on peut le croire [18].

## **I.1.5.1 Codification**

Les colorants alimentaires naturels ou synthétiques sont identifiées par des codes déterminés par la Communauté économique européenne (CEE), allant de E100 à E180 (E pour dire Europe), un autre système de numérotation, Système International de Numérotation (SIN), est apparu ultérieurement ; il a été mis au point par la Codex Comité of Food Additive (CCFA) en vue de fournir un système numérique, internationalement reconnu, permettant l'identification des additifs alimentaires et, entre autres, les colorants alimentaires dans la liste d'ingrédients, au lieu de la déclaration du nom spécifique qui est généralement long et souvent associé à une structure chimique complexe. Ce système s'est inspiré du système restreint déjà introduit avec succès dans la CEE [19]. On résume quelque colorant alimentaire utilisé dans les produits alimentaires dans le tableau I.2 suivant :

**Tableau I.2** : Liste des colorants alimentaires et leurs codifications [19].

NOM	CODE
Curcumine	E 100
Riboflavine	E 101
Tartrazine	E 102
Jaune de quinoléine	E 104
Jaune orangé S, Jaune soleil	E 110
Cochénille, Carmin	E 120
Azorubine	E 122
Amarante	E 123
Rouge cochenille A, Ponceau 4R	E 124
Érythrosine	E 127
Rouge allura AC	E 129
Bleu patenté V	E 131
Indigotine	E 132
Bleu brillant FCF	E 133
Chlorophylles et chlorophyllines	E 140
Complexes cuivriques des chlorophylles et chlorophyllines	E 141
Vert brillant BS	E 142
Caramel ordinaire	E 150a
Caramel sulfité	E 150b
Caramel ammoniacal	E 150c
Caramel au sulfite d'ammonium	E 150d
Noir brillant BN, Noir PN	E 151
Charbon végétal	E 153
Brun HT	E 155
Carotènes	E 160a
Rocou, Annato, Bixine, Norbixine	E 160b
Extrait de paprika, Capsanthéine	E 160c
Lycopène $\beta$ -apo-8'-caroténal (C 30)	E 160d
Lutéine	E 160e
Canthaxantine	E 161b
Rouge de betterave, Bétanine	E 161g
Anthocyanes	E 162
Carbonate de calcium	E 163
Dioxyde de titane	E 170
Oxydes et hydroxydes de fer	E 171
Aluminium	E 172
Argent	E 173
Or	E174
Litholrubine Bk	E 174
	E 180

### I.1.5.2 Classification

On peut distinguer 3 catégories : Colorants de Synthèse, Colorants Artificiels, Colorants Naturels (Tab. I.3).

**Tableau I.3** : Classification des Colorants en fonction de leurs origines [19]

<b>Synthétiques</b>	Identiques au naturel	E 101, E 160a(i), E 160d(i), E160e
	Du sucre	E 150b, E 150c, E 150d
<b>Artificiels</b>	Dérivés azoïque	E 102, E 110, E 122, E 123, E 124, E 129, E 151, E 155, E 180
	Dérivés du triphénylméthane	E 131, E 133, E 142
	Dérivés indigoïdes	E 104, E 132
	Dérivés xanthéniques	E 127
<b>Naturels</b>	Des minéraux	E 171, E 173, E 174, E 170, E 175
	Du végétal	E 100, E 140, E141, E153, E160a (ii) à (iv), E 160b, E 160c, E 160d (ii) et (iii), E161b,E 161g E162, E163.
	De l'animal	E 120
	Du sucre	E 150 <sup>a</sup>

### I.1.6 Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

#### I.1.6.1 Sur l'environnement

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg/L). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux

résiduaire dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. [9]

### **I.1.6.2 Sur la santé**

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus un siècle. Ces derniers représentent de grands risques pour la santé de l'homme, à cause de leur toxicité. Une des plus graves conséquences de l'usage des colorants synthétiques réside en des effets cancérogènes, des tumeurs urinaires, ils peuvent entraîner des cancers de la thyroïde, avoir des actions sur le système nerveux central, augmentation de la perméabilité intestinale. [20]

## **I.2 Généralités sur les Zéolites et l'adsorption**

### **I.2.1 Adsorption**

#### **Introduction**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, il est largement utilisé pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemples les industries agroalimentaires, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influents l'adsorption. [21]

#### **I.2.1.1 Historique**

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par LOWITZ en 1785, la première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux [23]. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation du gaz à la surface d'un solide, et une adsorption de gaz processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par Mc.Bain qui désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [24].

#### **I.2.1.2 Définition**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [25]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [22].

### I.2.1.3 Classification des phénomènes d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : Adsorption physique et adsorption chimique [26].

#### 1- L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimie-sorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche (Fig.I.11). Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [27].

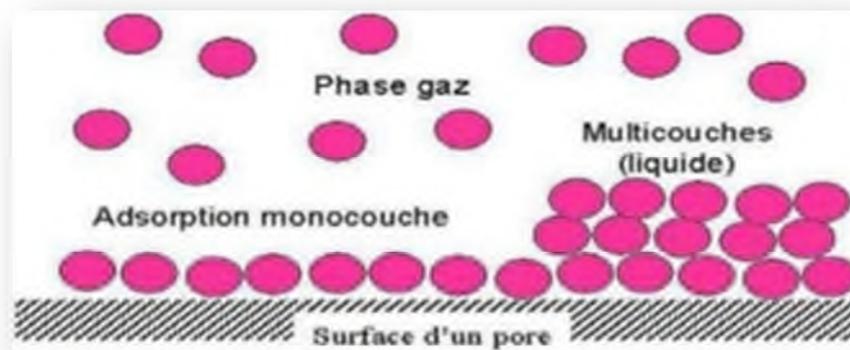


Figure I.11: Le phénomène d'adsorption [22].

#### 2- L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption (Tab. I.4) souvent inférieures à 20 kcal/mol [38]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waal (La liaison physique est plus faible) [27].

Tableau I.4: les principales différences entre les deux types d'adsorption [28]

Caractéristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption (Kcal .mol <sup>-1</sup> )	1 à 10	10 à 25
Vitesse de processus	En générale rapide	Appréciable
L'effet de la température sur la capacité de fixation	Diminution de la capacité d'adsorption	Complexe
Réversibilité	Réversible	Réversible et irréversible
Spécificité	Relativement non spécifique	Spécifique
La nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique
Existence d'énergie d'activation	Rarement	Oui
Ordre de grandeur de l'énergie d'activation	Rarement supérieur à quelques calories par mole	Supérieur à 20 Kcal.mol <sup>-1</sup>
Nature de la couche	Mono et multicouches	Mono couche seulement
Existence de transfert d'électron	Pas de transfert d'électron bien qu'une polarisation de l'adsorbat puisse se produire	Transfert d'électron, formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant

#### I.2.1.4 Description du mécanisme de l'adsorption :

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées (Fig.I.12) :

- **Diffusion externe** : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.
- **Diffusion interne** : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté.

- **Diffusion de la surface au contact des sites actifs** : elle correspond à la fixation des molécules sur les surfaces des pores.

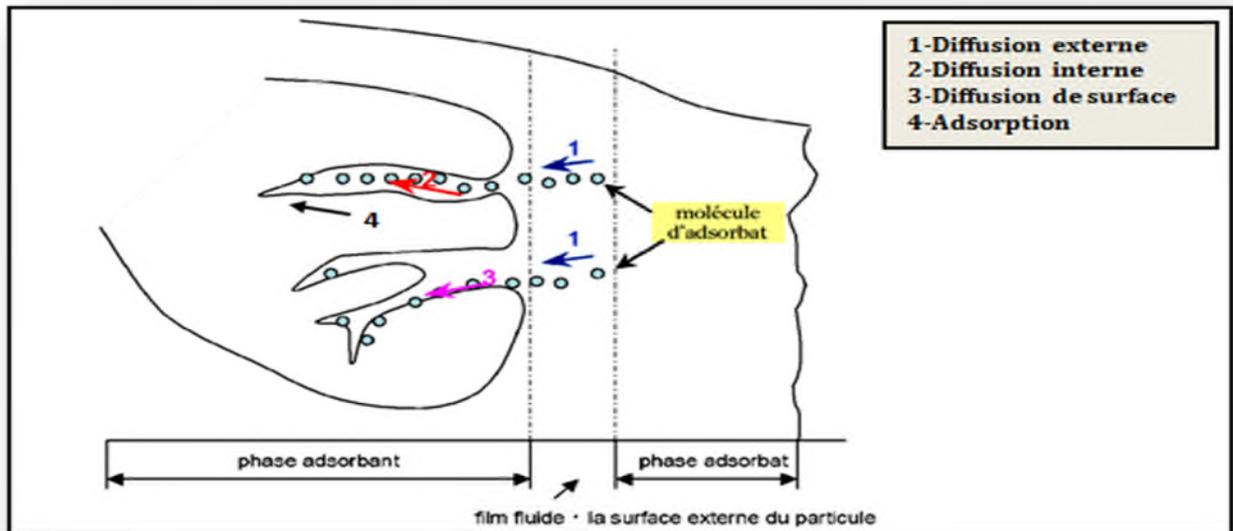


Figure I.12 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain

### I.2.1.5 Les facteurs influençant sur l'adsorption :

- **Concentration de l'adsorbat** : Plus la concentration du substrat est élevée plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante [29].
- **Nature de l'adsorbant** : L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée.
- **Surface spécifique** : La surface spécifique : La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux [31]. Plus la surface spécifique est grande plus l'adsorption est meilleure [32].
- **Porosité** : La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [22].
- **La polarité** : Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine [30].

- **pH** : Le pH du milieu est un facteur influençant à la fois sur, la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Pour cela, il est considéré comme l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorptions. Dans les plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides.
- **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 atteste la variabilité des processus thermodynamiques.[31]

### I.2.1.6 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat 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 [21].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (\text{II.1})$$

Où

**V**: Volume de la solution (L).

**m**: Masse d'adsorbant (g).

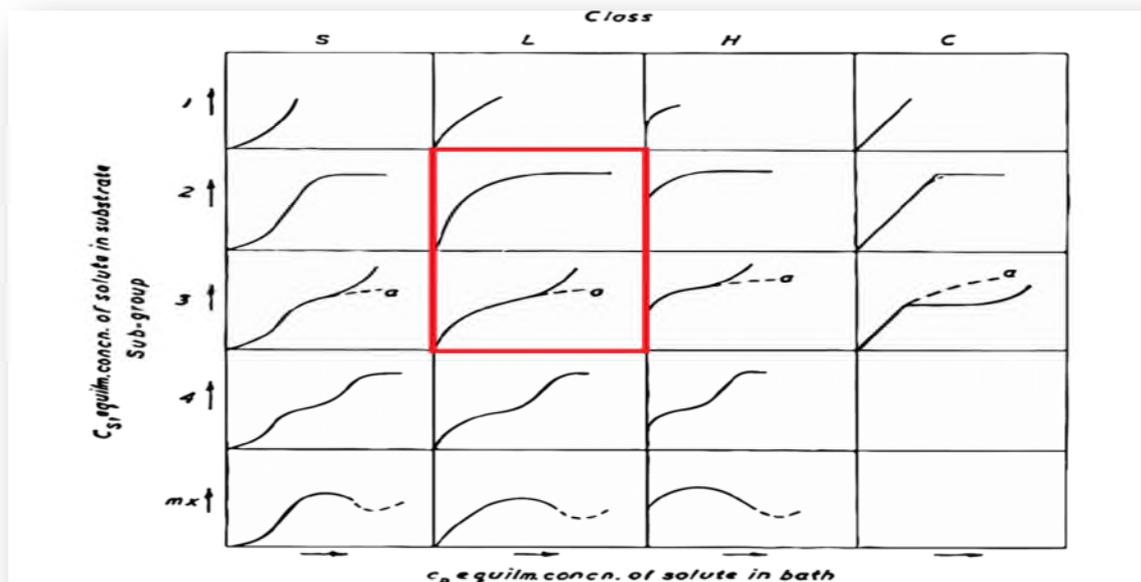
**C<sub>0</sub>**: Concentration initiale de soluté (mg/L).

**q<sub>e</sub>** : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse du solide (mg/g).

**C<sub>e</sub>** : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

#### I.2.1.6.1 Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées en quatre principales classes représentées sur la figure I.13 [30].



**Figure I.13 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles. S : Sigmoïde ; L : Langmuir ; H : Haute affinité ; C : Partition constante

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses :

- 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 [32].
- **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.
  - **Classe S** : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

- **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.
- **Classe C** : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier [33].

### I.2.1.6.2 Modèle d'isothermes

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement : [34,35]

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbât.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [34].

- **Modèle de Langmuir**

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

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
- Le nombre des sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de LANGMUIR est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation suivante [31] :

$$q_e = \frac{(q_m \cdot K_L \cdot C_e)}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (\text{II.2})$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $(k_L \cdot C_e)$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de LANGMUIR se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (\text{II.3})$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $(K_L \cdot C_e)$  devient largement supérieur à 1. Cela implique tend vers  $Q_m$ . La linéarisation de l'équation (1) conduite à l'équation suivante [31] :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (\text{II.4})$$

**$q_e$** : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

**$q_m$** : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g) ;

**$K_L$** : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Le rapport  $R_L$  comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que  $R_L$  tend vers zéro  $R (R_L \rightarrow 0)$  et d'autant plus défavorable que  $R_L$  tend vers 1 ( $R_L \rightarrow 1$ )

Définit par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{II.5})$$

Où :

**$K_L$** : constante de Langmuir et  **$C_0$**  est la concentration initiale maximale de l'adsorbat. (mg/l)

- **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est un modèle non linéaire dont l'équation est donnée par la forme suivante [31]

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

$C_e$  : la concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

$q_e$  : la quantité de produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant, exprimé en (mg/g).

$K_f$  : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide.

$1/n$  : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \cdot \ln C_e \quad (\text{II.7})$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_f$ .

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. Ainsi la détermination des paramètres cinétiques doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes.

- **Autres modèles**

D'autres modèles ont été développés pour décrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbats tel que le modèle de Temkin, Dubinin-Radushkevich...mais la plupart de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification de moins trois paramètres, ce qui rend leur utilisations plus délicate.

### **I.2.1.6.3 Les modèles cinétiques d'adsorption**

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide. On parle ainsi de modèles basés sur la réaction et de modèles basés sur la diffusion :

➤ **Modèles basés sur la réaction**

**1-Modèle cinétique du premier ordre**

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergen 1898 et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t.

L'équation différentielle de Lagergen qui régit la cinétique d'adsorption du 1er ordre est :

$$\frac{dq}{dt} = k_L (q_e - q_t) \quad (\text{II.8})$$

Avec :

$k_L$  : La constante de vitesse de premier ordre.

$q_t$  : La capacité d'adsorption à l'instant t.

$q_e$  : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de cette équation entre 0 et t donne :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_L \cdot t \quad (\text{II.9})$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue permettant de calculer la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la constante de vitesse du premier ordre ( $k_L$ ).[31]

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

$$Q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{II.10})$$

Où :

$V$  : Volume de la solution (l).

$m$  : Masse de l'adsorbant (g).

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

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

## 2-Modèle cinétique du deuxième ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible.

Ce modèle cinétique est exprimé selon l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.11})$$

Où :

$K_2$  : Constante de vitesse de second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (\text{II.12})$$

Ou encore :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{II.13})$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de  $1/(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse  $k_2$ .

### ➤ Modèles basés sur la diffusion

#### 1-Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe est l'étape limitant, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante :

$$\ln \frac{C_t}{C_e} = -k_f \cdot \frac{A}{V} \cdot t \quad (\text{II.14})$$

Avec :

$K_f$  : Coefficient de diffusion externe ( $\text{cm.s}^{-1}$ ).

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

## 2-Modèle de diffusion interne (intra-particulaire)

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitant dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé.

La possibilité de la diffusion intra particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion proposé par Weber et Morris [31]

$$qt = kd\sqrt{t} + C \quad (\text{II.15})$$

Où :

$K_d$  : Coefficient de diffusion interne ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ).

$C$  : constante

### I.2.1.6.4 Thermodynamique d'adsorption

L'étude thermodynamique permet de tirer plusieurs informations en quantifiant les fonctions thermodynamiques suivantes : l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre. 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 [36]:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (\text{II.16})$$

La variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'un système subissant une transformation à température et pression constante est défini comme suit en fonction des variations d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et d'entropie ( $\Delta S$ ) :

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (\text{II.17})$$

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_d \quad (\text{II.18})$$

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

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \quad (\text{II.19})$$

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (\text{II.20})$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (\text{II.21})$$

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 ( $\Delta S^\circ$ ) 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 ( $\Delta H^\circ$ ) du processus qui nous renseigne sur l'exo-thermicité ou l'endo-thermicité du processus d'adsorption [37]. La valeur de  $\Delta G^\circ$  nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption [38].

- $\Delta H$  : Enthalpie (cal/mole).
- $\Delta S$  : Variation de l'entropie (cal/mole.K).
- $T$  : Température absolue (K).

### I.2.1.7 Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines :

Celui de traitement des solutions diluées et celui de fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agit toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernât le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreux. Les traitements les plus importants en tonnage concernent :

- La décoloration des liquides, des jus sucrés ;

- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animal et végétale ;
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) ;
- La dessiccation des produits organiques industriels [39].

### **I.2.1.8 Les adsorbants**

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, atteignant même quelques milliers de (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso-poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) [40]. Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées. De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs qui sont relatifs aux propriétés Physico-chimiques absorbant (charbon), et ainsi que l'adsorbat les conditions extérieures.

### **I.2.1.9 Les critères de la bonne qualité de l'adsorbant**

- Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes :
- Une haute capacité d'adsorption.
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- Une sélectivité élevée.
- Une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau.
- Une grande inertie chimique.
- Un prix peu élevé.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et zéolithes sont de bons adsorbants naturels. Les oxydes d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-n H<sub>2</sub>O), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes partiellement

hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz l'élimination de l'eau dans les liquides [41].

## I.2.2 Zéolite

### Introduction

La découverte d'une nouvelle famille de matériaux inorganiques composés essentiellement de silicium, d'aluminium et d'Oxygène, n'a pas cessé de susciter un intérêt grandissant et de larges investigations. Ces matériaux, désignés par le nom zéolithe, doivent leur important succès scientifique à leurs applications en catalyse, en adsorption et en échange ionique. Classiquement, la zéolithe est définie comme étant un aluminosilicate cristallin et poreux. Cependant, quelques découvertes relativement récentes des matériaux pratiquement identiques aux zéolithes classiques, mais aux structures composées d'oxyde avec la présence d'éléments autres que le silicium et l'aluminium ont étiré la définition. Actuellement, la plupart des chercheurs incluent pratiquement tous les types de structures poreuses à base d'oxyde et de structures bien définis dans la famille des zéolithes.

#### I.2.2.1 Histoires de la zéolite

L'histoire des zéolithes a véritablement commencé avec la découverte, il y a 250 ans par le minéralogiste suédois Axel Fredrik Cronstedt qui a découvert la « Stilbite » (Fig.14) qui, par suite de sa grande teneur en eau, gonflait quand on le chauffait dans une flamme [42]. A cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates hydratés), Cronstedt donna le nom de zéolites décrivant des mots grecs **Zéo** et **lithos** : la pierre qui bout.



Figure I.14 : la stilbite

Pendant près de 200 ans, c'est seulement vers 1925 que les propriétés extraordinaires des zéolithes éclatèrent aux yeux scientifiques : adsorption, échange des cations, catalyse, déshydratation, ...etc.

En 1927, Leonard décrit le premier usage des rayons x pour l'identification dans la synthèse minérale. Les premières structures des zéolithes sont déterminées en 1930 par Taylor et Pauling.

Barrer commence son travail de pionnier dans l'adsorption des zéolithes et leur synthèse. Il propose la première classification, basée sur des considérations de tailles moléculaires. En 1948, il rapporta la première synthèse complète d'une zéolithe analogue à la zéolithe naturelle mordénite.

Depuis les années 50, la synthèse de nouvelles zéolites, au nombre actuel de 200, est devenu un domaine majeur de la chimie. [42]

### I.2.2.2 Définition

Les zéolites sont des aluminosilicates microporeux cristallisés, dont le diamètre des pores est inférieur à 10 °A. Leur structure résulte de l'assemblage de tétraèdre TO<sub>4</sub> (T=Si ou Al), ou chaque atome d'Oxygène étant commun à deux tétraèdres .la microporosité est ordonnée et régulière conduisant à des canaux et des cages répartis de façon périodique dans l'espace. D'une manière générale, la formule chimique de ces aluminosilicates peut s'écrire :



**M** : représente un cation échangeable : alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition et comme il peut être un ammonium ou un proton,

Ce cation sert à compenser la charge négative résultant de la présence de l'aluminium dans la charpente minérale. Dans le cas des synthèses industrielles, les cations Na<sup>+</sup> sont généralement les cations de compensation.

**n** : valence des cations,

**zH<sub>2</sub>O** : eau inter-cristalline du réseau,

**x et y** : coefficients stœchiométriques

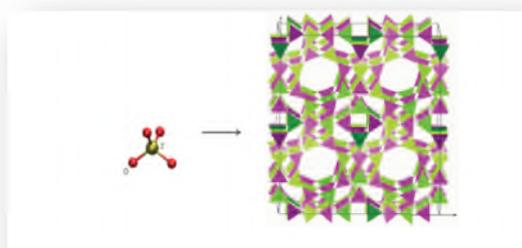
Aujourd'hui, le terme zéolithe n'est plus restreint aux aluminosilicates mais désigne tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substitué par d'autres éléments tels que des éléments trivalents (Al, Fe, B) ou tétravalents (Ge, Ti) [43].

### I.2.2.3 Structure générale des zéolites

Toutes les zéolites sont formées par l'enchaînement tridimensionnel d'unités élémentaires tétraédriques,  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4^-$  liés par leurs sommets conformément à la règle de Lowenstein. Qui dit que deux tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$  ne peuvent pas être consécutifs à l'intérieur de la charpente.

Ces enchaînements conduisent à des unités de construction plus complexes appelées unités secondaires, qui en s'assemblant, forment un réseau poreux régulier contenant des cavités (ou cages) et/ou des canaux de dimensions calibrées (Fig.I.15). Chaque type de zéolithe présente une distribution de taille de pores étroite et spécifique qui leur confère des propriétés de tamis moléculaires très utilisées en adsorption (sélectivité de taille). Chaque atome d'aluminium de la charpente induit une charge négative délocalisée sur le cristal qui est neutralisée par la présence de protons ou de cations en position extra-charpente (cations de compensation), d'où les propriétés d'acidité dans le cas des  $\text{H}^+$  et d'échange ionique sinon (adoucissement de l'eau) des zéolithes. Plus la zéolithe contiendra d'aluminium (limite  $\text{Si/Al} = 1$ ), plus le nombre de cations et/ou protons augmenta et simultanément son caractère hydrophile.

Le squelette de la zéolithe peut aussi être modifié par l'introduction de cations métalliques autres que l'aluminium et le silicium, ou encore être désaluminé dans le but d'augmenter le rapport  $\text{Si/Al}$  et par conséquent le caractère hydrophobe de la zéolithe initiale.[42]



**Figure I.15** : Représentation schématique de la structure des zéolithes [42].

Ces particules structurales spécifiques, c'est-à-dire leur structure en cage à 1,2 ou 3 dimension ou en canaux (Fig.I.16), mais aussi le rapport silicium/aluminium (Si/Al) de la charpente et la présence de cations mobiles, sont responsables des propriétés physico-chimique de ces composés.[42]



**Figure I.16** : Différents types de canaux des zéolites.[42]

#### I.2.2.4 Nomenclature des zéolites

Les nombreuses dispositions des tétraèdres donnent la possibilité de créer une très grande variété de structures cristallines (Tab.I.5). A chaque topologie de charpente est attribué un code composé de trois lettres proposé par la Commission Structure de l'IZA (International Zéolite Association). Ces codes font référence à une zéolite existante, naturelle ou synthétique.

Par exemple, la zéolite naturelle Faujasite et ses équivalents synthétiques, les zéolites X et Y appartiennent au même type structural FAU. Ces trois zéolites se différencient par leur rapport Si/Al qui est de deux pour la faujasite naturelle, entre 1 et 1,5 pour la zéolite X et entre 1,5 et 3 pour la zéolite Y. Actuellement, 150 types structuraux différents sont recensés dans la base de données de l'IZA [43].

Tableau I.5 : Origine de quelques codes structuraux.[43]

Code Structural	Abréviation	Nom complet	Type
EMT	EMC-2(two)	Edinburgh University-One	Synthétique
EUO	Eu-1(one)	Edinburgh University-One	Synthétique
FAU	FAU	Faujasite	Naturelle
IFR	ITQ-4(four)	Instituto de TecnologiaQuimica Valencia-Four	Synthétique
LTA	Linde Type A	Zéolite A(Linde Division, Union Carbide)	Synthétique
MEL	ZSM-11 (eleven)	Zeolite Socony Mobil-Eleven	Synthétique
MFI	ZSM-5(five)	ZeoliteSoconyMobil- Five	Synthétique
STF	SSZ-35(thirty-five)	Standard oil synthetic Zeolite- Thirty-Five	Synthétique
BEA	BEA	Beta	Synthétique
MOR	MOR	Mordenite	Naturelle
SOD	SOD	Sodalite	Synthétique

### I.2.2.5 Les type des zéolites

Les zéolites sont naturelles ou synthétiques, à ce jour, plus de 170 types de zéolites ont été synthétisées et 55 zéolithes naturelles sont connues. Leur grande capacité d'adsorption fait de ces solides d'excellents adsorbants à cause de la présence de cation de compensation ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ...) ce qui confère aux matériaux des propriétés hydrophobes ; les zéolites les plus employées dans le domaine d'adsorption sont Na-X, Ca-A et Na-A (LTA). [44]

La littérature décrit plusieurs types de zéolites on note les plus importants :

- **Les zéolites naturelles :** Il y'a plus de 40 zéolites recensées dans le monde. Les zéolites naturelles (Tab.I.5) ont été utilisées assez largement dans de nombreux domaines de la construction de pierre, ciment, pouzzolane, charge pour papier ...etc. elles sont également intensivement étudiées pour leur applicabilité dans la suppression des polluants, tels que les métaux lourds, les anions inorganiques, les phénols, les pesticides et les colorants dans les milieux aqueux. Elles ont une capacité d'échange d'ions relativement élevée et un coût faible. Parmi les zéolithes naturelles découvertes on trouve : la mordenite, la clinoptilolite, l'analcime, la heulandite, la natrolite, la thomsonite, la stilbite et la laumontite. Les zéolites naturelles sont plus applicables lorsqu'il n'y a pas de besoins énormes et moins d'exigences de qualité mais elles ne peuvent pas répondre aux besoins énormes de l'industrie et donc il devient nécessaire d'utiliser des zéolites synthétisées [45].
- **Les Zéolites synthétiques :** Les zéolites d'origine synthétiques de types : X, Y, ZSM5, MCM41...etc.

La première zéolite synthétique fut obtenue par Deville en 1862. [46]

Les zéolites synthétiques très pur est de structure uniforme, il convient à divers applications, dans la catalyse hétérogène en lit fluidisé (pour l'industrie pétrolière particulier)

**Tableau I.6** : comparaison entre zéolites naturelles et synthétiques. [46]

Propriétés	Zéolithes naturelles	Zéolithes synthétiques
Variété	Seulement 8-9 espèces	Nombreux, fabriqués à partir de matières premières bon marché
Pureté	En général impurs, minéraux cations complexes Fe indésirable, fréquent	Pures formes cationiques désirées obtenues par échange d'ions
Dimensions des pores	Limitées les plus grandes (cas de la Chabazite) permettent au maximum d'adsorber les n. paraffines (5A)	3 à 8 Å Adsorbent de grosses molécules en catalyse et adsorption ou rejettent les petites molécules en séparation adsorbant
Porosité	Limitée seule Chabazite et ériionite ont une bonne porosité	≥50
Activité catalytique	Limitée à cause des petits pores et des impuretés	Nombreuses applications

### I.2.2.6 Propriétés physiques et chimiques de la zéolite

Les zéolites sont classées en groupes structuraux, à l'intérieur desquels certaines propriétés peuvent varier, en particulier, le rapport Si/Al déjà mentionné. [47]

Grâce à la forme régulière du réseau cristallographique des zéolites, ces dernières présentent des propriétés remarquables

- Une grande surface spécifique associée à une porosité parfaitement calibrée, permet la séparation sélective des molécules organiques ;
- Un taux d'échange ionique le plus élevé par rapport aux autres minéraux au contact des solutions électrolytiques;

- Un fort degré d'hydratation et de manière réversible ;
- Une grande stabilité thermique (allant jusqu'à 800°C) ;
- Une propriété d'adsorption liée directement au volume des cages, des super cages et au nombre d'atome structural ; Le volume libre offert par les zéolithes permet aux molécules de gaz de pénétrer dans les cavités, de s'y fixer et de s'y accumuler sous l'effet des forces électrostatiques qui règnent à l'intérieur.

### I.2.2.7 Principales applications des zéolithes

Les zéolithes ont des applications dans les domaines suivants (Tab.I.7): échange ionique, adsorption, séparation et catalyse.

**1. L'échange ionique :** L'échange cationique est possible car le cation de compensation peut être facilement échangé par un autre cation. De ce fait, les zéolithes sont employées dans les lessives et le traitement des eaux comme adoucissant en substituant les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  par un ion  $\text{Na}^+$ , l'élimination des radio-isotopes ( $\text{Cs}^+$  et  $\text{Sr}^+$ ),  $\text{NH}_4^+$  et les cations métalliques des solutions aqueuses est également une autre application importante [48].

**Tableau I.7** : Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique.[42]

Applications	Zéolithes (Type structural)	Rôles	Réf.
Détergence	Zéolithes A (LTA) et Zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau	[8]
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordénite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	Rétention $^{137}\text{Cs}^+$ , $^{90}\text{Sr}^{2+}$	[9]
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Rétention : $\text{NH}_4^+$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	[9]
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Régulateur de pH	[9]

**2. L'adsorption** : La polarité de ces matériaux due à la présence de l'atome d'oxygène ainsi leur structure (Leurs propriétés de tamis moléculaires), leur confère des propriétés d'adsorption exploitées dans plusieurs domaines d'applications (le séchage des gaz naturels et les réfrigérants, élimination du  $\text{CO}_2$  et des sulfures des mélanges gazeux). Elles sont aussi utilisées pour la séparation des paraffines et iso-paraffines, séparation des xylènes, oléfines, solvants organiques, séparation de  $\text{O}_2$  de l'air, séparation du  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{NH}_3$  et séparation des sucres et acides aminés) [48].

**3. La catalyse** : Elle n'est pas l'application qui consomme la plus grande quantité de zéolithes (Fig.I.17) mais elle possède la plus grande valeur marchande. Plusieurs sortes de zéolithes sont employées comme catalyseurs acides dans divers procédés catalytiques à savoir : la transformation des hydrocarbures (alkylation, craquage, isomérisation et hydrocraquage) pour la production d'essences à haut indice d'octane et autres produits de base pour l'industrie chimique (monomères et intermédiaires chimiques). Elles sont aussi utilisées pour la conversion de composés fonctionnels en paraffines linéaires (conversion du méthanol en hydrocarbures linéaires) et la synthèse de plusieurs composés chimiques pour la chimie fine [48].

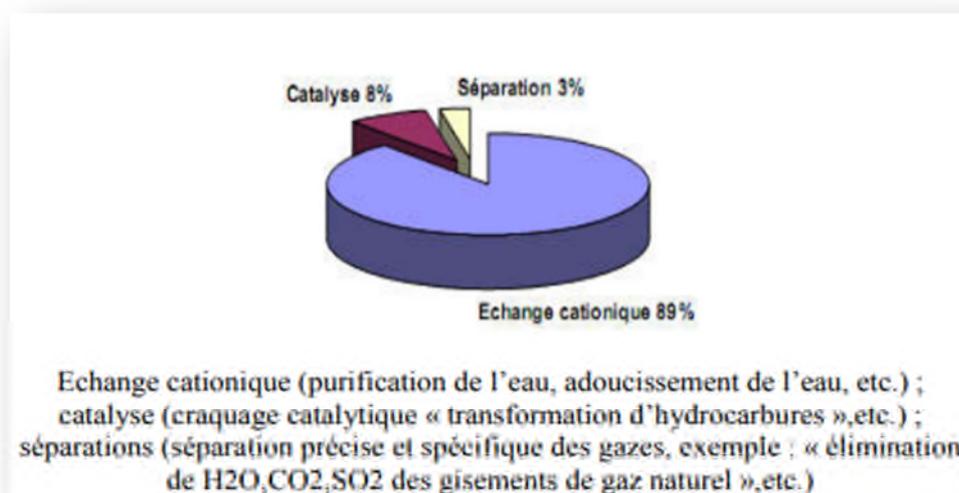


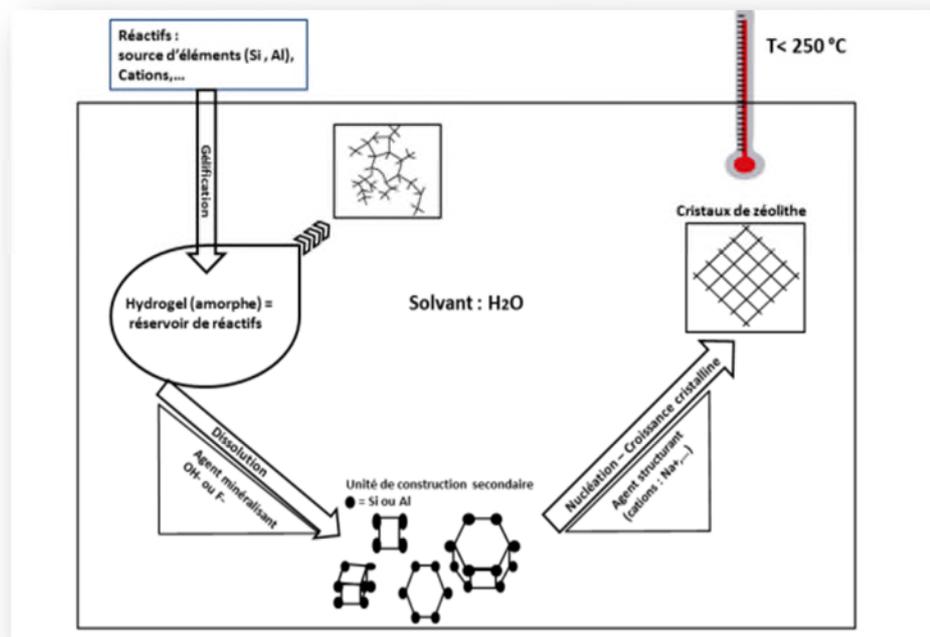
Figure I.17 : Domaines d'application des zéolithes [45]

### I.2.2.8 Synthèse des zéolithes

#### I.2.2.8.1 Principe :

Les zéolithes sont obtenues généralement par synthèse hydrothermale sous des conditions très proche de celles qui ont donné les zéolithes naturelles. Celles-ci passe par la préparation d'un hydrogel (milieu réactionnel) qui contient une source de silicium et une source d'aluminium, dans le cas de la synthèse de zéolithes de types aluminosilicates, une source d'un agent minéralisateur ( $\text{OH}^-$  ou  $\text{F}^-$ ) et des cations de compensation (généralement des alcalins ou des alcalino-terreux). La présence d'un agent structurant organique est parfois nécessaire.

Le schéma de la figure I.18 illustre les étapes de la synthèse des zéolites.



**Figure I.18 :** Schéma mettant en évidence les différents constituants du milieu réactionnel et les différentes étapes ayant lieu lors d'une synthèse zéolitique. [49]

### I.2.2.8.2 Mécanismes de formation des zéolites

Deux mécanismes (Fig.I.19) ont été proposés pour expliquer la formation des zéolites par Barrer et Flanigen. Le premier mécanisme stipule que la formation des zéolites se fait par la transformation directe du gel de synthèse en zéolithe par la réorganisation de la phase solide. Le deuxième par contre stipule que celle-ci se fait en solution. En effet, la phase solide (gel de synthèse) joue le rôle de réservoir de réactifs et se dissout sous l'influence des agents minéralisateurs OH<sup>-</sup> et F<sup>-</sup> pour former des germes qui croît ensuite en solution pour générer le cristal [50].

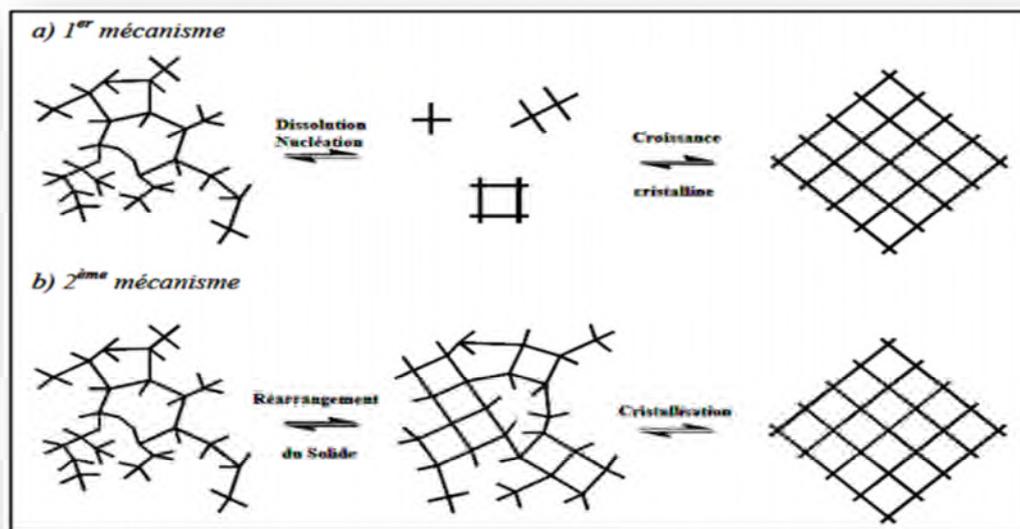


Figure I.19 : mécanisme de formation des zéolites [49]

### I.2.2.9 La mordénite

Au cours de ce travail, nous nous intéressons principalement aux propriétés de la mordénite, (code international MOR). Cette zéolite a été grandement étudiée expérimentalement en raison de ses importantes applications dans les procédés de traitement des effluents, cette dernière à une grande stabilité thermique. Un minéral rare à l'état naturel. Les zéolites du groupe de mordénite font partie des zéolites à larges pores et possèdent une surface spécifique et un volume microporeux élevés, de l'ordre respectivement de  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  et de  $0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$  environ.

La mordénite est une zéolite naturelle qui fut découverte en 1864 par HOW au comté de Morden (Canada). D'autres formes naturelles identiques à la mordenite existent comme la ptilolite, l'arduinite et la flokite [50].

D'après la classification de Meier la mordenite appartient au groupe six, c'est un modèle de zéolithe constituant des chaînes infinies de tétraèdres lui donnant un aspect fibreux. Cet arrangement de tétraèdres en chaînes infinies suivant l'axe c définit un système de canaux bidimensionnel [51].

#### I.2.2.9.1 Structure chimique

La composition chimique attribuée à la mordenite naturelle est la suivante [51] :



Les cations compensateurs de la charge portée par l'aluminium sont généralement le sodium, le potassium, mais aussi le calcium.

Les mordénite synthétiques contrairement à leurs analogues naturels possèdent des propriétés remarquables qui font d'elles des catalyseurs industriels efficaces et des adsorbants sélectifs. Ces propriétés se traduisent par une grande stabilité thermique, puisque leur cristallinité n'est détruite qu'à partir de 800°C. Elles sont également très résistantes dans les milieux acides là où d'autres zéolithes peuvent être traduites. Les mordénite synthétiques ont également une grande capacité d'échange cationique et une structure microporeuse qui leur confèrent entre autres des propriétés d'échangeurs ioniques remarquables. Ces propriétés sont largement mises à profit dans l'industrie. [51]

#### **I.2.2.9.2 Structure cristallographique**

La topologie de la structure est caractérisée par cinq membres d'anneaux tétraédriques, qui font partie de l'unité de construction composites en mordenite (Fig.I.20). Ces unités de construction sont reliés par le partage des bords dans les chaînes le long de C, qui sont à leur tour reliés entre elles par quatre anneaux pour former une feuille plissée percée de trou 8-anneaux. Ces feuilles perméables sont orientées parallèlement à (010). Lier ces feuilles avec quatre anneaux, chaîne de douze anneaux sont formés parallèlement à (001). Les trous 8-anneaux de feuilles successives ne correspondent pas à faire des canaux parallèles à (010) [10].

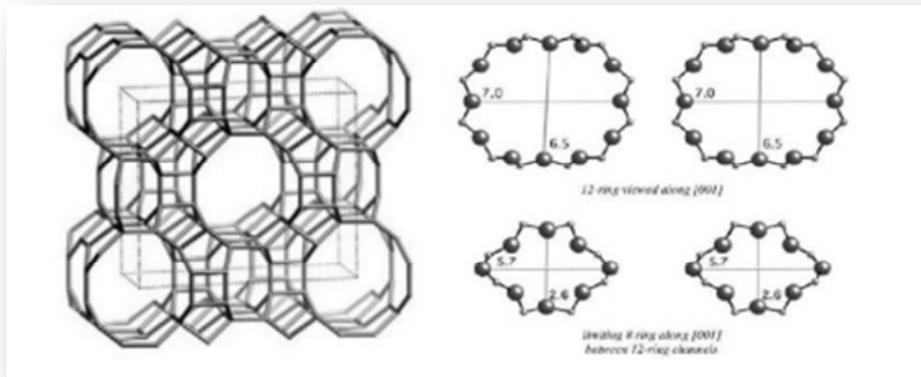


Figure I.20 : Structure de la mordenite

### I.2.2.9.3 Classification

- **Mordenite naturelle** : Sa formule est  $(Ca, Na, K)_4 (H_2O)_{28} [Al_8Si_{40}O_{96}]$  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 inférieure à  $4,4 \times 10^{-10} m$ .
- **Mordenite synthétique** : Sa formule est proche de celle de la mordenite naturelle ( $Na_2O, Al_2O_3, xSiO_2$ ).

Contrairement aux mordenite d'origine naturelle, cette variété synthétique est de type à large 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  $6,6 \times 10^{-10} m$ ) [10].

Ces mordenites se distinguent également par des différences morphologiques aiguilles pour la mordenite dite à petits pores, sphérulites pour la mordenite dite larges pores. C'est la mordenite dite à large pores qui est utilisée [10].

### I.2.2.9.4 Les méthodes de synthèse

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 et l'anion OH<sup>-</sup>. Elle s'effectue soit :

- en présence de cation ou de molécules organiques et cela permet de synthétiser des mordenite de rapport Si/Al supérieur à 10.
- en absence de structure organique est cela permet de synthétiser des mordenite de rapport Si/Al maximaux voisin de 10.

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

➤ **En milieu fluoré**

C'est un milieu dont le pH est supérieur à 10 et l'agent mobilisateur de la silice et l'anion F<sup>-</sup>, le milieu fluore présente un certain nombre d'avantages très appréciable.

En milieu alcalin, la plupart des zéolithes synthétisées sont métastables on risque donc au cours de la synthèse de voir apparaître des phases solide plus stable et de précipité des phases non désirés, cette difficulté ne fait que s'accroître lorsque les quantités à préparer augmentent, c'est-à-dire lorsque l'on passe du stade de laboratoire au stade industriel.

Par contre les synthèses en milieu fluore sont donc susceptibles de conduire à des solides dont la distribution Si/Al local dans la charpente est différente de celle connue pour les zéolithes synthétique en milieu classique. Ce point revêt un import importance particulière dans le cas de la mordenite.

### **I.2.2.9.5 Propriétés physicochimiques**

#### **1-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) [10]

#### **2-Propriétés chimiques**

- Classe chimiques : silicate

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

### 3-Propriétés cristallographiques

- Système cristallin : orthorhombique
- 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 [10]

### 4-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 :  $76^\circ$ - $90^\circ$  [10].

### 5-Propriétés physiques

- Décolleté : (100) parfait, (010) distinct
- Dureté : de 3 à 4
- Densité : de 2,12 à 2,15 g/cm<sup>3</sup>
- Eclat : vitreux, soyeux et nacré
- Cassure : irrégulière
- Clivage : oui [10]

#### I.2.2.9.6 Utilisation de la mordenite dans l'industrie

##### ➤ En chimie

- **Catalyse** : Avec ses canaux d'interconnexion de plissées douze et huit ouvertures-chainons, la mordenite 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-mordenite [10].

- **Tamis moléculaire :** Les pores de la mordenite, 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 liquide : ce sont des tamis moléculaire. [10]
- **L'épuration et la séparation des gaz :** La mordenite joue le rôle de filtre moléculaire : en faisant disparaître les déchets comme le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre 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. [10]

### ➤ **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 contribuent 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 mordenite) sont les seuls 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 [10].

### ➤ **Construction**

L'utilisation de la mordenite 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 [10].

**I.2.2.9.7 Risque et toxicité**

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'érionite 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 [10].

### I.3 Plans d'expériences

#### Introduction

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt,  $y$ , et des variables,  $x_i$ . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :  $y = f(x_i)$

Avec les plans des expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur.

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées. [51]

#### I.3.1 Généralités sur les plans d'expériences

Le plan d'expérience est une technique qui permet de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse dans des domaines expérimentaux bien déterminés dans le but de les optimiser. L'élaboration d'un plan d'expérience commence par l'extraction d'un nombre suffisant de combinaisons à partir du domaine d'étude, pour estimer avec une incertitude, à la fois minimale mais aussi homogène, les coefficients du modèle polynomiale en respectant les contraintes qui peuvent être liées à l'étude quel soit technique ou bien économique [52].

D'une manière générale, un plan d'expérience consiste à quantifier l'influence existant entre deux types de variables (Fig. I.21):

- **Le facteur** : peut-être toute variable obligatoirement contrôlable, pouvant influencer sur la réponse observée.

Les facteurs peuvent être : Quantitatifs, Qualitatifs, Contrôlables, Incontrôlables, Continus et discontinus.

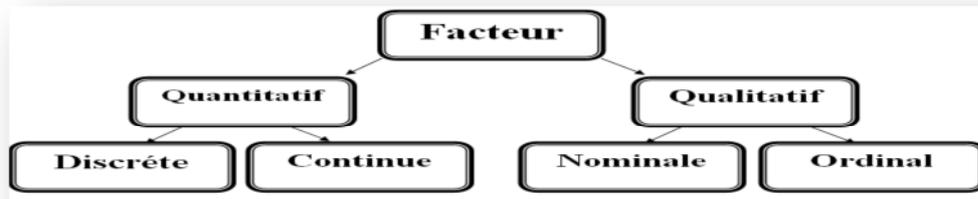


Figure I.21 : les différents types de facteur.

- **La Réponses** : est la grandeur mesurée à chaque essai ; le plan vise à déterminer les facteurs influençant ou l'évolution de l'influence en fonction de ceux-ci. [52].

### I.3.2 Domaine expérimental et d'étude

Une interprétation géométrique permet de mieux comprendre la construction des plans d'expériences et de mieux interpréter les résultats. Lorsqu'il y a  $n$  facteurs, il faut raisonner dans des espaces à  $n$  dimensions.

Pour fixer les idées, on prend l'exemple de deux facteurs  $x$  et  $y$  à deux niveaux (+1) et (-1). Le domaine expérimental est le plan  $x$ - $y$  dans lequel toutes les valeurs de  $x$  et de  $y$  sont possibles. Mais, en général, un expérimentateur limite les variations des facteurs étudiés.

On appelle domaine d'étude tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur (surface en tramé bleu de la figure I.22) [52].

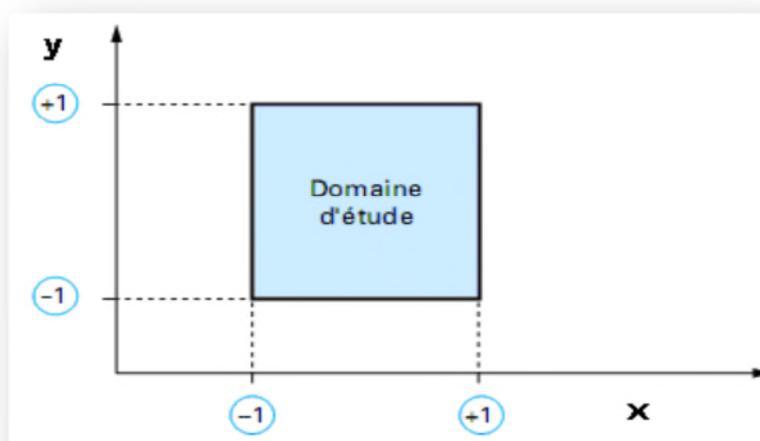


Figure I.22 : Définition du domaine d'étude

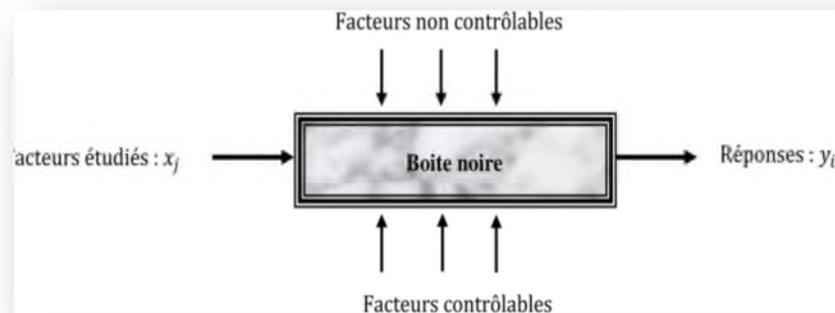
- **Matrice d'expérience** : Une matrice d'expérience définit les essais à réaliser. Le terme essai est l'équivalent de point d'expérience lorsque l'on emploie la représentation en tableau des plans d'expérience. Plusieurs autres appellations existent pour désigner un essai : traitement, combinaison, expérience...etc [52].
- **Interaction** : L'effet d'un facteur dépendant de la valeur prise par un autre facteur est appelé interaction. Cette interaction se traduit sur un diagramme par le fait que les deux droites ne sont pas parallèles. Plus les droites s'écartent de la parallèle, plus le degré d'interaction est élevé.

### I.3.3 Principe des plans d'expériences

Le principe des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs à chaque essai (Figure I.23). Ceci permettra d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, de détecter les interactions entre les facteurs et de déterminer le réglage dit optimal de ces derniers par rapport à une réponse donnée [53].

Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique être suivie [54] :

- Définition des objectifs et des réponses ;
- Choix d'une stratégie expérimentale ;
- Définition des facteurs ;
- Définition du domaine expérimental ;
- Définition du modèle empirique ;
- Construction du plan d'expériences ;
- Expérimentation ;
- Analyse globale des résultats d'essais ;
- Analyse mathématique des résultats d'essais ;
- Analyse statistique du modèle ;
- Analyse graphique du modèle ;
- Validation du modèle et des informations obtenues ;



**Figure I.23 :** Schéma représentatif du contexte de la boîte noire et du principe des plans d'expérience.

### I.3.4 Types des plans d'expériences

Il existe différents types des plans d'expériences (Tab. I.8) , qui peuvent être regroupés en deux grandes familles [52]

**Tableau I.8:** Différents types des plans d'expériences

Plans de criblage	Plans de modélisation
Plans à un facteur à la fois	Plans factoriels complets
Plans factoriels fractionnaires	Plans non conventionnels
Plans sursaturés	Plans composites centré
Plans factoriels complets	Plans de Doehlert
/	Plans de Box-Behnken
/	Plans de Roquemore
/	Plans D-optimaux
/	Plans de mélange
/	Plan de plaquette et Burmane

### I.3.5 Plans de surfaces et de réponse (RSM)

Les plans de surface de réponse, ou plans de seconde degré, est une méthode d'optimisation qui a pour principal but l'évaluation des relations pouvant exister entre les différentes réponses, ainsi que les facteurs appelés ( $X_1$   $X_2$   $X_3$  ...etc). Plusieurs plans factoriels sont employés par cette technique pour l'analyse des résultats à savoir le plan Box-Behnken et le plan composite centré. [52]

#### I.3.5.1 Les plans de Box-Behnken

Box et Behnken ont proposé en 1960 ces plans qui permettent d'établir directement des modèles du second degré. Tous les facteurs ont trois niveaux : -1, 0 et +1. Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des  $k$  premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués. [9]

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est construit sur un cube (Fig.I.24). Pour quatre facteurs ce plan est construit sur un hyper cube à quatre dimensions. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube ou de l'hyper cube, mais au milieu des arêtes ou au centre des faces (carrés) ou au centre des cubes. Cette disposition a pour conséquence de répartir tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère ou sur une hyper sphère suivant le nombre de dimensions. On ajoute des points au centre du domaine d'étude [9].

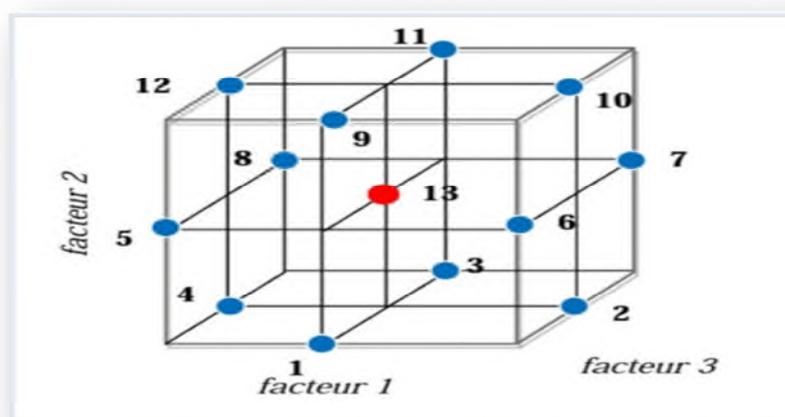


Figure I.24 : Plans de box-Behnken pour trois facteurs

➤ **Avantage du modèle de Box-Behnken**

Le modèle de Box-Behnken (BB) présente donc l'avantage d'être moins coûteux en temps (nombre d'essais réduits) et ressources à investir pour l'expérimentation. Le modèle de BB ne permet pas de tester les traitements pour lesquels tous les facteurs sont placés simultanément à leur niveau élevé ou bas. La matrice de Box-Behnken minimise donc les combinaisons situées dans les extrémités du domaine de variation des facteurs où l'on observe en général une réponse non satisfaisante (réponse élevée ou faible). Ceci peut être avantageux lorsque les points situés sur les coins du cube représentent des combinaisons de niveaux de facteurs qui sont chères ou impossible de tester en raison des contraintes physiques du processus [51]

Le plan de BB connaît de nombreuses applications dans plusieurs domaines scientifiques.

Il a été utilisé, dans plusieurs branches de la chimie (chimie analytique, spectrophotométrie, chromatographie etc...) dans le but d'optimiser plusieurs processus chimique et physique.

### I.3.6 Logiciels des plans d'expériences

Nous indiquons ci-dessous les principaux logiciels des plans d'expériences et les sites internet correspondants (Tab.I.9). Quelques-uns d'entre eux mettent à disposition des personnes intéressées des versions de démonstration et certains des versions complètes simplement limitées dans le temps [51].

**Tableau I.9** : principaux logiciels de plans d'expériences.

Logiciels	Sites internet
JMP	<a href="http://www.jmpdiscovery.com">http://www.jmpdiscovery.com</a>
Minitab	<a href="http://www.minitab.fr">http://www.minitab.fr</a>
Statistica	<a href="http://www.intesoft.com/produits/tech/statistica">http://www.intesoft.com/produits/tech/statistica</a>
Statgraphics	<a href="http://www.sigmaplus.fr">http://www.sigmaplus.fr</a>
Unscrambler	<a href="http://www.camo.no">http://www.camo.no</a>
Pirouette	<a href="http://www.infometrix.com">http://www.infometrix.com</a>
Modde	<a href="http://www.umetrics.com">http://www.umetrics.com</a>

## I.3.7 Conclusion

La méthode du plan d'expérience (MPE) est donc un ensemble des techniques complémentaires aidant son utilisateur dans la détermination des expériences à réaliser ainsi que dans la compréhension et l'exploitation des résultats obtenus. Ces outils s'appuient essentiellement sur des bases statistiques et algébriques. Cette particularité induit la possibilité quasi-permanente de connaître les erreurs concédées sur les données expérimentales et sur celles qui en sont déduites.

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériels utilisés dans le cadre de cette étude sans omettre, bien sûr, d'exposer les diverses techniques utilisées soit pour caractériser les matériaux adsorbants ou les méthodes d'analyse et les protocoles expérimentaux qui s'en suivirent pour une bonne quantification des résultats obtenus.

## II.1 Matériels et Appareillages

### II.1.1 Matériels utilisés :

- Fioles jaugées de 50ml, 100 ml et 250ml.
- Bêchers (100 ml ,250 ml)
- Erlenmeyers ;
- Tubes à essais ;
- Verres à montre ;
- Barreaux magnétiques ;
- Eprouvettes graduées ;
- Pipettes graduées de 2ml, 5ml et 10ml;
- Entonnoirs ;
- Pissettes ;
- Parafilme ;
- Papier filtre ;
- Un mortier.

### II.1.2 Appareillages :

- **Balance** : les pesées ont été réalisées sur une balance analytique type (RADWAG : Max=220g, d=0.1mg).
- **pH mètre** : Les pH des solutions ont été mesurés à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque (HANNA pH 211) d'une électrode combinée en verre.
- **Plaque chauffante avec agitation magnétique** : le chauffage et l'homogénéisation des solutions ont été assuré par une plaque de marque (Yellow<sup>line</sup> TC 3).
- **Etuve** : l'étape de séchage a été réalisée dans une étuve de marque (MEMMERT).
- **Spectrophotomètre UV-visible** : le spectrophotomètre UV-visible utilisé dans cette étude est un appareil de marque (GENESYS 10S UV-Vis).

## II.2 Réactifs utilisés

Tableau II.1 : Réactifs chimiques utilisés

Réactif	Formule brut	Pureté (%)
Hydroxyde de sodium	NaOH	98
Acide chlorhydrique	HCl	37.25
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	52.5
Chlorure de sodium	NaCl	99

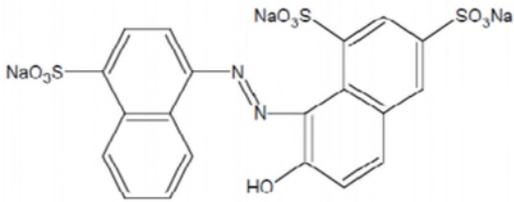
- **Adsorbat (Rouge Ponceau 4R SIN 124)**

Le rouge ponceau est un colorant azoïque de synthèse pétrochimique de couleur rouge brillant, Il est connu sous différentes appellations : **(C.I. 16255, Rouge cochenille A, Cochineal Red A, Cochenille rouge A, New Coccine, Coccine Nouvelle, Food Red 7, Acid Red 18, SX purple, Brilliant scarlet 4R)** utilisé comme colorant alimentaire (E124) (DJA : 0 à 4 mg/kg de poids corporel/j). [55]

Synthétisé chimiquement à partir de goudron de houille et de pétrole. E124 est listé comme colorant pour des nombreux aliments dont certaines pâtisseries, confiseries et glaces, des boissons spiritueuses, des nappages, conserves de fruits, soupes, entre autres.

Les propriétés de ce colorant est assimilé dans le tableau II.1 suivant :

**Tableau II.2** : propriétés de rouge ponceau [55]

<b>Nom selon l'IUPAC</b>	2-hydroxy-1-(4-sulfonate-1-naphtylazo)-6-8-naphtalène disulfonate trisodique
<b>Nom chimique</b>	1(1-naphtylazo)-2 hydroxynaphtalène-4,6,8-trisulfonate de trisodium.
<b>N° E</b>	E124
<b>Formule brute</b>	C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>10</sub> S <sub>3</sub> (isomères)
<b>Structure chimique</b>	
<b>Masse molaire</b>	604.473 ± 0.035 g/mol. C : 39.74%, H : 1.83%, N : 4.63%, Na : 11.41%, O : 28.47%, S : 15.91%.
<b>Classe</b>	colorant anionique mono azoïque.
<b>N de constitution</b>	16255.
<b>N° CAS</b>	2611-82-7
<b>N°ECHA</b>	100.018.216
<b>Aspect</b>	poudres ou granulés, de couleur rouge sombre.
<b>Couleur en solution</b>	solution rouge vif, limpide à 1g/l.
<b>La longueur d'onde maximale</b>	505-520 nm.
<b>pH à 20°C</b>	environ 7-9 en solution aqueuse à 1g/l.
<b>Solubilité dans l'eau</b>	140g/l max.
<b>Stabilité en solution aqueuse à 20g/l (après 90 jours)</b>	perte d'environ 20%.

- **Adsorbant (Zéolite)**

Nous avons travaillé au cours de cette étude avec la zéolite naturelle de type mordénite de Bejaia, commune de Tinebdar, extraite du gisement de Tuf. Notre choix s'est fixé sur ce minerai de fait de ses propriétés particulières à fixer de nombreuses substances et sa disponibilité en Algérie.

### II.2.1 Traitement préliminaire de l'adsorbant

Avant que la matière être prête à utiliser on fait les traitements préliminaires suivants :

- **Broyage:** le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille.
- **Tamissage:** la séparation de zéolite en différentes fractions de taille peut être déterminée en utilisant un tamis à agitateur mécanique. Une série de tamis sont disposés dans l'ordre de la dimension d'ouverture des mailles décroissante (1mm- 500 $\mu$ m, 250 $\mu$ m, 125 $\mu$ m). Une quantité de zéolite est placée sur le tamis supérieur. Les tamis sont agités pendant une période de temps, puis les fractions de poudre (refus) sur chaque tamis sont pesées.

## II.2.2 Activation de la zéolite

### ➤ Préparation de la solution HNO<sub>3</sub> (0.1N)

Pour préparer une solution de HNO<sub>3</sub> (0.1N) on prélève un volume (9ml) désiré de HNO<sub>3</sub> on le met dans une fiole de 100ml et on ajoutant de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

L'activation de la zéolite se fait en prenant une quantité de la zéolite <125 $\mu$ m avec la solution HNO<sub>3</sub>, (4.5g de la zéolite pour 100ml), le mélange est mis sous agitation magnétique pendant 24h.

- **Lavage :** (3 fois 20ml l'eau distillée) on lave la zéolite activée à l'aide de l'eau distillé

### ➤ Préparation de la solution NaCl (5M) :

on fait dissoudre une quantité de NaCl dans 100ml d'eau distillé sous une agitation.

On verse le filtrât obtenue précédemment dans la solution NaCl 5M et on laisse sous l'agitation pendant 8 jours.

- **Lavage :** la zéolite a été filtrée, lavée à l'eau distillée jusqu'à ce qu'aucun ion chlorure ne soit détecté.
- **Séchage :** le séchage se fait dans l'étuve à 60°C pendant 24H. [56]

**NB:** L'activation de la zéolite est une approche permettant de libérer le minéral de tous les cations préalablement adsorbé naturellement, ce procédé est considéré comme étant un lavage nécessaire pour libérer les sites chargés d'une zéolite pour une future utilisation.

### II.3 Techniques de caractérisation du matériau

Les échantillons utilisés dans notre travail : la zéolite <125 µm, la zéolite activée et le rouge ponceau, sont caractérisés par deux techniques à savoir la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

#### II.3.1 Analyse par diffraction de rayon X (DRX)

La technique de diffraction de rayon X, est largement utilisée pour identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires (hkl) tridimensionnels et de l'identifier par comparaison avec un fichier de références. Tout corps cristallisé peut-être analyse par DRX : un faisceau de rayons cristallin selon la loi de Bragg 1.

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

Où :

$n$  : est un nombre entier qui représente l'ordre de la diffraction.

$\lambda$  : est la longueur d'onde utilisée en Å.

$d$  : La distance réticulaire en Å.

$\Theta$  : L'angle de diffraction (ou le rayon incident) en degrés.

Cette relation permet à partir des valeurs de l'angle d'incidence de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristique du matériau analysé. [14]

#### II.3.2 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie d'adsorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse chimique dans le matériau [21]. Les analyses par spectroscopie infrarouge de nos échantillons ont été réalisées à l'université de Bejaia, à l'aide d'un spectromètre SHIMADZUE IRAFFINITY-1, Sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les

analyses ont été faites sur des échantillons pastillés (2mg), préparé après broyage- mélange intime avec 100mg d'une poudre de KBr sec.

## **II.4 Application de la zéolite activée dans l'adsorption du colorant alimentaire (RP)**

### **II.4.1- Paramètres étudiés**

L'influence de certains paramètres sur le processus d'adsorption du colorant sur la zéolithe activé a été présentée. Les paramètres étudiés sont :

- La concentration initiale du colorant ;
- La température de travail ;
- Le pH ;
- La masse de l'adsorbant.

### **II.4.2 Protocole expérimental**

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans un réacteur batch agité avec un agitateur magnétique avec chauffage, en mettant en contact une masse de l'adsorbant (zéolithe activée) avec une solution de colorant de concentration initiale  $C_i$  (mg/l) portée préalablement à des valeurs de température et de pH désirées. Ce mélange hétérogène est soumis à une agitation mécanique à l'air libre et protégé de la lumière par du papier aluminium afin d'éviter la décomposition des colorants.

Après un temps d'agitation donné, les échantillons sont filtrés et la concentration résiduelle de l'échantillon est mesurée. Les résultats sont obtenus, sur un spectrophotomètre UV-Visible, après établissement des courbe d'étalonnage dans les trois milieux de différents pH (pH=4; pH=7; pH=10).

### **II.4.3 Méthode de dosage**

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{max}$  correspondant au maximum d'absorption du colorant. Le  $\lambda_{max}$  est déterminée après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution du colorant.

Les résultats de concentration résiduelle du colorant sont obtenus grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage avant chaque analyse.

Dans notre cas  $\lambda_{\max}=510\text{nm}$  à  $\text{pH}=7$ ,  $\lambda_{\max}=508\text{nm}$  à  $\text{pH}=4$  et  $\lambda_{\max}=486\text{nm}$  à  $\text{pH}=10$ .

Sachant que Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type (HANNA pH 211). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4, 7 et 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide chlorure d'hydrogène (HCl) et en utilisant la soude (NaOH) pour les milieux basique.

#### II.4.4 Préparation de la solution mère de Rouge Ponceau SIN124 à 100mg/l

A l'aide d'une balance analytique et spatule, on met quelques quantités (10mg) de RP dans une fiole jaugée (100ml) et on ajoute l'eau distillée (ED) jusqu'au trait de jauge avec l'agitation.

##### II.4.4.1 Préparation de la solution fille à 10 mg/l

A l'aide d'une pipette graduée on prélève un volume (5ml) de solution mère, après on le verse dans une fiole jaugée (50ml) égale à celui de solution fille désirée et on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

##### II.4.4.2 Préparation des solutions étalons

A partir de solution fille déjà préparée nous avons pris les volumes suivants en ml (0.5, 1, 2,4, 8, 10). Chaque volume de la solution est dilué jusqu'à (10 ml). Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (\text{II.2})$$

$C_1$  : concentration de la solution mère (mol/l) ;

$C_2$  : concentration de la solution fille (mol/l);

$V_1$  : volume de la solution mère à prélever (ml);

$V_2$  : volume de la solution fille (ml).

### II.4.4.3 - 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:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \cdot V \quad (\text{II.3})$$

$C_i$  : 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 (ml).

### II.4.4.4 Détermination du taux d'élimination du colorant (%)

Le taux d'élimination  $R$  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.

$$R (\%) = \left( \frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (\text{II.4})$$

Où :

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

### II.4.4.5 Détermination des courbes d'étalonnages :

En utilisant un spectrophotomètre UV-visible et en fixant la longueur d'onde pour la solution colorée, nous avons pu établir les droites d'étalonnage représentant la densité optique ( $A$ ) en fonction de la concentration ( $C$ ).

Les valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration  $C$  de RP pour chaque milieu (pH=4, pH=7, pH=10) sont représentées dans les tableaux (III.1 ; III.2 ; III.3) en annexe

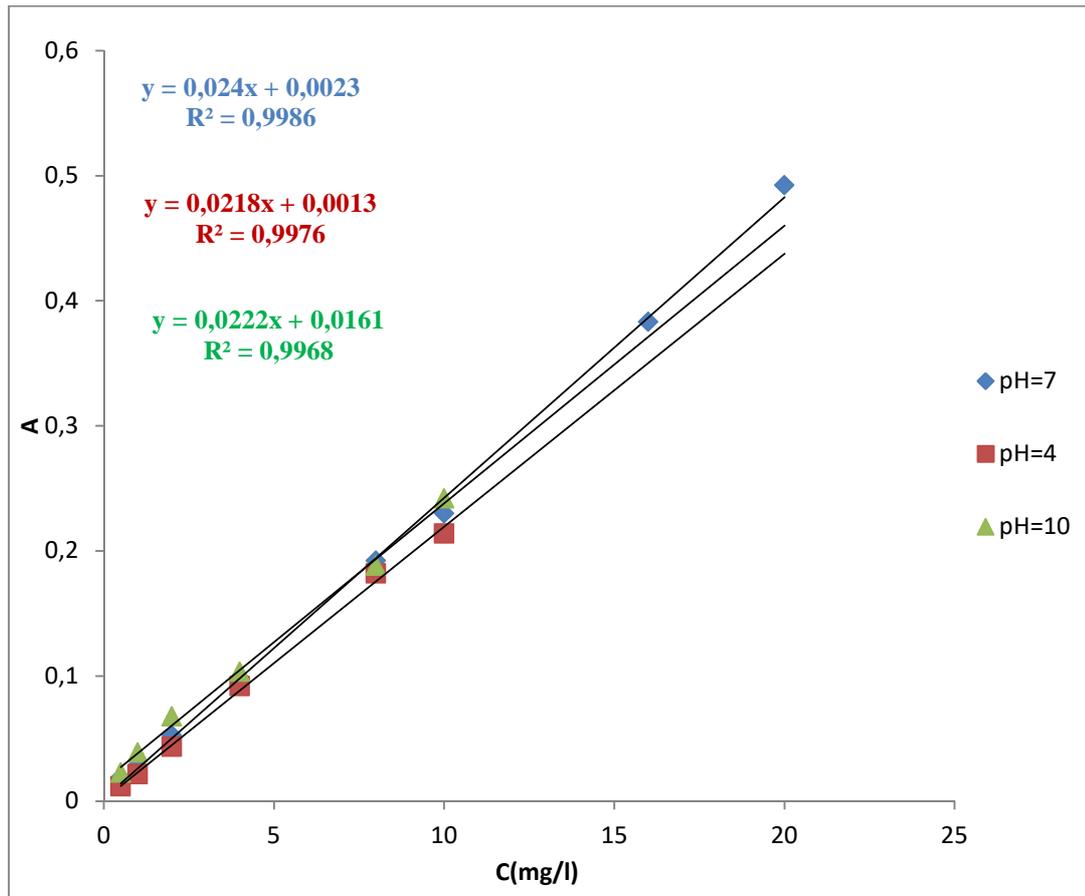


Figure II.1 : les courbes d'étalonnage de RP à différents pH (pH=7; pH=10; pH=4).

## II.5 Modélisation et optimisation par la méthode de Box Behnken

### ➤ Etude préliminaire

Avant l'optimisation, plusieurs expériences sont réalisées pour déterminer les meilleures conditions de l'élimination de notre colorant (PR) par adsorption sur une zéolite

#### II.5.1. Choix des facteurs d'étude

Le choix des facteurs d'étude lors de la réalisation d'un plan d'expérience s'avère l'un des points les plus importants. Dans notre étude, le choix de facteurs s'est porté sur les quatre paramètres nécessaires et affectant directement les caractéristiques de l'adsorbant, dont la concentration du Rouge Ponceau (X1), la masse de zéolithe (X2), le pH du milieu (X3) et la température (X4).

Le tableau II.3 suivant présente les facteurs choisis et le domaine d'étude dans lequel devrait être réalisée l'expérience :

**Tableau II.3** : Facteurs et domaine d'étude

	Facteurs	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
X1	Concentration du Colorant (mg/L)	5	15	25
X2	Masse de zéolithe (mg)	10	30	50
X3	pH	4	7	10
X4	T (°C)	20	40	60

### II.5.2 Principe de la modélisation par plan d'expérience

Ce plan est construit sur un cube où les points expérimentaux ne sont pas placés aux sommets du cube mais au milieu des arêtes. On ajoute ensuite des points au centre du domaine d'étude. Le plan de Box-Behnken pour quatre facteurs est illustré par la figure dans l'annexe.

Le nombre d'essais (n) requis (tableau II.4) pour construire la matrice de Box-Behnken pour quatre facteurs est défini selon l'équation suivante :

$$n = 3^{(k-p)} = 3^{(4-1)} = 27$$

où :

**K** : nombre de facteurs ;

**P** : niveau.

**Tableau II.4** : Matrice d'expérience du plan choisi.

N° d'essai	X1	X2	X3	X4
1	-1	-1	0	0
2	1	-1	0	0
3	-1	1	0	0
4	1	1	0	0
5	0	0	-1	-1
6	0	0	1	-1
7	0	0	-1	1
8	0	0	1	1
9	-1	0	0	-1
10	1	0	0	-1
11	-1	0	0	1
12	1	0	0	1
13	0	-1	-1	0
14	0	1	-1	0
15	0	-1	1	0
16	0	1	1	0
17	-1	0	-1	0
18	1	0	-1	0
19	-1	0	1	0
20	1	0	1	0
21	0	-1	0	-1
22	0	1	0	-1
23	0	-1	0	1
24	0	1	0	1
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0
27	0	0	0	0

La réponse choisie dans cette étude est le rendement d'adsorption qui est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\% \text{ Re} = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (\text{II.5})$$

Avec :

$C_0$  : La concentration initiale du colorant (mg/L) ;

$C_e$  : La concentration résiduelle (à l'équilibre) du colorant dans la solution (mg/L).

### II.5.3 Modèle mathématique postulé :

Le modèle mathématique postulé que l'on utilise, en général, avec le plan de Box-Behnken est un modèle du second degré avec des interactions d'ordre deux.

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2$$

Avec :

Y : la réponse ;

$X_1, X_2, X_3$  et  $X_4$  représentent les niveaux (+1, 0 ou -1) des essais pour les facteurs 1, 2, 3 et 4 respectivement ;

$b_1, b_2, b_3$  et  $b_4$  représentent les effets des facteurs 1, 2, 3 et 4 respectivement ;

$b_{12}, b_{13}, b_{23}$  et  $b_{34}$  représentent l'interaction entre les facteurs 1 et 2, 1 et 3, 2 et 3 et 3 et 4 respectivement ;

$b_{11}, b_{22}, b_{33}$  et  $b_{44}$  sont des coefficients quadratiques.

Ce modèle comporte 15 coefficients. Il faut donc au minimum 15 équations pour les estimer. Le plan classique de Box-Behnken pour quatre facteurs comporte 27 points expérimentaux donnant chacun une équation.

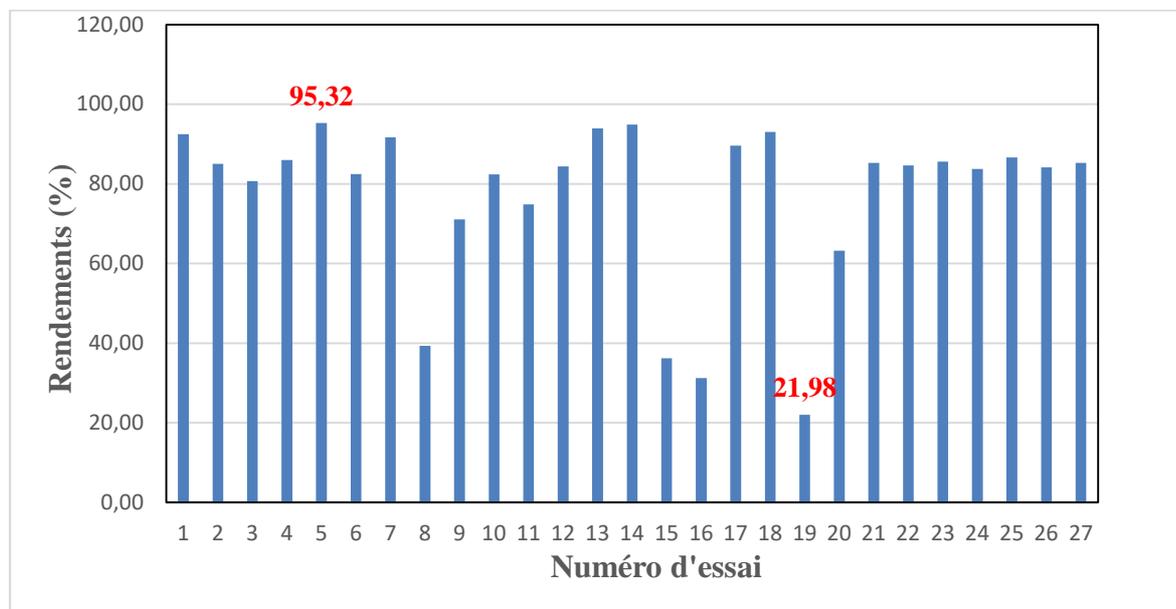
## Introduction

L'objectif de la première partie de ce chapitre, consiste à la modélisation des résultats des rendements d'élimination du colorant, le Rouge Ponceau, avec la méthodologie des plans d'expérience. La deuxième partie est consacrée à la modélisation de la cinétique, des isothermes et de la thermodynamique de l'adsorption du colorant sur la zéolite. Dans la troisième partie, on expose les résultats de la caractérisation approfondie de la zéolite brute, zéolithe activée et du colorant utilisé, faite par deux techniques, la diffraction de rayon X (DRX) et l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

### III.1 Optimisation des paramètres d'adsorption par plan d'expérience Box-Behnken

#### III.1.1 La matrice des essais

Le plan de Box-Behnken de 4 facteurs : la concentration du colorant  $RP=X_1$  ; la masse de l'adsorbant (fraction activée  $<125 \mu\text{m}$ )= $X_2$  ; le  $\text{pH}=X_3$  ; la température= $X_4$ , est composé de 27 essais à une seule réponse expérimentale (le rendement d'adsorption)= $Y$ , est représenté dans la matrice du tableau III.1, et par l'histogramme de la figure III.1.



**Figure III.1 :** Histogramme des rendements de l'adsorption du RP sur la fraction  $<125 \mu\text{m}$  de la zéolite par plan d'expérience.

**Tableau III.1** : plan de Box-Behnken à 4 facteurs et une réponse expérimentale de l'adsorption du colorant RP sur la fraction <125 µm de la zéolite activée.

N° d'essai	X1	X2	X3	X4	Y=R(%)
1	-1	-1	0	0	92,52
2	1	-1	0	0	85,02
3	-1	1	0	0	80,66
4	1	1	0	0	86,01
5	0	0	-1	-1	95,32
6	0	0	1	-1	82,48
7	0	0	-1	1	91,65
8	0	0	1	1	39,35
9	-1	0	0	-1	71,10
10	1	0	0	-1	82,40
11	-1	0	0	1	74,82
12	1	0	0	1	84,38
13	0	-1	-1	0	93,91
14	0	1	-1	0	94,89
15	0	-1	1	0	36,16
16	0	1	1	0	31,20
17	-1	0	-1	0	89,62
18	1	0	-1	0	93,01
19	-1	0	1	0	21,98
20	1	0	1	0	63,20
21	0	-1	0	-1	85,23
22	0	1	0	-1	84,59
23	0	-1	0	1	85,59
24	0	1	0	1	83,76
25	0	0	0	0	86,59
26	0	0	0	0	84,17
27	0	0	0	0	85,29

D'après les résultats des rendements présenté dans l'Histogramme (Figure III.1), on remarque que :

- Pour la concentration la plus basse (5mg/l) et le pH le plus élevé et basique (pH=10), on obtient les valeurs du rendement les plus faibles (entre 31 et 40%).
- Contrairement, pour le pH le plus faible et acide (pH=4), et la concentration moyenne (15mg/l), on obtient les meilleures rendements d'adsorption du colorant (de l'ordre de 91 à 95%) à la température ambiante ( $\approx 20^{\circ}\text{C}$ ).

### III.1.2 Résultats statistiques et interprétations

Au cours de cette étude nous avons utilisé le plan d'expériences de Box-Behnken pour mettre en œuvre la méthodologie des surfaces de réponses. Le calcul des coefficients de régression avec les données codées est fourni par le logiciel MINITAB (Tableau III.1). C'est un logiciel de traitement statistique, qui comprend un grand nombre de fonctionnalités. Il prend en charge les calculs d'analyse de la variance à un ou plusieurs facteurs, les comparaisons de résultats statistiques. L'analyse de la variance (Tableau III.2) est également fournie par ce logiciel.

**Tableau III.2 :** Coefficients de régression estimés pour la surface de réponse (Y%)

Terme	Coeff	Coef	Valeur de T	Valeur de p	FIV
Constante	85,35	6,54	13,05	0,000	
A	5,28	3,27	1,61	0,133	1,00
B	-1,44	3,27	-0,44	0,667	1,00
C	-23,67	3,27	-7,24	0,000	1,00
D	-3,46	3,27	-1,06	0,310	1,00
A*A	-3,29	4,91	-0,67	0,516	1,25
B*B	-1,43	4,91	-0,29	0,775	1,25
C*C	-14,78	4,91	-3,01	0,011	1,25
D*D	1,21	4,91	0,25	0,810	1,25
A*B	3,21	5,67	0,57	0,581	1,00
A*C	9,46	5,67	1,67	0,121	1,00
A*D	-0,43	5,67	-0,08	0,940	1,00
B*C	-1,49	5,67	-0,26	0,798	1,00
B*D	-0,30	5,67	-0,05	0,959	1,00
C*D	-9,86	5,67	-1,74	0,107	1,00
R <sup>2</sup> =85,97%      R <sup>2</sup> <sub>ajust</sub> =69,59%					

Les effets principaux, quadratiques et d'interaction, ainsi la p-valeur correspondantes au test de Fisher, sont regroupés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Analyse de la variance pour la réponse Y(%)

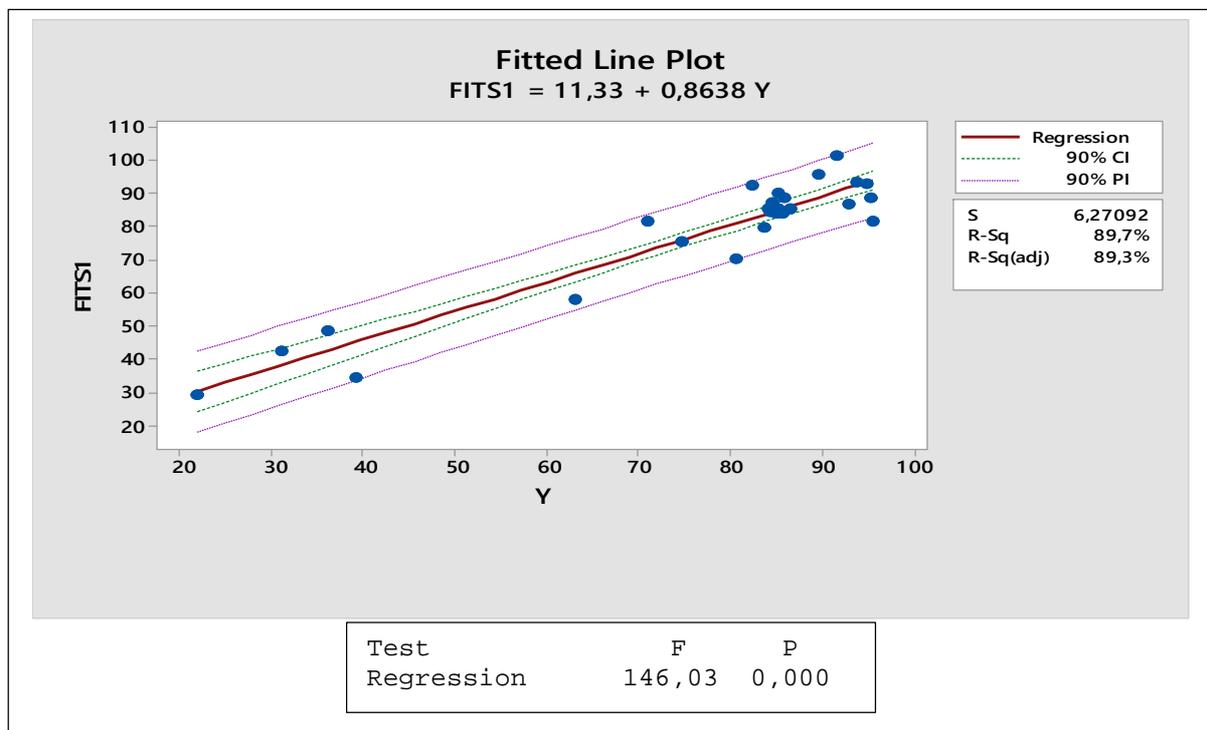
Source	DL	Som Car ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	14	9440,2	674,30	5,25	<u>0,003</u>
Linéaires	4	7225,9	1806,47	14,07	<u>0,000</u>
A	1	334,1	334,12	2,60	0,133
B	1	25,0	25,00	0,19	0,667
C	1	6722,8	6722,75	52,35	<u>0,000</u>
D	1	144,0	144,01	1,12	0,310
Carré	4	1416,0	354,00	2,76	<u>0,078</u>
A*A	1	57,6	57,63	0,45	0,516
B*B	1	11,0	10,98	0,09	0,775
C*C	1	1165,2	1165,19	9,07	<u>0,011</u>
D*D	1	7,8	7,77	0,06	0,810
Interaction à 2 facteurs	6	798,3	133,04	1,04	0,449
A*B	1	41,3	41,28	0,32	0,581
A*C	1	357,8	357,78	2,79	0,121
A*D	1	0,8	0,76	0,01	0,940
B*C	1	8,8	8,82	0,07	0,798
B*D	1	0,4	0,35	0,00	0,959
C*D	1	389,3	389,27	3,03	0,107
Erreur	12	1541,0	128,42		
Inadéquation de l'ajustement	10	1538,1	153,81	104,86	<u>0,009</u>
Erreur pure	2	2,9	1,47		
Total	26	10981,2			

Les valeurs de probabilité  $< 0,1$  au risque  $\alpha=0,1$  dans un intervalle de confiance de 90%, indiquent que le modèle est biaisé que les coefficients des termes de l'équation du modèle sont statistiquement significatifs et auront une influence sur les résultats de la réponse (Rendement de l'adsorption). D'après les valeurs de p, le facteur qui a une influence plus significatif est C=pH. Les

autres facteurs (concentration de RP, masse de la zéolite, la température) sont moins significatifs et ont des influences aléatoires qui ne permettent pas de prédire la réponse.

D’après l’ANOVA (tableau III.2), la valeur  $P=0,003$  indique que le modèle est adéquat ( $F=5.25$ ) et la linéarité est très significative ( $p=0,000$ ) avec une valeur de Fisher de 14.07. Les valeurs du coefficient de détermination  $R^2 = 85,97\%$  et celle de  $R^2$  ajusté= $69,59\%$  indiquent que le modèle n’est pas bien ajusté, car il n’existe pas une bonne corrélation entre les facteurs choisis et la réponse du modèle. Cela signifie, qu’il existe d’autres facteurs qu’on doit prendre en considération dans le plan d’expérience, ou bien on doit en éliminer certains des facteurs les moins significatifs, comme la température (D), ou bien enlever certains termes d’interactions quadratiques, qui présentent des valeurs de  $p > 0.1$ .

D’après la droite de prédiction (figure III.2) de la réponse, le test statistique ANOVA donne une valeur de p-value = $0,000$  avec un test de Fisher très élevé de l’ordre de 146,03. Le modèle est donc biaisé et la distribution des valeurs expérimentales est homogène.



**Figure III.2 :** Les valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales de la réponse Y (rendement d’adsorption) par ANOVA.

La signification des coefficients est vérifiée par sa p-value P, un coefficient est dit significatif s'il a une valeur  $p < 0,1$  (ou  $<0,05$  pour 95%); sinon le coefficient ne contribue pas au changement de la réponse étudiée et sera retiré de l'équation de régression.

Les coefficients avec des signes positifs contribuent à l'augmentation de la réponse étudiée et les coefficients avec des signes négatifs la réduisent. La qualité du modèle est évaluée par le coefficient de détermination et par l'analyse des variances qui permet de vérifier si le modèle postulé est significatif et adéquat [57].

### III.1.3 Equation du modèle mathématique

L'équation de régression polynomiale pour le modèle primaire (avant d'exclure les termes non significatifs), s'écrit comme suit:

#### Equation de régression en unités non codées

$$Y = 85,35 + 5,28A - 1,44B - 23,67C - 3,46D - 3,29A*A - 1,43B*B - 14,78C*C + 1,21D*D + 3,21A*B + 9,46A*C - 0,43A*D - 1,49B*C - 0,30B*D - 9,86C*D$$

Où, A=X1, B=X2, C=X3, D=X4.

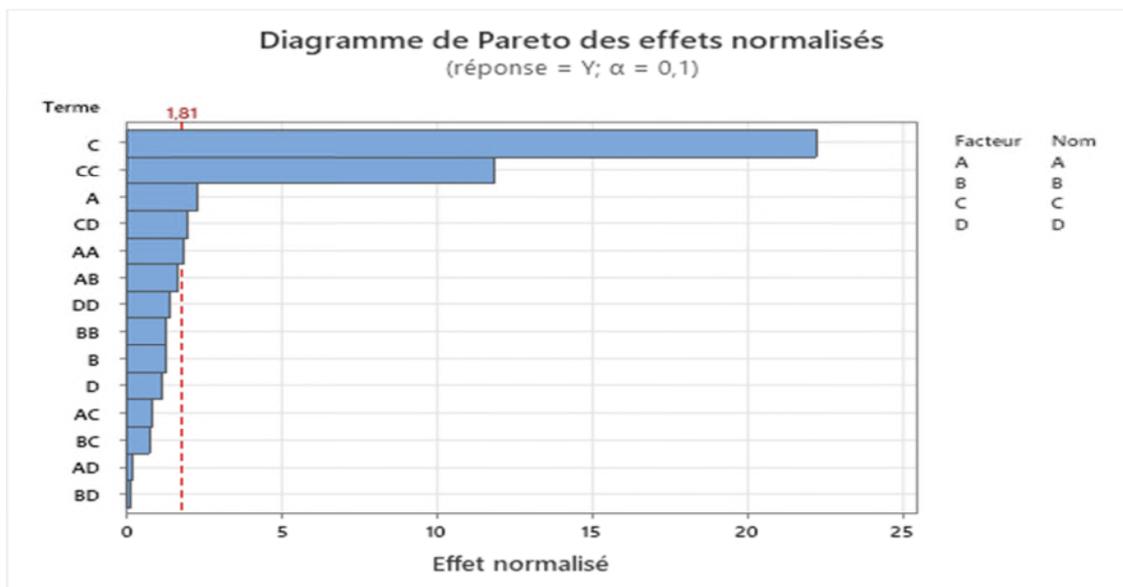


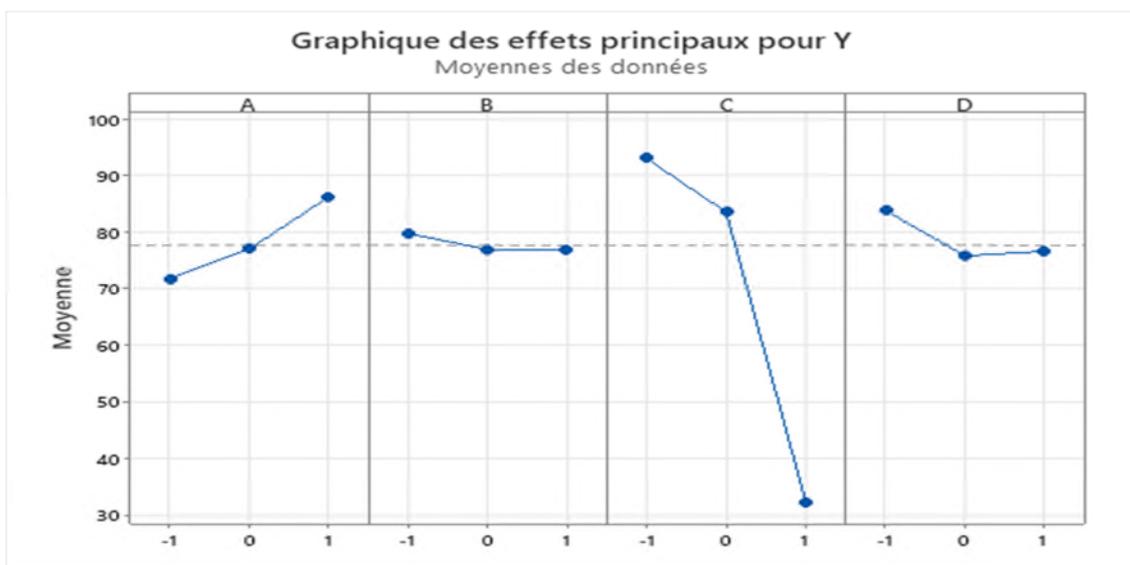
Figure III.3: Diagramme de Pareto des effets normalisés.

D'après le diagramme de Pareto (figure III.3), on peut distinguer les termes du modèle qui influencent le plus, soit positivement ou négativement la réponse (Y) et donc permet de savoir quels

sont les paramètres et les termes les plus importants de l'équation du modèle. Parmi tous les facteurs étudiés et au niveau de confiance choisi ( $\alpha = 0,1$ ), le pH (C) apparaît comme un facteur très influent, suivi du terme quadratique  $C^2$ , de la concentration du colorant (A), etc... selon l'ordre décroissant des valeurs des coefficients des différents termes de l'équation. Les facteurs et les termes qui sont moins significatifs et influencent peu la réponse Y (rendement) sont les deux termes d'interaction A\*D (concentration \* masse de l'adsorbant) et B\*D (masse de l'adsorbant \* température).

### III.1.4 Diagramme des effets principaux

Le diagramme des effets principaux (Figure III.4) nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur la réponse Y.



**Figure III.4:** Diagramme des effets principaux.

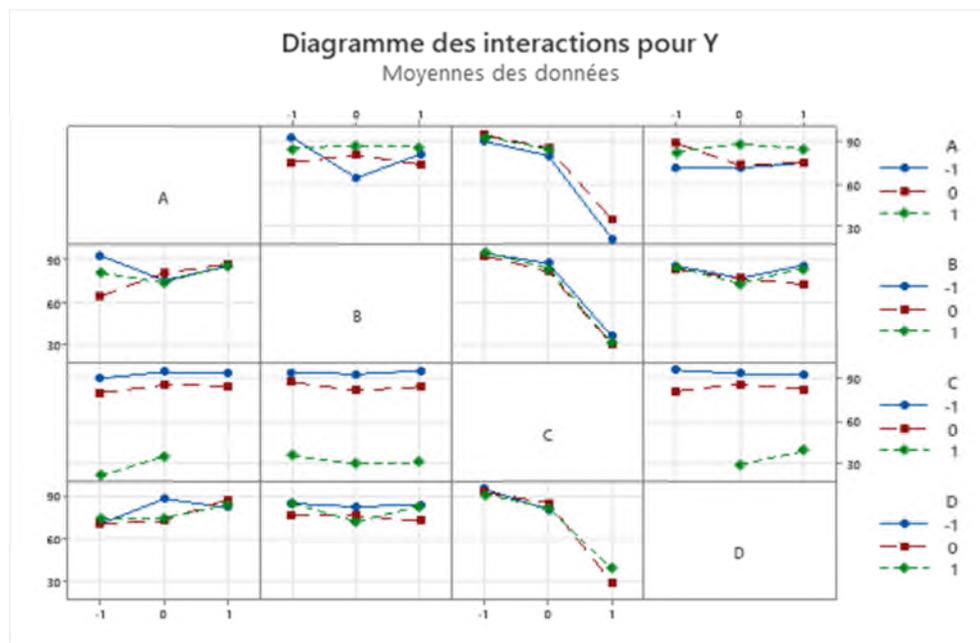
D'après la figure (III.4) on remarque que :

- Le rendement d'adsorption augmente avec la concentration de RP. Il est optimal à la concentration maximale du colorant.
- La masse d'adsorbant influence moins la réponse, elle fait diminuer légèrement le taux d'adsorption et de 0 à 1 il reste presque constant.
- On remarque que le pH influence nettement la réponse et fait décroître les valeurs du taux d'élimination du RP entre -1 et 1 (pH=4 à 10). Le taux d'élimination du Rouge Ponceau est optimal à pH=4 (acide), puis atteint la valeur minimale à pH=10

- L'augmentation de la température fait décroître légèrement les rendements d'élimination entre -1 et 0 (de 20°C et 40°C). On constate qu'à température ambiante le taux d'élimination atteint sa valeur optimale. Les valeurs subissent un léger accroissement entre 0 et 1 (de 40°C à 60°C).

**III.1.5 Diagramme des effets d'interactions des facteurs sur le taux d'élimination de RP**

Les diagrammes des interactions (Figure III.5) sont généralement utilisés pour visualiser les interactions, dans laquelle l'effet d'un facteur dépend du niveau d'un autre facteur. Le diagramme suivant montre que les droites parallèles indiquent l'absence d'interactions. Plus la différence de pente est grande entre les lignes, plus le degré d'interaction est élevé.

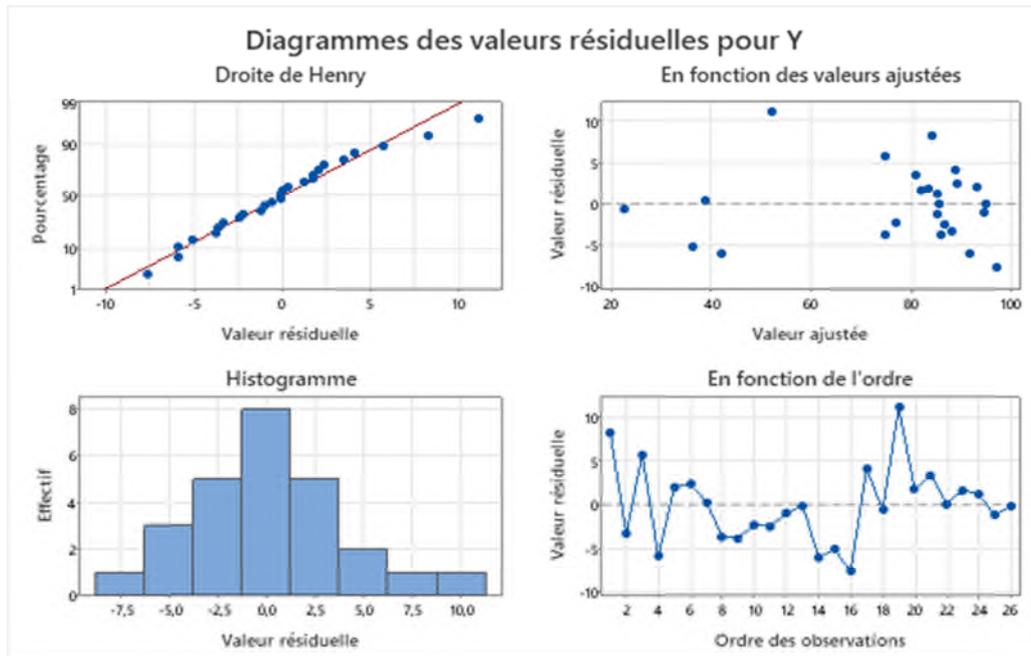


**Figure III.5 :** Diagramme des effets d'interactions des facteurs sur le taux d'élimination de RP.

**III.1.6 Validation du modèle**

**III.1.6.1 Test de la normalité du plan de Box-Behnken**

De nombreux graphiques fournis par le MINITAB permettent de vérifier les hypothèses statistiques et à valider les résultats obtenus. Les tests de normalité permettent de vérifier si des données réelles suivent une loi normale ou non. Pour compléter l'analyse statistique du modèle on peut étudier l'analyse des valeurs résiduelles.

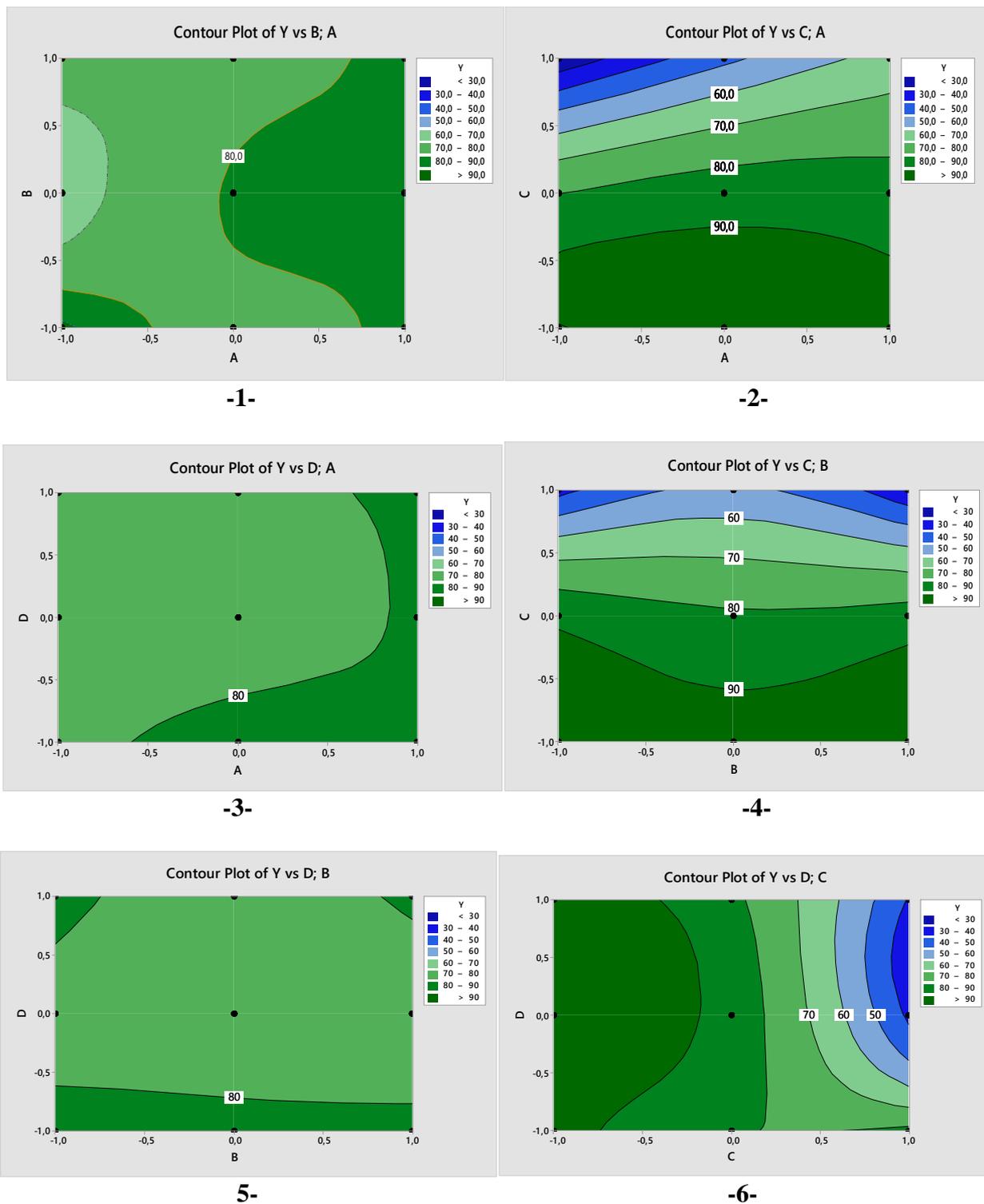


**Figure III.6 :** Diagrammes des valeurs résiduelles pour les réponses Y.

La Figure (III.6) montre le tracé résiduel résultant du modèle, y compris la probabilité normale, le résidu par rapport à la valeur ajustée, l'histogramme résiduel et le tracé résiduel par rapport à l'ordre des observations respectivement. On peut voir dans la Droite de Henry des valeurs résiduelles que les points apparaissent assez bien alignés (la distribution normale). De plus, le tracé des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées montre que les valeurs résiduelles normalisées  $> -10$  et  $< 10$  sont généralement considérées comme importantes. On remarque que les valeurs résiduelles sont éparpillées autour du zéro. Les valeurs résiduelles ne présentent pas des schémas particuliers ou des points situés à l'écart des autres points. Le diagramme de la dispersion des résidus en fonction de l'ordre d'observation, montre que le modèle est bien validé ; cette validité du modèle revient à la l'homogénéité de la distribution des points sur le domain.

### III.1.7 Les graphiques de contours de la surface-réponse pour l'adsorption du Rouge Ponceau

Sur la figure III.7, nous avons représenté la surface-réponse et les domaines de répartition des valeurs expérimentales du rendement d'adsorption du RP sur la zéolite, sous l'influence de deux facteurs à la fois.



**Figure III.7 :** Graphique de contour de taux d'élimination du Rouge Ponceau par adsorption sur la zéolite activée : 1) La concentration de RP et la masse de zéolite ; 2) la concentration de RP et le pH ;3) la concentration de RP et la température ; 4) la masse de zéolite et le pH ;5) la masse de zéolite et la température; 6) le pH et la température.

D'après l'allure des surface-réponse, on peut conclure ainsi :

- (1) Si la concentration du colorant (A) est minimale, les meilleurs rendements sont obtenus pour les masses de l'adsorbant (B) les plus faibles. Par contre si la concentration de RP est moyenne ou maximale, les valeurs de la réponse ne dépendent pas de la masse de la zéolite.
- (2) quelque soit la valeur de la concentration de RP (A), les meilleurs rendements sont obtenus pour les plus faibles valeurs du (pH).
- (3) Pour un domaine de température (D) compris entre 20°C et 40°C, les meilleures rendements sont obtenus pour les concentrations de RP (A) qui s'étend pratiquement sur tout le domaine, sauf pour les concentrations les plus faibles. Si la température augmente entre la moyenne (40°C) et la valeur maximale (60°C), il faut augmenter aussi les concentrations du colorant vers les valeurs maximales du domaine de variation, pour obtenir les rendements optimaux.
- (4) Quelque soit la masse de l'adsorbant (B) dans le domaine de variation, il faut diminuer le pH (C) entre 4 et 7, pour atteindre les valeurs optimales des rendements d'élimination.
- (5) Pour des températures minimales (D), les valeurs des rendements sont élevées quelque soit la masse de l'adsorbant (B). Mais, si on augmente la température à la valeur maximale les rendements sont maximales seulement pour les masses qui tendent vers les valeurs limites du domaine (10mg et 50mg).
- (6) Les valeurs maximales des rendements sont réalisées pour les pH (C) inférieures à 7 et qui tendent vers le pH minimal (4), quelque soit la valeur de la température (D) dans le domaine de variation.

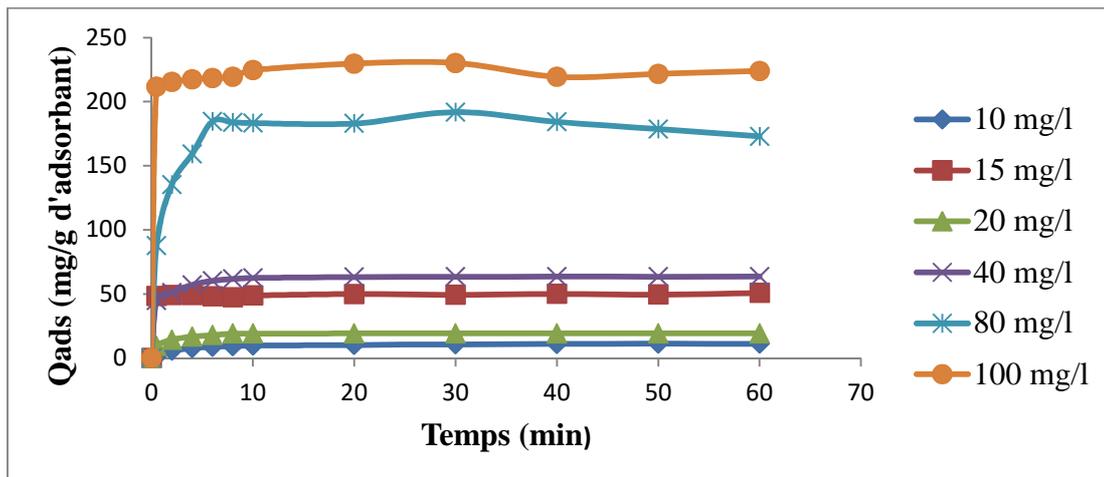
### III.2 Etude de l'influence des paramètres sur la cinétique de l'adsorption du colorant RP

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption du Rouge Ponceau sur la zéolite activée, nous avons varié successivement la concentration initiale du colorant, le temps de contact et la température.

Le choix des paramètres et de leurs valeurs est déduit des résultats du précédent plan d'expérience.

#### III.2.1 L'effet de la concentration de l'adsorbant

Les essais d'adsorption du RP sur la zéolite ont été réalisés à pH=7, pour des concentrations 10mg/l, 15mg/l, 20mg/l, 40mg/l, 80mg/l, 100mg/l, avec une masse d'adsorbant fixée à 50mg et à la température ambiante (T= 20°C).



**Figure III.8:** Evolution de la quantité de colorant adsorbée par la zéolite en fonction de concentration initiale de RP à pH=7 ;  $m_z=50\text{mg}$  ;  $T=20^\circ\text{C}$ .

Les résultats présentés sur la figure (III.8) montrent qu'au fur et à mesure que la concentration initiale en RP augmente, la quantité adsorbée de colorant augmente aussi. Cet accroissement peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en RP entre la solution et la surface de la zéolite.

En effet, la cinétique de fixation de RP sur l'adsorbant est très rapide, elle est augmentée instantanément dès les premières minutes pour atteindre l'équilibre à environ 6 minutes seulement.

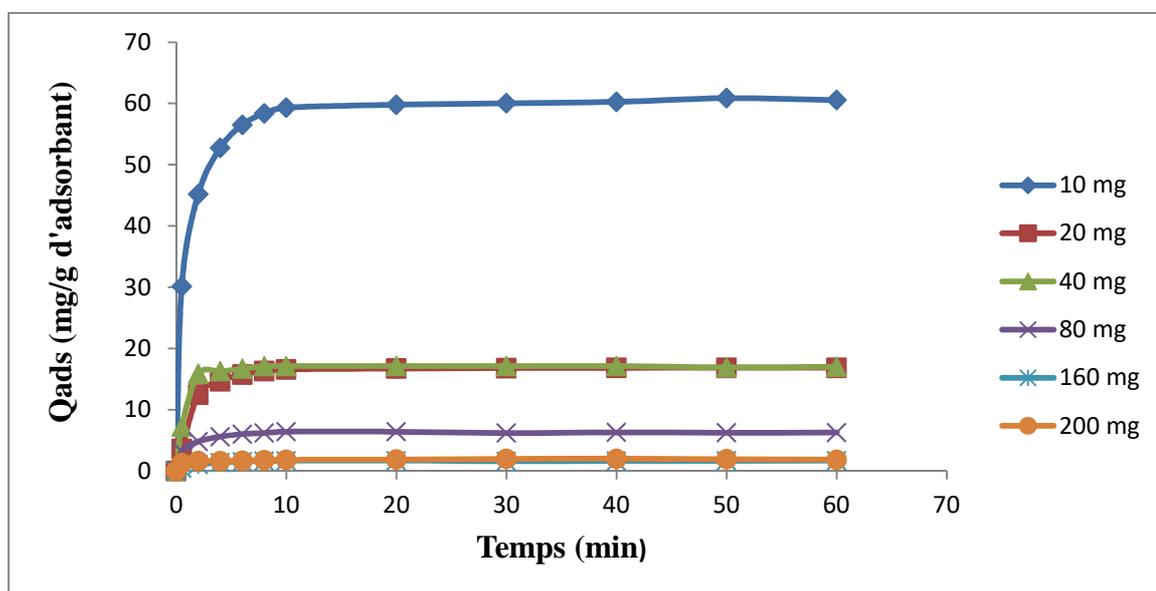
Après ce temps et jusqu'à 60 minutes nous constatons que les courbes de rétention de RP sur l'adsorbant peuvent se diviser en deux parties ; une partie correspondante à une phase très courte où la fixation est très rapide, et une phase longue où le taux d'adsorption est relativement faible ; cette dernière est bien représentée par un palier.

La fixation rapide s'explique par la grande affinité de la zéolite vis-à-vis de la rétention du colorant, par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores et par le nombre important de sites libres existant au sein de l'adsorbant. Dans la deuxième phase du mécanisme de l'adsorption, un équilibre est atteint lorsque tous les sites deviennent occupés.

### III.2.2 L'effet de la masse de l'adsorbant

L'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée, a été étudiée par la mise en contact des solutions de colorant (RP) à une concentration initiale de 15mg/l, avec des masses

variables d'adsorbant : 10mg, 20mg, 40mg, 80mg, 160mg, 200mg. Les valeurs fixées sont  $\text{pH}=7$  et  $T=20^{\circ}\text{C}$ . Les résultats de cette analyse sont représentés sur la figure (III.9).



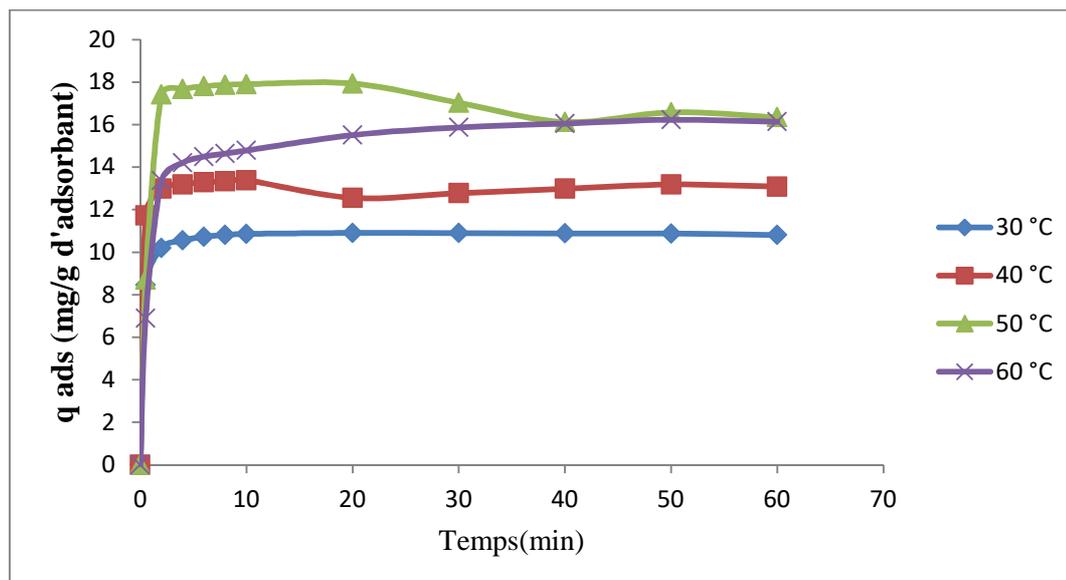
**Figure III.9 :** Evolution de la quantité adsorbée de RP en fonction de la masse de la zéolite à  $\text{pH}=7$ ,  $[\text{RP}]=15\text{mg/l}$ ,  $T=20^{\circ}\text{C}$ .

L'analyse de ces résultats montre que l'augmentation de la masse de l'adsorbant provoque une diminution de la capacité d'adsorption. Mais ce qui ne veut pas dire que l'adsorption diminue, car l'augmentation de la masse d'adsorbant entraîne une diminution du taux de recouvrement l'augmentation de sites d'adsorption qui restent inoccupés.

### III.2.3 L'effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de l'adsorption du colorant par la zéolite activée, a été réalisée dans l'intervalle de température allant de  $30$  à  $60^{\circ}\text{C}$ , avec un pas de  $10^{\circ}\text{C}$  en fixant les autres paramètres : la concentration initiale ( $15\text{mg/l}$ ) et la masse de l'adsorbant ( $40\text{mg}$ ).

Sur la figure (III.10), nous avons représenté la quantité adsorbée de colorant en fonction de la température :



**Figure III.10 :** Evolution de la quantité équivalente en fonction de la température à  $[RP]=15\text{mg/l}$ ,  $\text{pH}=7$ ,  $m_z=40\text{mg}$ .

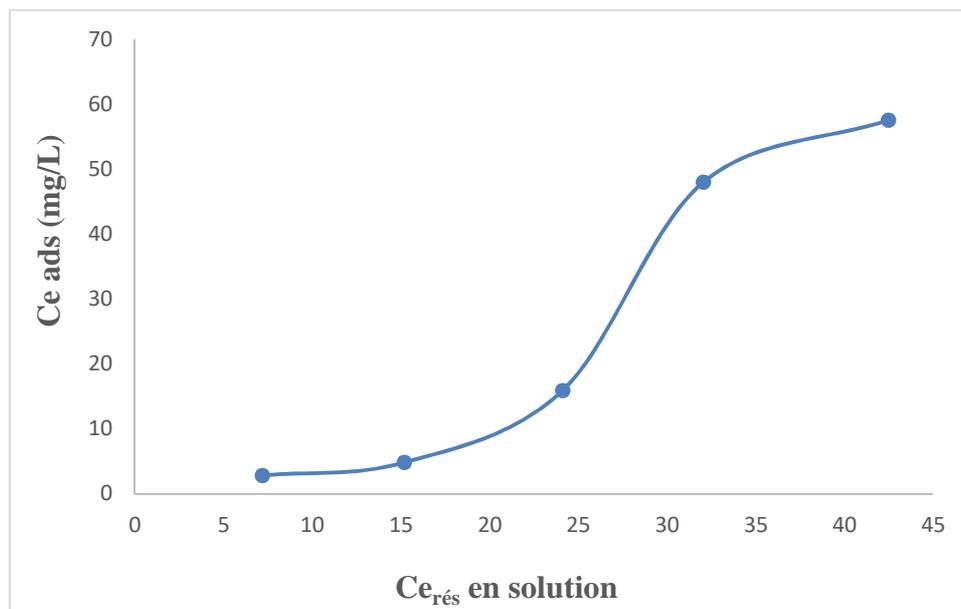
Ces résultats montrent que la quantité de colorant fixée sur la zéolite augmente avec la température. Cela indique que l'adsorption est favorisée par un apport en énergie. L'augmentation de la température fait croître les constantes d'équilibres chimiques qui favorisent l'adsorption du colorant.

### III.3 Isothermes d'adsorption du Rouge Ponceau

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption. Elles sont décrites par la représentation graphique de  $C_{e_{ads}}$  en fonction de la concentration à l'équilibre en solution.

#### III.3.1 Type d'isotherme

Nous avons fixé les deux paramètres suivants :  $\text{pH} = 7$  et  $T = T_{amb}$  ( $20^\circ\text{C}$ ), dans le but de suivre la variation  $C_{e_{ads}} = f(C_{e_{résid}})$ . La figure III.11 représente le profil de cette variation.



**Figure III.11** : isotherme de l'adsorption du RP sur la zéolite activée.

L'isotherme d'adsorption obtenue (figure III.11) est comparée aux modèles des isothermes d'adsorption de la classification de Gilles. Il tend vers le modèle de type  $S_2$  indiquant ainsi une vitesse d'adsorption lente pour les faibles concentrations en solution. Puis s'accélère aux concentrations les plus élevées, et atteindre un équilibre de saturation au bout d'un certain temps.

Le modèle  $S_2$  de Gilles montre que l'adsorption est plus favorisée aux fortes concentrations et tend vers équilibre lorsque tous les sites sont occupés.

### III.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, pour cette partie, nous nous sommes intéressés seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ce sont les plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenus par la représentation graphique de  $q_e = f(C_e)$ .

#### III.3.2.1 Comparaison des modèles d'isotherme de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption de RP sur la zéolite :

Les courbes des modèles proposés sont portées sur les figures (III.12), (III.13) et les paramètres de chaque modèle sont déterminés à partir des valeurs des pentes et des intersections des droites des modèles linéarisés. Les résultats des calculs des paramètres sont rassemblés dans le tableau III.4.

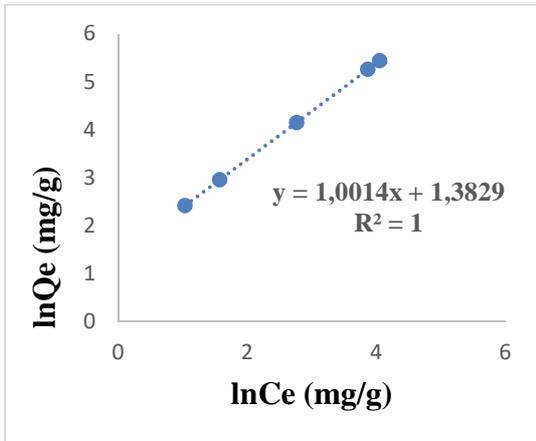


Figure III.12: Modèle d'isotherme de Freundlich linéarisé.

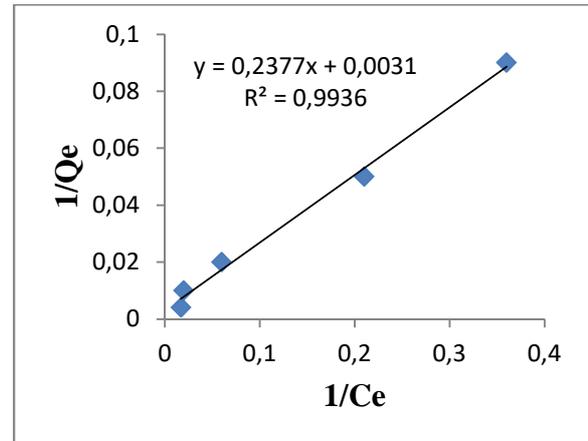


Figure III.13 : Modèle d'isotherme de Langmuir linéarisé.

Tableau III.4 : Constantes de Freundlich et de Langmuir obtenues pour l'adsorption de RP sur la zéolite.

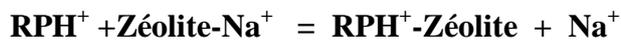
Modèle	Langmuir				Freundlich		
Equation du modèle	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m * K_L} * \frac{1}{C_e}$				$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n * \ln C_e$		
Paramètres	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (l/g)	R <sub>L</sub> (l/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (l/mg)	N
Valeurs	0,9936	322,5806	0,01304	0,8364	1	3,9864	0,9986

Sur les figures (III.12 et III.13) sont présentés les droites de régression linéaire de Langmuir et Freundlich du système RP-zéolite étudié en utilisant qe et Ce déterminés expérimentalement.

La modélisation des isothermes d'adsorption de ce système par les deux formes de régression linéaire de Langmuir et de Freundlich a conduit à des coefficients de régression  $R^2 \geq 0.99$ .

La valeur de  $R_L=0,8364$  est comprise entre 1et0, cela signifie que le modèle de Langmuir est favorable.

La valeur de  $n=0.9986$  montre que le modèle de Freundlich est aussi favorable. Ce qui montre que l'adsorption pourrait se faire en plusieurs couches superposées, et dépend de l'excès de charge à la surface, due à la fixation des cations de  $\text{Na}^+$  par la zéolite activée, qui favorisent l'échange ionique avec les groupements azoïques de  $\text{RPH}^+$  protonés.



Dans ce cas la surface peut être hétérogène, pour le modèle de Freundlich.

Il se peut que la zéolite activée puisse présenter deux types de sites, l'un favorable au modèle de Langmuir et l'autre favorable au modèle de Freundlich.

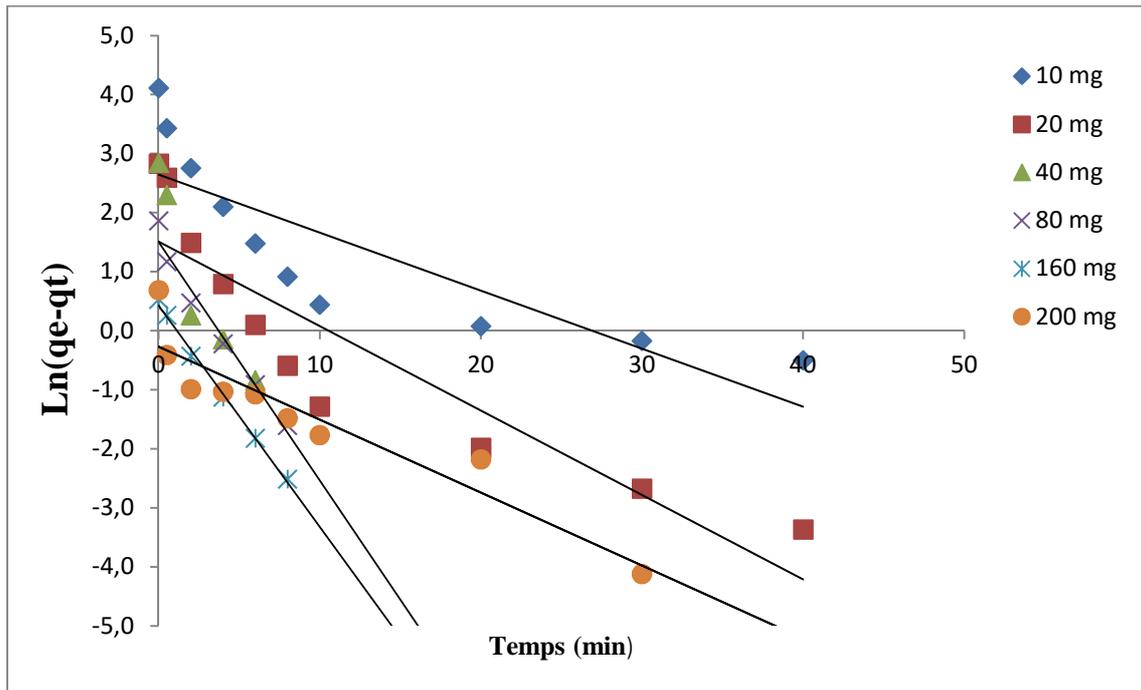
### III.3.3 Modélisation de la cinétique

La modélisation de la cinétique a pour objectif principal de trouver le modèle du mécanisme qui décrit le mieux le processus d'adsorption du colorant. Pour cela, nous avons appliqué les modèles suivants :

- Le modèle de pseudo-premier ordre ;
- Le modèle de pseudo-second ordre ;
- Le modèle de diffusion intra-particulaire.

#### III.3.3.1 Pseudo-premier ordre :

A partir de la forme linéaire de l'équation décrivant la cinétique de pseudo 1<sup>er</sup> ordre, on trace la courbe  $\text{Ln} (Q_e - Q_t) = f(t)$  pour déterminer les différents paramètres de ce modèle cinétique représenté par l'ensemble des courbes de la figure III.14, en faisant varier la masse de l'adsorbant.

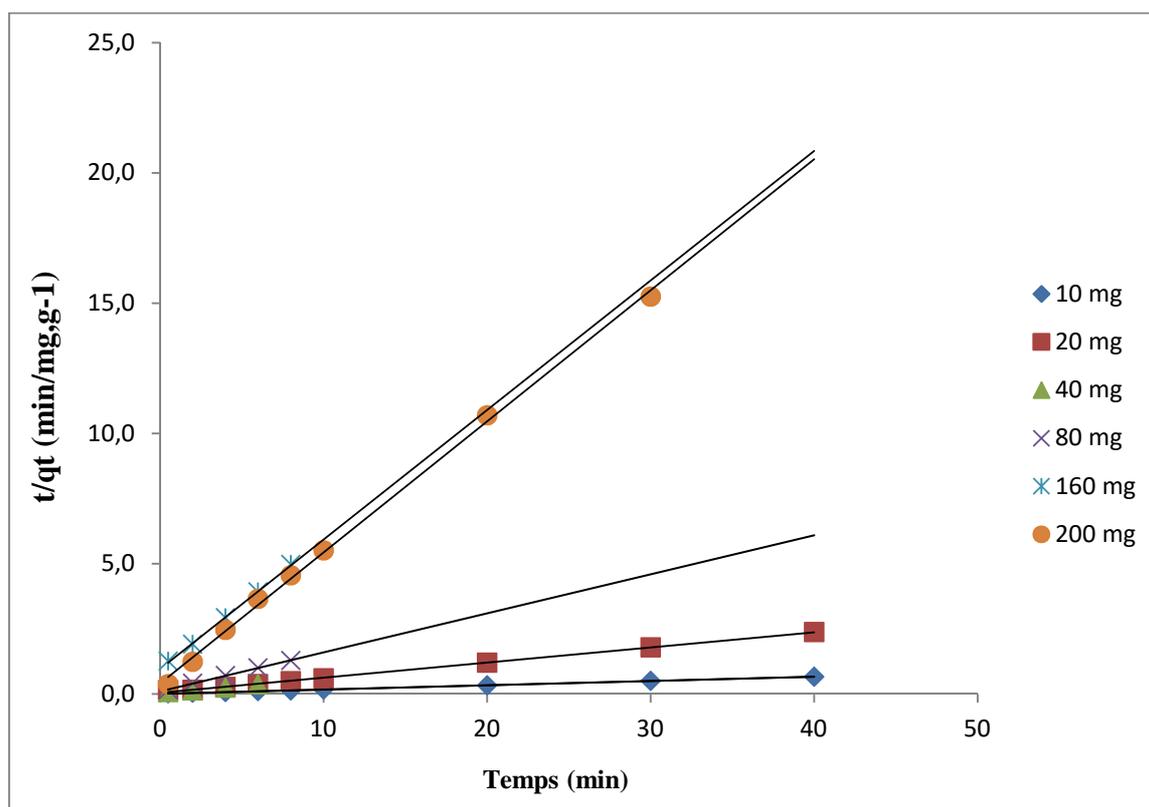


**Figure III.14 :** Courbes de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo 1<sup>er</sup> ordre.

D'après l'allure de l'ensemble des courbes, on remarque que le modèle cinétique n'est pas linéarisé, d'où la cinétique ne répond pas au modèle de pseudo 1<sup>e</sup> ordre.

### III.3.3.2 Pseudo-second ordre :

Les paramètres de la cinétique d'adsorption du pseudo second ordre sont déterminés à partir de la représentation linéaire de  $t/qt = f(t)$  de la figure III.15.



**Figure III.15 :** Courbes de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo 2<sup>ème</sup> ordre.

L'examen de l'ensemble des courbes linéarisées, montre qu'on obtient des droites pour toutes les masses de l'adsorbant. D'où le modèle de la cinétique d'adsorption du colorant RP sur la zéolite est du type pseudo second ordre.

Les valeurs des constantes cinétiques des deux modèles sont regroupées dans le tableau III.5.

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

D'après les résultats obtenus et indiqués sur le Tableau (III.5), nous remarquons que le modèle qui présente des facteurs de corrélation les plus élevés sont ceux du modèle de pseudo second ordre car ils sont très proches de 1. De même les valeurs de la capacité d'adsorption calculées ( $q_{e,cal}$ ) à partir du modèle du pseudo second ordre sont voisines des valeurs expérimentales ( $q_{e,exp}$ ).

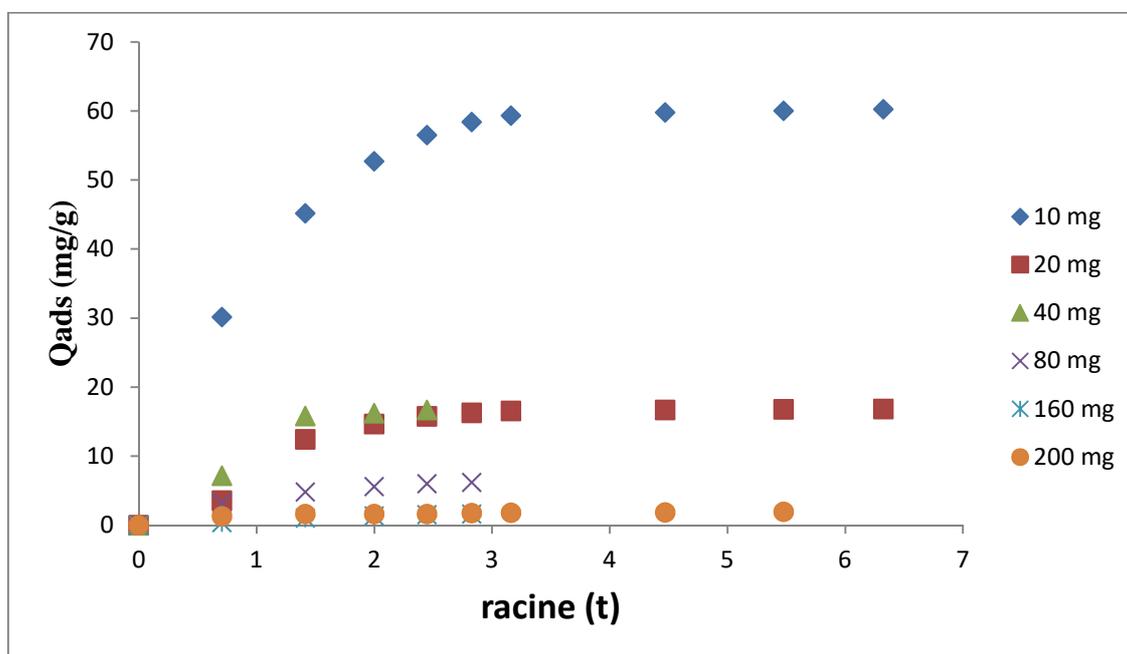
Le mécanisme cinétique d'adsorption de RP obéit au modèle de pseudo second ordre, parceque l'adsorption est une réaction d'échange ionique qui dépend des concentrations des deux espèces, le colorant en solution et les cations  $Na^+$  de la zéolite.

**Tableau III.5** : les valeurs des paramètres de la cinétique de pseudo-1<sup>er</sup> ordre et pseudo-2<sup>ème</sup> ordre.

		Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
M (mg)	q <sub>e</sub> (exp)	Q <sub>e</sub> (cal)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> (cal)	K <sub>2</sub> (g/mg.min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	60,86	14,0482	0,0982	0,7064	60,9756	0,03202	0,9999
20	16,85	4,5254	0,1431	0,8225	17,2712	0,06884	0,9989
40	17,11	10,7887	0,5994	0,8762	18,5874	0,08960	0,9938
80	6,4	4,4961	0,4038	0,9737	6,6756	0,2217	0,9989
160	1,69	1,5336	0,3749	0,9959	2,0121	0,2579	0,9994
200	1,98	0,7623	0,1236	0,8792	1,9885	0,6232	0,9984

### III.3.3.3 Modèle de diffusion intra-particulaire :

Le modèle de diffusion intra-particulaire est réalisé par le tracé de la courbe  $qt = t^{1/2}$  et représenté par les courbes de la figure III.16.

**Figure III.16** : Courbes du modèle intra-particulaire linéarisé de l'adsorption de RP sur la zéolite.

D'après la Figure (III.16), on remarque qu'il y a deux parties distinctes. La première partie de la courbe et qui est la première étape représente la diffusion des molécules dans le solide.

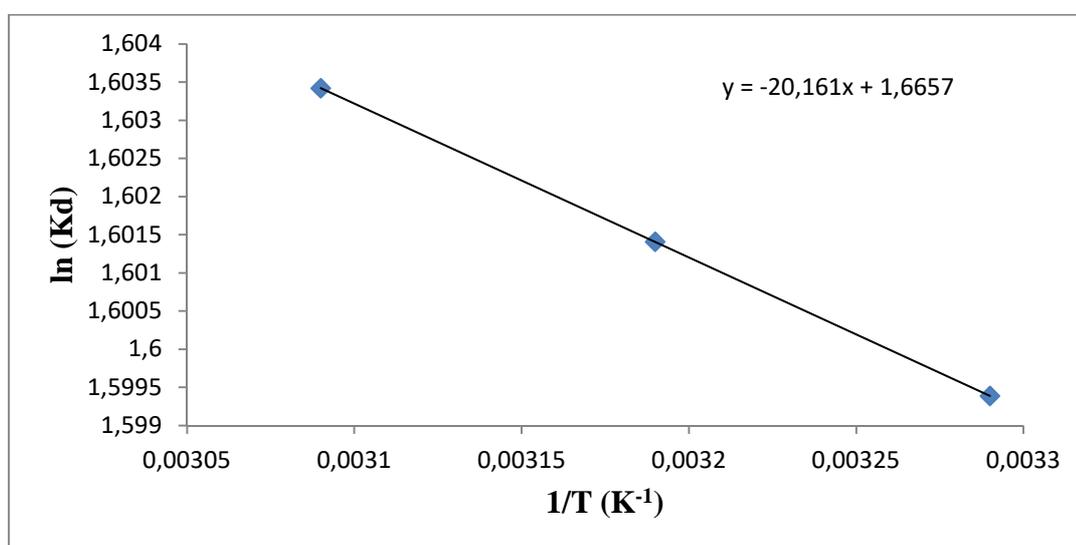
Généralement, c'est l'étape la plus longue. La deuxième étape représente l'équilibre d'adsorption où a lieu la réaction. Si la diffusion intra particulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante devrait passer par l'origine. Ce n'est pas le cas que nous observons sur les profils de la Figure III.16. D'où, on peut dire que la diffusion intra particulaire n'est pas le seul mécanisme déterminant de l'adsorption du colorant, il peut se produire en même temps ou à la suite des autres mécanismes de diffusion. L'intersection de la droite correspondant à la diffusion intra particulaire est proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite.

Le mécanisme d'adsorption n'est pas limité par la diffusion dans les pores. Cela signifie qu'elle peut être très rapide par rapport à l'adsorption par échange ionique à la surface de la zéolite.

#### III.4 Etude thermodynamique :

Le but de cette étude est de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que les variations de l'entropie ( $\Delta S$ ), de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ).

Cette variation est représentée par le tracé  $\ln K_d = f(1/T)$  de la figure III.17.



**Figure III.17 :** Tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ .

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont regroupées dans le tableau III.6 suivant :

**Tableau III.6** : valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RP sur la zéolite

T (K)	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol.K)	$\Delta H$ (KJ/mol)
303,15	-4,03059	13,859*10 <sup>-3</sup>	167,62*10 <sup>-3</sup>
313,15	-4,16908		
323,15	-4,30757		

La valeur positive de  $\Delta H$  montre que l'adsorption du colorant sur l'adsorbant est endothermique.  $\Delta G$  est négatif cela signifie que l'adsorption du colorant sur la zéolite est spontanée.

La valeur positive de  $\Delta S$ , montre que le désordre augmente avec la température au cours de l'adsorption.

L'élévation de la température favorise l'adsorption, parce qu'elle est de type endothermique, et  $\Delta H$  est positive.

### III.5 Caractérisation de la zéolite brute et activée

Les deux matériaux (la fraction < 125  $\mu\text{m}$  de la zéolite brute et activée) sont caractérisés afin d'identifier leurs structures minéralogiques et chimiques. Cette identification nécessite l'utilisation de plusieurs techniques à savoir : la diffraction de rayon X (DRX) et la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier IRTF.

#### III.5.1 Analyse minéralogique par (DRX) :

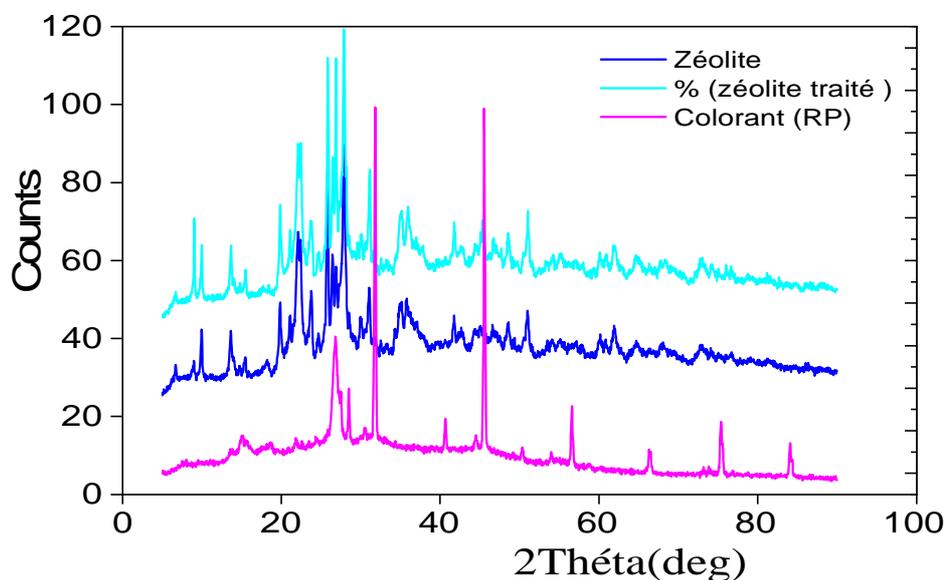
L'analyse par diffraction de rayon X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques, qui constituent les poudres minérales étudiées. Les résultats obtenus sont représentés par les diffractogramme X illustrés dans la figure III. 18.

D'après les résultats obtenus, on constate que les deux matériaux de zéolithes brute et traité présente des structures cristallines similaires, sauf que la structure de la zéolite-Na (activée) est mieux cristallisée, en raison de ses raies de diffraction qui sont plus intenses et plus fins. Par ailleurs, le diffractogramme X de la zéolite activée est très proche de celui relevé dans la littérature et qui est représenté par la figure III.19, correspondant à la mordénite-Na. D'où, on déduit que la zéolite brute que nous avons utilisée dans notre mémoire est principalement riche en mordénite, qui est une zéolite

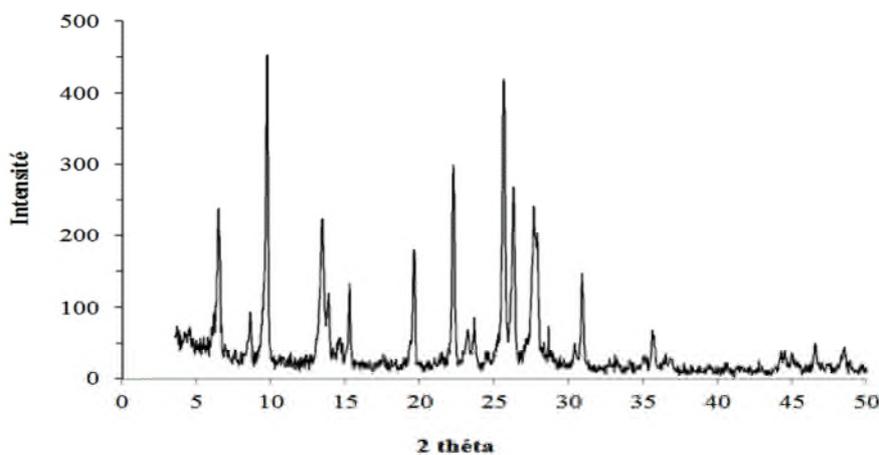
qui cristallise dans le système orthorhombique avec des paramètres cristallins a, b, c proches respectivement de 18,1, 20,5 et 7,5 Å. [43]

Par comparaison des deux Diffractogramme X, on constate qu'après l'activation de la zéolite, il y'a une augmentation de l'intensité, ce qui confirme la bonne activation.

Le diffractogramme X du colorant présente aussi une structure très cristalline avec des pics très intenses et plus fins qui caractérise la maille cristalline de cette substance.



**Figure III.18:** Diffractogramme X de la zéolite brute, zéolite activée et du colorant RP



**Figure III.19 :** Diffractogramme X de la mordénite activée par NaCl. [43]

III.5.2 Analyse par IRTF

L'analyse par spectroscopie IR révèle de différentes bandes de vibration, de déformation et d'élongation dans les poudres des échantillons de zéolite brute, activée et du colorant. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.20 suivante :

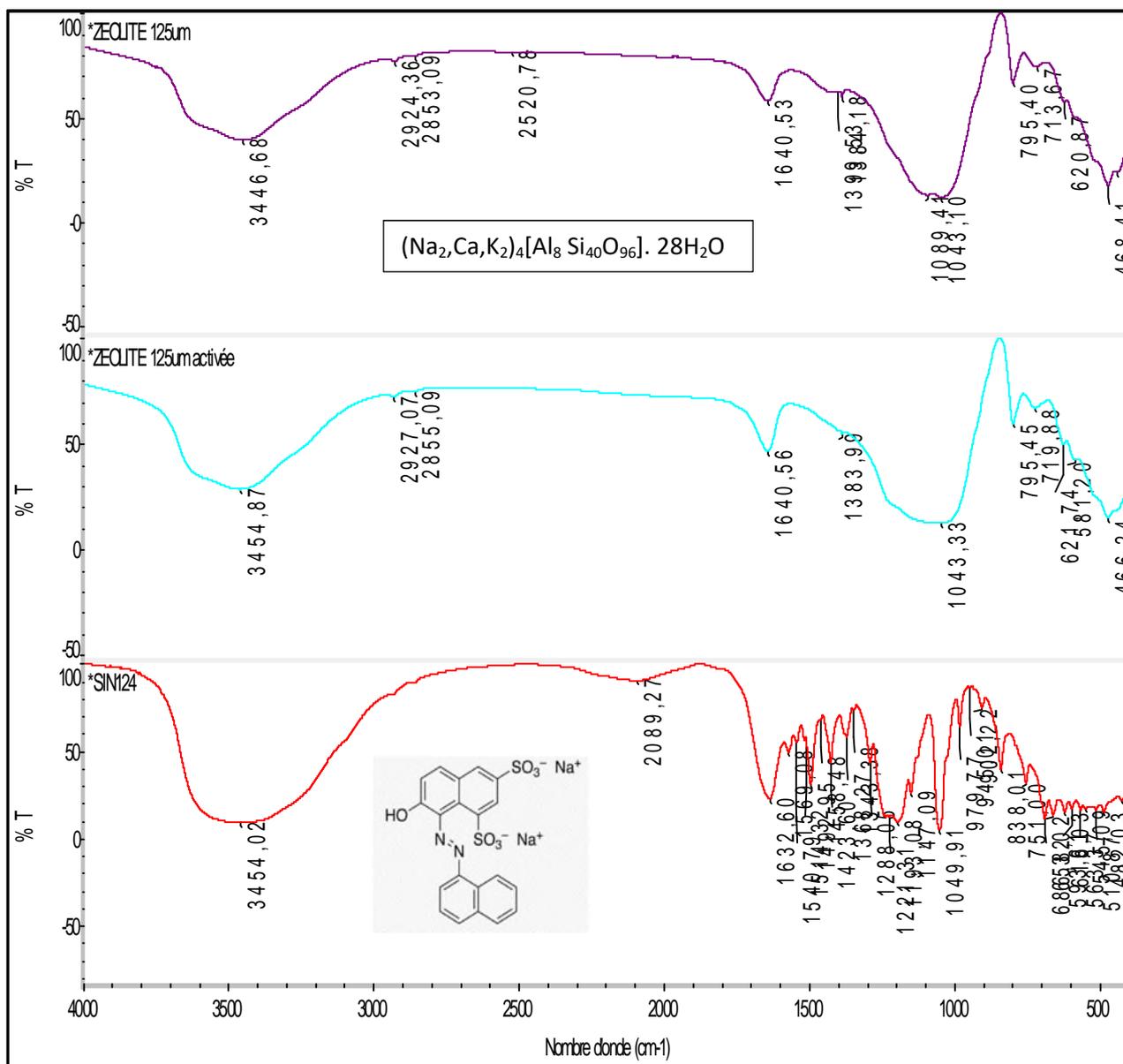
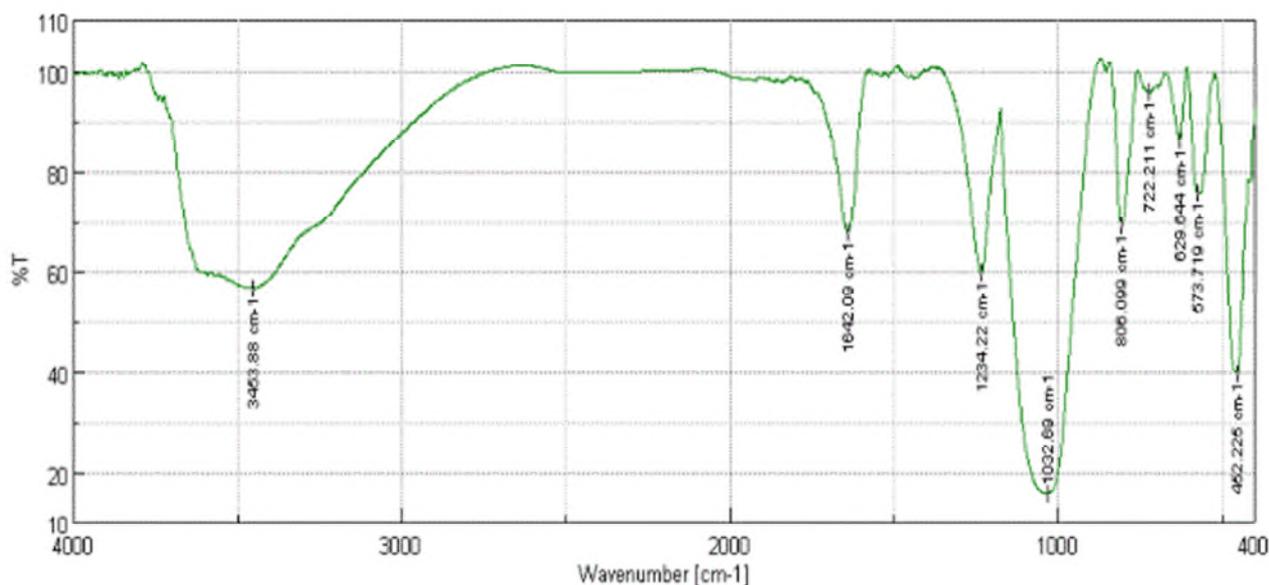


Figure III.20 : Spectres IRTF de poudres de zéolite, zéolite activée et du colorant RP dans des pastilles de KBr.



**Figure III.21** : spectre infrarouge IRFT de la mordénite-Na. [43]

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été effectuée pour mettre en évidence les différents groupements fonctionnels qui constituent les zéolithes, ainsi que l'effet de l'activation sur ces groupements. D'après ces spectres, on constate bien que l'activation ne modifie pas la Mordénite. On distingue principalement deux régions relatives aux groupements de structure et aux groupements hydroxyles des zéolithes.

La 1ère région située entre 400 et 1390 $\text{cm}^{-1}$ , caractérise les vibrations des groupements fonctionnels du réseau zéolithique (les différents modes de vibrations des liaisons Si-O et Al-O). Ces groupements sont classés en deux types de vibrations :

- Les bandes insensibles : qui sont présentes dans chaque zéolite. On voit qu'il y'a trois bandes qui sont présentes sur les deux échantillons de la modernité en l'occurrence, elles situés 1043, 1383 et 581  $\text{cm}^{-1}$ , sont dues aux vibrations d'élongation asymétriques des liaisons internes.
- Les bandes sensibles : ces bandes dépendent de la structure zéolithique, résultant des vibrations des liaisons externes des motifs  $\text{TO}_4$ . Les bandes d'absorption situées à 795 assignée aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons entre les motifs  $\text{TO}_4$  et la bande 581  $\text{cm}^{-1}$  résulte des vibrations d'élongation des doubles anneaux.
- La bande située dans l'intervalle 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$ , avec un pic intense à 3446  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH attribués à l'interaction entre les groupes hydroxyle de l'eau et les cations présents.
- Les vibrations d'élongations des molécules d'eau sont caractérisées par la bande 3446  $\text{cm}^{-1}$ .

- La bande centrée vers  $1640\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées.

Ces résultats sont proches de ceux du spectre IR de la figure III.21 relevé dans la littérature [43].

# Conclusion Générale

---

## Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons opté pour la méthodologie par plan d'expérience, pour étudier le procédé de l'adsorption du colorant, le Rouge PONCEAU (RP), sur une zéolite, qui nous a permis d'organiser au mieux les expériences avec assurance et précision, en utilisant un minimum d'essais. Une bonne élimination des polluants nécessite une meilleure connaissance des effets et des interactions de certains principaux paramètres du procès, comme la concentration du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH et la température, afin d'obtenir un rendement optimal d'enlèvement du colorant.

❖ Dans cette première partie de nos expériences, nous avons obtenus les résultats suivants :

-L'ajustement du modèle de prédiction de la réponse en fonction des 4 facteurs montre, est d'environ  $R^2 = 85,97\%$ , avec une probabilité  $p = 0.003$  au risque  $\alpha = 0.1$ , est inférieur à 98%. Ce qui signifie, que certains paramètres (température) ou bien les domaines de variation pour certains d'entre eux (masse de l'adsorbant, concentration du colorant) sont inadéquats pour cette étude. De plus, il faut envisager aussi d'autres facteurs secondaires qui pourraient mieux influencer la réponse (temps, la vitesse d'agitation) dont il faudra tenir compte dans le plan d'expérience, pour atteindre un coefficient d'ajustement du modèle supérieur ou égal à 98%.

-D'après le diagramme de Pareto, le facteur le plus influant sur le taux d'élimination du Rouge Ponceau est le pH, suivi du terme quadratique  $pH^2$  puis de la concentration du colorant.

-L'étude des graphiques des effets principaux et des diagrammes de surface-réponse, nous a permis de suivre l'impact des interactions des facteurs choisis.

-Le rendement de l'adsorption augmente avec la concentration de RP. Il est optimal à la concentration maximale du colorant.

-La masse d'adsorbant influence moins la réponse, elle fait diminuer légèrement le taux d'adsorption, et il est presque constant entre la valeur moyenne et la valeur maximale de la masse.

- Le pH influence nettement la réponse et fait décroître les valeurs du taux d'élimination du RP entre le pH 4 et 10. Le taux d'élimination est optimal à  $pH=4$  (acide), puis atteint la valeur minimale à  $pH=10$  (basique).

-L'augmentation de la température fait décroître légèrement les rendements d'élimination entre  $20^\circ C$  et  $40^\circ C$ . On constate qu'à température ambiante le taux d'élimination atteint sa valeur optimale d'environ 95 %. Les valeurs subissent un léger accroissement dans la moitié supérieur du domaine de variation (de  $40^\circ C$  à  $60^\circ C$ ).

-D'une manière générale, les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant changent en fonction du pH de la solution, et on doit diminuer la quantité d'adsorbant qui doit être restreinte dans un intervalle bien précis, ainsi que la température (ambiante).

## Conclusion Générale

---

- ❖ Dans une deuxième partie de notre travail, une étude de la cinétique d'adsorption en batch a été faite pour établir l'affinité de la zéolite vis à vis du colorant, et le mécanisme d'adsorption. Plusieurs paramètres influençant la capacité d'adsorption (le pH, la concentration initiale, la masse et la température) ont été étudiés. D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure :
  - L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint au bout de 6 min seulement. Ce qui montre que les cinétiques sont très rapides.
  - La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse de la zéolite activée.
  - L'adsorption est favorable en milieu neutre (pH=7).
  - L'isotherme d'adsorption du RP sur la zéolite activée est de type S2 ; Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption compétitive). Ceci est dû à la nature chimique des molécules de RP et à leurs charges qui subissent une attraction par des forces de Van Der Waals à la surface de la zéolite.
  - La modélisation des isothermes d'adsorption nous a permis de montrer que le modèle de Freundlich et Langmuir sont favorable.
  - Le modèle cinétique obéit à un mécanisme d'adsorption de pseudo second ordre avec un excellent coefficient de régression linéaire  $R^2$  proche de l'unité.
  - Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'élimination est spontané  $\Delta G^\circ < 0$ , et endothermique avec un  $\Delta H^\circ > 0$ .
  
- ❖ La caractérisation des échantillons a été réalisée par différentes techniques (DRX, FTIR).
  - Pour la DRX, nous avons pu vérifier que la fraction  $< 125 \mu\text{m}$  de la zéolite brute et activée présentent des structures cristallines proches, mais dont les intensités des pics augmentent avec l'activation. Ce qui montre que la zéolite activée est mieux cristallisée dans le système orthorhombique et quelle est principalement constituée de mordénite. Le colorant présente aussi une structure très cristallisée et pure.
  - L'analyse par spectrométrie infrarouge révèle différentes bandes de vibration de déformation et d'élongation, qui confirment les structures de la zéolite, et une légère modification des intensités des bandes OH et Si-O pour la zéolite activée. Certaines bandes IR comprises dans le domaine  $1800 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$  ont permis d'identifier la structure du colorant.

Nous pouvons conclure, que notre étude a montré une très bonne capacité d'adsorption du colorant Rouge de PONCEAU sur la zéolite activée. Ce qui permet de mettre en application cet adsorbant pour la dépollution des effluents chargés en colorants alimentaires.

## Conclusion Générale

---

### Perspectives :

- Il nous paraît intéressant de poursuivre la caractérisation de notre adsorbant par différentes méthodes : BET, MEB, ATG et FRX
- Tester la zéolite brute sans activation et sur d'autres colorants.
- Modifier et restreindre les domaines de variation des facteurs, ou ignorer certains facteurs principaux, comme la température, ou bien les remplacer par d'autres facteurs, tel que le temps maximal de contact.
- Ajouter des facteurs secondaires comme la vitesse d'agitation et la granulométrie de la zéolite au plan d'expérience.

---

## **Perspectives :**

- Il nous paraît intéressant de poursuivre la caractérisation de notre adsorbant par différentes méthodes : BET, MEB, ATG et FRX
- Tester la zéolite brute sans activation et sur d'autres colorants.
- Modifier et restreindre les domaines de variation des facteurs, ou ignorer certains facteurs principaux, comme la température, ou bien les remplacer par d'autres facteurs, tel que le temps maximal de contact.
- Ajouter des facteurs secondaires comme la vitesse d'agitation et la granulométrie de la zéolite au plan d'expérience.

## Références Bibliographiques

- [1] **LAOUBI. C**, la dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (tio<sub>2</sub>/ultraviolet). Mémoire de master, Université Larbi ben M'hidi Oum et Bouaghi, (2017).
- [2] **CRINI G. Et P.M. BADOT**, Sorption processes and pollution : conventional and non conventional sorbents for pollutant removal from wasterwaters, Presses universitaires de France-comté ; Besancon ; France, (2010), 216-217
- [3] **TUNAY. O, KABDASLI. I, OHRON. D, CANSEVER. G**, Use and mineralization of water in leather tanning processes, Water Sci, Technol, (1999) Vol 40(1), 237-44.
- [4] **BHAT. R.V, MATHEUR. P**, Changing scenario of food colors in India, Cur. Sic. (1998), Vol 74, 198-202.
- [5] **SLAMPOVA. A, SMELA. D, VONDRAKOVA. A, JANCAROVA.I AND KUBAN.V**, Determination of synthetic colorants in foodstuffs, Chem, Listy, (2001), Vol 95, 163-8.
- [6] **COOK S.M.F, LINDEN D.R**, Use of rhodamine WT to facilitate dilution and analysis of atrazine saples in short-term transport studies, J. Environ. Qual, (1997), Vol 26, 1438-41.
- [7] **ALAOUNIA. N**, Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophenol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel,(2009).
- [8] **RADJA. A, DANI. K**, Elimination d'un colorant Indigo Carmine par adsorption sur charbon actif, Mémoire master, Université de SAÏDA, (2019/2020)
- [9] **MEGUELLATI. R, YALLAOUI. A**, Optimisation de l'élimination d'un colorant alimentaire par adsorption, Mémoire Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, (2020/2021).
- [10] **AGGOUD. H, BELATTAF. KH**, Elimination d'un colorant textile basique par adsorption sur le tuf de Tinebdar, Mémoire master, Université Bejaia, (2014/2015).

- [11] **LARBI NOUR EL HOUDA**, Valorisation d'un déchet Organique - Application au traitement des polluants, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, (2019).
- [12] **HAZOURLI .S, ZIATI .M, HAZOURLI .A, CHERIFI .M.** Valorisation d'un résidu naturel ligno cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes, Revue des Energies Renouvelables ICRESO-07 Tlemcen 187-192, (2007).
- [13] **BARKA. N**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, thèse de doctorat, Université de Ibn Zohra Agadir, (2008).
- [14] **ERRAIS. E**, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, (2011).
- [15] **BOULAL. A**, Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation , Livre, P3, (2014).
- [16] **ZIDANI. L.** Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photo-catalyse comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POA) , thèse magister, Université Batna, (2009).
- [17] **HOUDJEDJ N, NEE. M**, Evaluation de Risque Toxicologique du Colorant Alimentaire Tartrazine, A court terme chez la souris Swiss, Physiologie de la Nutrition et Sécurité Alimentaire, Université d'Oran, P 222 ,155, (2011).
- [18] **CHENICHENE. A, HALACI. H, ET ZITOUNI. S**, Evaluation in vitro de la toxicité de deux colorants alimentaires par le biais du stress oxydante, Mémoire de Master Qualité des Produits et Sécurité alimentaire, Université 8 Mai 1945 Guelma, P15, 18,19, (2014).
- [19] **BOUDJERDA. N, BOUGHIDAH. A, MOUSSAOUI. I**, Evaluation des risques toxiques des colorants alimentaires étude bibliographique, Mémoire master, Université Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel- (2019/2020).
- [20] **GHEDABNA. D**, Elimination des colorants bleu de méthylène et jaune d'alizarine des eaux par adsorption sur un biomatériau, mémoire de master, Université Larbi ben M'hidi (Oum el bouaghi), (2016), page 8, 18, 19.

- [21] **BENKHANNOUCHE. N, LEDJERI. A**, Adsorption des métaux lourds sur le minéral de phosphate naturel de kef Es Sennoun ( Tébessa) et l'apatite synthétique, Mémoire master, Université Bejaia, (2013).
- [22] **BASSALAH. O, RAMDANI. A**, Optimisation des paramètres d'adsorption d'un colorant par charbon actif, Mémoire master, Université Ahmed Draïa Adrar, (2020/2021).
- [23] **DAOUD. T**, Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte, La Streptomyces Rimosus, Ecole nationale polytechnique –ENP- 10 avenue Hassan Badi, El-Harrach-Alger, (2007).
- [24] **CHITOURC.E**, Physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz-solide et liquide-solide Tome 2, O.P.U (Alger), (2004).
- [25] **NAIDJA.L**, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, (2010), p 23.
- [26] **BOUNOUR.I**, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, (2009), p 3.
- [27] **BENAMRAOUI. F**, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1- (2014).
- [28] **SEHAILIA. KH, TALBI. F**, Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2019), page 4,6,16,17,19
- [29] **STEPHANIE MARSTEAU**, traitement des gaz dangereux capté sur les lieux de travail» institut national de recherche et de sécurité, ED4263, (2005).
- [30] **ZEMOURI. K, AOUGAGH. D**, Etude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de méthylène et Méthyle orange) sur les coquilles de Noix de coco, Mémoire master, Université Bejaia, (2018/2019).
- [31] **KHALLADI. A, DAMANE. F**, Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par adsorption, Mémoire master, Université Ahmed Draïa Adrar, (2019/2020).

- [32] **YAHOUI. S, KERROUCHE. K**, Etude de l'élimination des colorants de textiles par adsorption sur les différents charbons actifs préparés à base des noyaux de dattes, Mémoire master, Université Akli Mouhand Oulhadj- Bouira- (2017).
- [33] **ZAHAF. F**, Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants, thèse de doctorat en sciences, université Mustapha Stambouli de Mascara, (2017), p. 243.
- [34] **BELLIR. K**, Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, thèse de Magistère, Université Mentouri Constantine, (2002).
- [35] **MONARREZ I. M**, Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques, thèse doctorat, institue agronomique Paris–Grignon, (2004).
- [36] **CHITOUR C.E.** Physicochimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, (2008), p : 415-417.
- [37] **ZERMANE. F**, Développement de nouveaux matériaux pur la dépollution combinée d'influent contenant des métaux dans une matrice organique, thèse de doctorat, université de Blida, (2010).
- [38] **MEZITI. C**, Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile, mémoire de magister, université de Abderrahmane mira de Bejaia, (2009).
- [39] **BOUMEZIREN. L, BOUBEKEUR. D**, Adsorption des colorants par les résines fonctionnalisées, mémoire de master, université de Abderrahmane mira de Bejaia, (2018).
- [40] **KHOUALDI. A, MEDJANI. A**, Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile, mémoire de master, universite Larbi Ben m'hidi Oum el Bouaghi, (2017).
- [41] **AGOUDJIL. A, AGOUDJIL. S**, Adsorption d'un colorant bleu de methylene en solution aqueuse sur un bioadsorbant issu de dechets agricoles (ecorces d'orange), mémoire de master, université L'arbi Ben m'hidi Oum el Bouaghi, (2020).
- [42] **BELHOUARI. H**, étude des propriétés adsorptives et séparatives des matériaux minéraux synthétiques, mémoire de magister, université Abdelhamid Ibn Badis Mostaghanem, (2012).

- [43] **MEKKI. A**, Elaboration, caractérisation physicochimiques et applications catalytiques des mordénite dopées au cuivre et au fer, thèse de Magister, Université d'Oran, (2015).
- [44] **FARDJAOUI. N**, Synthèse des aluminosilicates de type géopolymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l'adsorption des métaux lourds (Cu(II), Cr(VI)) et des colorants textiles (jaune bezanyl, vert nylomine), Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 – Guelma, (2018).
- [45] **DJEFFAL. N**, Application de la zéolite préparée à partir de source naturelle pour l'élimination des polluants, Thèse de Doctorat, université L'arbi Ben m'hidi Oum el Bouaghi, (2017).
- [46] **BOUGANDOURA. R, KARIM. A**, La capacité d'adsorption de la zéolithe naturelle de type mordenite de tinebdar (Bejaia) d'un colorant basique (Bleu de méthylène), mémoire de master, université Akli Mohand Oulhadj – Bouira, (2017).
- [47] **BOUZIT. N**, élaboration de la zéolite cancrénite à partir d'un Gel Amorphe : application à l'adsorption du Cadmium, mémoire de magister, université des sciences et de la technologie Houari Boumdienne, (2016).
- [48] **TCHEMOU. S, GHERBI. A**, développement des zeolites à porosité hiérarchisée : adsorbants pour la dépollution en solution aqueuse, mémoire de master, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2018).
- [49] **BITA. M, LOUAFI. I**, Estérification des acides gras catalysée par une nouvelle zéolite, mémoire de master, université Echahid Hamma Lakhdar-El-Oued, (2016).
- [50] **BELMOUEDDEN. H**, Préparation et caractérisation de catalyseurs à base de zéolithes dopées avec du cuivre, fer et nickel, mémoire de magister, université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (2014).
- [51] **GOUPY. J**, les plans d'expériences, Revue Modulad, numéro 34, (2006).
- [52] **HALHAL. Y, HADROUG. S**, Optimisation par le plan d'expérience Box-Behnken de la production d'une pectinase à partir des écorces d'agrumes, mémoire de master, Université A. MIRA-Bejaia, (2017).
- [53] **YAHIAOUI. I**, les plans d'expériences initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, cours Master en Génie des Procédés, université de Bejaia, (2014/2015).

[54] **ABDELHAKIM. O, FERHAT. S**, modélisation et optimisation de la complexation par la  $\beta$ -Cyclodextrine d'un polluant organique modèle : l'Aniline, université A. Mira-Bejaia, (2012/2013).

[55] **HACHEMAOUI. S**, Extraction par point de trouble du colorant alimentaire ponceau 4R (E124), mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf-Oran, (2014).

[56] **BOUKHARI. M, BELKACEMI. H, BRAHMI-INGRACHEN. D, AIT BRAHEM. L**, study of nickel adsorption on NaCl-modified natural zeolite using response surface methodology and kinetics modeling, Groundwater for Sustainable Development. (2022).

[57] **PREECE D.A, FISHER R.A**, and experimental design; a review. Biometrics, 46, 925-935, (1990).

# Annexes

---

## Annexes



**Figure III.1 : la balance**



**Figure III.2 : le pH mètre**



**Figure III.3 : la plaque chauffante**



**Figure III.4 : l'étuve**

# Annexes

---



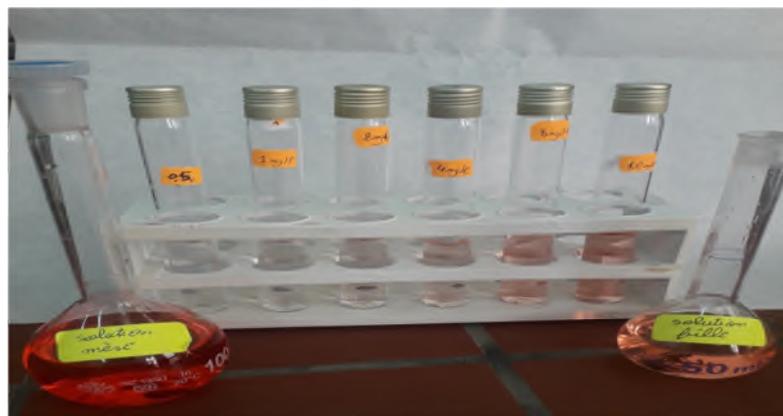
**Figure III.5 :** spectrophotomètre UV-visible



**Figure III.6 :** la spectroscopie infrarouge



**Figure III.7 :** la solution mère de RP



**Figure III.8 :** les solutions étalons

## Annexes

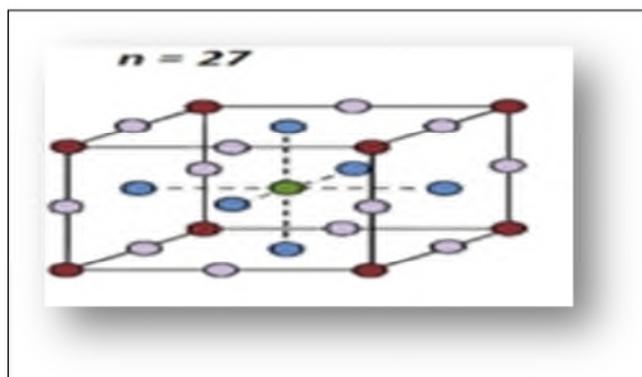


Figure III.9 : Illustration du plan de Box-Behnken pour quatre facteurs.

### Les courbes d'étalonnages

Pour pH=7

Tableau III.1 : évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du RP

C (mg/l)	0,5	1	2	4	8	10	16	20
A ( $\lambda_{\max}=510$ )	0,0186	0,02825	0,05265	0,09865	0,1922	0,2300	0,3831	0,4925

Pour pH=4

Tableau III.2 : évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du RP

C (mg/L)	0.5	1	2	4	8	10
A ( $\lambda_{\max}=508$ )	0.0118	0.0214	0.0433	0.0920	0.1820	0.2138

# Annexes

---

Pour pH=10

**Tableau III.3** : évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du RP

<b>C</b> <b>(mg/L)</b>	0.5	1	2	4	8	10
<b>A</b> <b>(<math>\lambda_{\max}=486</math>)</b>	0.0227	0.0389	0.0678	0.1034	0.1881	0.2419

## Résumé

Cette étude a eu pour objectif d'éliminer un colorant alimentaire (Rouge Ponceau RP) par adsorption sur la zéolite activée. Les paramètres optimisés du procédé par la méthodologie des plans d'expérience sont : la concentration du colorant, la masse de zéolite, le pH et la température, qui influencent le phénomène d'adsorption. Le rendement d'élimination optimale du colorant est de l'ordre de 95%. L'ajustement de l'équation du modèle par le test statistique ANOVA est  $R^2=85.97\%$ , les diagrammes des effets, des interactions et de surface-réponse montrent que les termes qui prédisent le plus la réponse sont le pH et la concentration du colorant.

Le comportement de l'adsorption suit le modèle de type S2 de la classification de Gilles, l'isotherme est en accord avec le modèle de Freundlich et Langmuir et la cinétique suit le modèle du pseudo-second ordre. Le processus d'adsorption sur la zéolite est spontané et endothermique. La zéolite et le colorant ont été caractérisés par deux méthodes, DRX et IRTF, qui nous ont permis d'identifier principalement la mordenite qui n'est pas altérée par l'activation, et les structures pures des deux substances, l'adsorbant et l'adsorbat.

**Mot Clés :** Adsorption - Rouge Ponceau – Zéolite – mordenite- Plan d'expérience - Isotherme – cinétique.

## Abstract

The objective of this study was to remove a food dye (Ponceau Red RP) by adsorption on activated zeolite. The optimized parameters of the process by the design of experiments methodology are: the concentration of the dye, the mass of zeolite, the pH and the temperature, which influence the adsorption phenomenon. The optimal dye removal efficiency is around 95%. The fit of the model equation by ANOVA statistical test is  $R^2=85.97\%$ , the effect, interaction and area-response plots show that the terms that most predict the response are pH, pH<sup>2</sup> and dye concentration.

The adsorption behavior follows the S2 type model of the Gilles classification, the isotherm is more in agreement with the Freundlich and Langmuir model and the kinetics follows the pseudo-second order model. The adsorption process on zeolite is spontaneous and endothermic. The zeolite and the dye were characterized by two methods, XRD and FTIR, which allowed us to identify mainly the mordenite which is not altered by the activation, and the pure and conformal structures of both substances, the adsorbent and the adsorbate.

**Key words:** Adsorption - Ponceau red - Zeolite - mordenite - experimental design - Isotherm - kinetics.