

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



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

## Mémoire de Master

Présenté par :

AGOUD Hedda

BELATTAF Khokha

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

*Spécialité : Analyse*

**Thème :**

Elimination d'un colorant textile  
basique par adsorption sur le tuf de  
Tinebdar

**Soutenu le : 18/06/2015**

**Devant le jury composé de :**

BOUROUINA	Mustapha	Président
BOUZIDI	Nedjima	Examinatrice
AIT BRAHAM	Leila	Encadreur

**2014-2015**

## *Remerciements*

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

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) de l'Université A/Mira de Bejaia.

On tient à exprimer toute notre gratitude à Madame AIT BRAHAM, pour son encadrement, ses précieux conseils, son orientation, sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse.

Un grand merci pour notre co-promoteur, KERRAMI Ahmed.

Nos vifs remerciements à Mr BOURUINA Mustapha, Professeur à l'université de Béjaia, qui a accepté de présider le jury, nous tenons également à remercier Madame Bouzidi Nedjima, maitre de conférences, qui a accepté de juger ce travail.

Enfin, nous exprimons notre profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui nous ont encouragés de près et de loin durant la réalisation de ce travail.



## Dédicace

A mes très chers parents et mon frère lounasse pour m'avoir poussée dans la voie du savoir

A mes frères et mes sœurs

A mon mari

A toute ma famille

A tous mes amis

A ma binôme Belattaf khokha

Aux étudiants de ma promotion

AGOUD Hedda

## Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mon père, pour toute la bienveillance avec laquelle il m'a toujours entouré  
et par sa grande générosité.

A ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien et  
tous les sacrifices, consentis.

A mes sœurs

A mes frères

A mes belles sœurs et beau frère

A tous mes cousins et cousines

A tous mes amis et tous les autres qui ont su être là pour moi

En fin, je remercie ma binôme AGOUD Hedda qui a contribué à la réalisation  
de ce modeste travail.

Aux étudiants de ma promotion.

BELATTAF Khokha

## LISTE DES FIGURES

<b>Fig. I.1:</b> Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux .....	13
<b>Fig. I. 2:</b> Classification des formes d'isothermes par Gilles et Coll.....	14
<b>Fig. I.3 :</b> Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC.....	17
<b>Fig. I.4 :</b> Tétraèdre (SiO <sub>4</sub> ) <sup>-4</sup> .....	25
<b>Fig. I.5:</b> Structure d'une zéolithe.....	25
<b>Fig. I.6 :</b> Projection de la structure de la mordénite sur (001).....	27
<b>Fig. I.7 :</b> Représentation de la structure de la mordénite.....	28
<b>Fig. II.1 :</b> Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide.....	33
<b>Fig. II.2 :</b> Classification des boucles d'hystérésis selon IUPAC.....	35
<b>Fig. II.3:</b> Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant .....	37
<b>Fig. II.4 :</b> Les trois formes possibles du diagramme-t les plus rencontrées pour l'adsorption de l'azote sur les solides .....	38
<b>Fig. II.5 :</b> Extrait de la carte géographique de la région de Sidi Aich.....	41
<b>Fig. II.6 :</b> Structure chimique du colorant textile Rouge Asucryl [62].....	42
<b>Fig. II.7 :</b> Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption.....	44
<b>Fig. II.8 :</b> Représentation de la courbe d'étalonnage déterminée.....	45
<b>Fig. III.1 :</b> Représentation de spectre DRX de la mordénite.....	47
<b>Fig. III.2 :</b> Présentation de spectre infrarouge de la mordénite.....	48
<b>Fig. III.3 :</b> Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote par la mordénite naturelle.....	49
<b>Fig. III.4 :</b> Courbe de BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35k sur la Mordénite naturelle à 0,05<p/p <sub>0</sub> <0.35.....	50
<b>Fig. III.5 :</b> Diagramme de t-plot de la mordénite naturelle.....	51
<b>Fig. III.6 :</b> Transformée de Dubinin-Radushkevich de la zéolite.....	52

<b>Fig. III.7 :</b> Représentation de volume des pores de la mordénite naturelle en adsorption (Méthode BHJ).....	53
<b>Fig. III.8 :</b> Représentation de la surface des pores de la mordénite naturelle en adsorption (méthodes BJH).....	53
<b>Fig. III.9 :</b> Evolution de la quantité du colorant adsorbée par la mordénite en fonction du temps de contact.....	55
<b>Fig.III.10 :</b> Effet de variation de rapport m/S sur la capacité d'adsorption .....	56
<b>Fig. III.11 :</b> Effet de la variation de pH sur la quantité adsorbé par la mordénite.....	57
<b>Fig. III.12 :</b> Effet de la force ionique sur l'adsorption sur la quantité adsorbé par la mordénite .....	57
<b>Fig. III.13 :</b> Effet de la température sur la quantité de colorant adsorbé par la mordénite. ....	58
<b>Fig.III.14:</b> Influence de la concentration initiale de colorant sur l'adsorption.....	58
<b>Fig. III .15</b> Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de colorant.....	59
<b>Fig. III.16:</b> Isotherme d'adsorption du colorant sur la mordénite.....	60
<b>Fig. III.17 :</b> modèle de Langmuir.....	61
<b>Fig. III.18 :</b> Modèle de Freundlich.....	62
<b>Fig. III.19 :</b> Modèle linéaire d'Elovich.....	63
<b>Fig. III .20 :</b> Comparaisons des trois modèles d'isotherme d'adsorption du rouge Asucryl sur la mordénite naturelle avec celle obtenue expérimentalement.....	63
<b>Fig. III.21 :</b> Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre.....	64
<b>Fig. III.22 :</b> Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du second ordre.....	64
<b>Fig. III.23 :</b> Représentation graphique selon le modèle intra particulaire pour les différentes concentrations pour la mordénite naturelle.....	65
<b>Fig. III.24 :</b> Présentation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ .....	66





## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I .1</b> : principaux groupement chromophores et auxochromes.....	4
<b>Tableau I .2</b> : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.....	11
<b>Tableau I.3</b> : distinction entre l'adsorption physique et chimique .....	12
<b>Tableau I.4</b> : Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption.....	18
<b>Tableau II.1</b> : Caractéristique physico-chimique de la roche.....	41
<b>Tableau II.2</b> : Composition chimique de la roche.....	42
<b>Tableau II.3</b> : Caractéristique du colorant Rouge Asucryl.....	42
<b>Tableau III.1</b> : Représentation des résultats obtenue à partir de la droite.....	50
<b>Tableau III.2</b> : Résultats BET obtenu .....	51
<b>Tableau III.3</b> : Résultats du modèle Dubinin-Radushkevich du la mordénite naturelle.....	52
<b>Tableau III.4</b> : Caractérisation des pores du mordénite naturelle.....	54
<b>Tableau III.5</b> : Tableau récapitulatif des résultats de la caractérisation texturale de l'échantillon.....	54
<b>Tableau III.6</b> : Le taux d'élimination de rouge Asucryl à déférentes concentrations initiales .....	59
<b>Tableau III .7</b> : Valeurs des constantes de Langmuir et la quantité adsorbé théorique et expérimentale.....	61
<b>Tableau III .8</b> : Représentation les paramètres de Freundlich et la quantité adsorbée théorique et expérimentale.....	62
<b>Tableau III.9</b> : Représentation des paramètres d'Elovich et la quantité adsorbé théorique et expérimentale .....	63
<b>Tableau III.10</b> : Les paramètres de la cinétique d'adsorption de 1er ordre et 2eme ordre.....	65
<b>Tableau III.11</b> : Les paramètres de modèle de diffusion intra particulaire.....	66
<b>Tableau III.12</b> : les paramètres thermodynamique.....	67

## Liste des abréviations

### Caractères Grecs

$\alpha$	pente de la droite transformée BET.
$\beta$	Ordonnée à l'origine de la droite transformée BET.
$\Delta G^0$	Variation d'enthalpie libre standard (J/mol)
$\Delta H^0$	Variation d'enthalpie standard (J/mol)
$\Delta S^0$	Variation d'enthalpie standard (J/mol.K)
$\lambda_{\max}$	Longueur d'onde maximale ( nm)
$\rho$	Masse volumique de l'azote (g/l)
$\sigma$	Surface occupée par une molécule de vapeur ( $\text{\AA}^2$ )
$w$	Vitesse d'agitation (tr/min)

### Caractère Latins

$t \cdot \text{an}^{-1}$	tonne par année
A	Absorbance
C	Constante BET caractéristique du système gaz- solide étudié.
$C_i$	Concentration initial du colorant (mg/L)
$C_e$	Concentration en équilibre (mg/l)
$C_t$	Concentration du colorant à l'instant t (mg/g)
$E_1$	Chaleur différentielle d'adsorption (J/mol)
$E_L$	Chaleur latente de liquéfaction de l'adsorbat (J/mol)
% élim	Taux élimination
$k_D$	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ).
$C'$	Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).
E	Energie d'adsorption ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$K_1$	Constante de vitesse du modèle de 1 <sup>er</sup> ordre ( $\text{min}^{-1}$ )
$K_2$	Constante de vitesse du modèle de 2 <sup>eme</sup> ordre ( $\text{min}^{-1}$ )
$K_d$	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{min}^{-1}$ )

$K_F$	Constante de Freundlich
$K_L$	Constante de Langmuir caractéristique (L/g)
$K_T$	Constante de Temkin ( $L \cdot mg^{-1}$ )
$K_e$	Constante d'équilibre d'Elovich (L/mg);
$m$	Masse de l'adsorbant (g)
$M$	Masse molaire de l'azote (g/mol)
$N$	Nombre d'Avogadro ( $mol^{-1}$ )
$1/n$	paramètre de Freundlich
$P$	Pression (atm)
$P_0$	pression de vapeur saturante (atm)
$P/P_0$	pression relative
$q_e$	Quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
$q_{max}$	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
$q_t$	Quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant $t$ (mg/g)
$R$	Constante des gaz parfait ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )
$R^2$	Coefficient de corrélation
$R_L$	Paramètres d'équilibre ou facteur de séparation
$R^2$	Coefficient de corrélation
Si	Silicium
Al	Aluminium
$S_{BET}$	Surface spécifique calculé par la méthode de BET ( $m^2/g$ )
$S_{mic}$	Surface microporeuse ( $m^2/g$ )
$S_{ext}$	Surface spécifique externe ( $m^2/g$ )
$t$	Epaisseur statique des couches adsorbées(Å)
$t$	temps de contact (min)
$t^{0,5}$	Temps de demi-adsorption
$T$	Température (°C ou K)
$V$	Volume de la solution (ml)

V<sub>ads</sub> Volume adsorbé (cm<sup>3</sup>/g)

V<sub>m</sub> Volume molaire de l'azote (l/mol)

V<sub>p</sub> Volume poreux (cm<sup>3</sup>/g)

### **Abréviation**

BET Brunauer Emmett et Teller

DRX diffraction des rayons x

IRTF infrarouge à transformée de Fourier

IUPAC Union international de chimie pure et appliquée (en anglais : International Union of pure and Applied Chemistry)

ARE Average Relative Error

# *Sommaire*

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

## **PARTIE I : Synthèse bibliographique**

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

I .1.Généralités sur les colorants.....	3
I .2 Définition d'un colorant.....	3
I .3.Structure chimique des colorants .....	4
I .4. Classification des colorants.....	5
I .4.1. Classification chimique.....	5
I .4.2. Classification tinctoriale .....	7
I .5.Le procédé de la teinture.....	10
I .5.1. Définition de la teinture.....	10
I .5.2. Mécanisme de la teinture.....	10
I .5.3. Les paramètres influant la teinture.....	10
I .6. Toxicité des colorants.....	11

### **Chapitre II : Généralités sur le phénomène d'adsorption**

II.1. Définition de l'adsorption.....	12
II .1.1.Classification des phénomènes d'adsorption.....	12
II .2. Description du mécanisme d'adsorption.....	13
II.3. Les paramètres influençant l'adsorption.....	13
II.4. Les classifications des isothermes d'adsorption.....	14
II .5 Les différents types des isothermes .....	15
II.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	17
II.6.1. Isotherme de Langmuir .....	17
II.5.6. Modèle de Freundlich.....	18
II.6.3. Modèle d'Elovich.....	19
II.7. Cinétique d'adsorption.....	20

II.7.1. Cinétique de premier ordre .....	20
II.7.2. Cinétique du second ordre .....	21
II.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	21
II.8. Etude thermodynamique.....	22

### **Chapitre III : Les zéolithes**

III .1 Présentation des zéolithes .....	24
III.1.1. Généralités.....	24
III.1.2. La formule minéralogique .....	24
III.1.3. Structure.....	24
III.1.4. Principale application des zéolithes.....	25
III.1.4.1. L'échange ionique.....	25
III.1.4.2. L'adsorption.....	26
III.1.4.3. La catalyse.....	26
III .2. La mordenite.....	26
III.2.1. Structure et composition chimique de la mordenite.....	26
III.2.1.1 .Structure de la mordenite .....	26
III.2.1.2. Composition chimique de la mordenite .....	27
III.2.1.4. Classification de la mordenite .....	27
III.2.1.5. Propriétés de la mordenite .....	28
III.2.1.6. Utilisation de la mordenite dans l'industrie .....	29
III.2.1.6.1. En chimie .....	29
III.2.1.6.2. Agriculture .....	30
III.2.1.6.3. Construction.....	30
III.2.2. Le danger de la mordenite sur la santé .....	30

## **PARTIE II : MATERIEL, METHODES ET CARACTERISATION**

### **DE L'ADSORBANT**

II .1 Méthodes de caractérisation .....	32
II.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier(IRTf).....	32
II.1.2 La diffraction des rayons X.....	32
II.1.3 Mesures texturales BET.....	33
II .2. Les réactifs .....	41

II. 3. Matériels utilisés.....	42
II.4. Protocole expérimental.....	43

### **PARTIE III : Résultats et discussion**

III .1. Caractérisation de la mordénite naturelle.....	47
III .1.1 Analyse structurale par (RDX).....	47
III .1.2 Analyse spectroscopie infrarouge(IR).....	47
III.1.3 Mesure texturales (B.E.T).....	48
III.2. L'influence de différents paramètres sur l'adsorption.....	55
III. 2.1. Effet du temps de contact adsorbant-adsorbat.....	55
III.2.2. Influence de la masse d'adsorbant.....	56
III .2.3. Influence du pH.....	56
III .2.4. Influence de la force ionique sur l'équilibre d'adsorption du colorant sur la mordénite.....	57
III .2.5. Influence de la température.....	58
III.2.6. Effet de la concentration initiale de colorant sur l'adsorption .....	58
III .2.7. Influence de la vitesse d'agitation.....	59
III .2.8. Le taux d'élimination de rouge Asucryl par la mordénite naturelle.....	59
III .3. Isothermes d'adsorption .....	60
III .3.1. Type d'isotherme d'adsorption.....	60
III .3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	60
III .3.2.1. Isotherme de Langmuir .....	60
III .3.2.2. Modèle de Freundlich.....	61
III .3.2.3. Modèle d'Elovich.....	62
III .3.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	64
III .3.3.1. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren).....	64
III.3.3.2. Modèle cinétique de second ordre.....	64
III.3.3.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire.....	65
III .4. Etude thermodynamique.....	66
Conclusion générale.....	68

#### REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

#### ANNEXES





## INTRODUCTION GENERALE

A l'heure actuelle l'être humain consomme des quantités importantes d'eau douces. Pour ses usages domestique ou industriels, ce qui entraîne sa contamination par divers éléments toxiques ou indésirables (particules solides, bactéries, molécules organiques et minérales.....) une fois utilisée. L'eau est souvent rejetée dans le milieu naturel, sans subir aucun traitement. Le rejet direct de l'eau usée dans l'environnement est à abolir du fait de l'impact de la pollution contenue dans les eaux sur le milieu récepteur (faune et flore) et les effets sur la santé humaine.

Avant d'être rejetée, l'eau doit donc être traitée afin de minimiser son impact sur le milieu naturel [1].

En effet, les effluents d'origine industriels, agricole et domestique sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être [2].

La décoloration des rejets de l'industrie textile est souvent difficile car les colorants organiques ne sont pas dégradés par les traitements conventionnels. En effet, ces produits sont stables aux agents oxydants, aux rayonnements et résistent fortement à la digestion aérobie. En conséquence, les industries relarguant des eaux colorées doivent les épurer avant de les rejeter. Pour cela plusieurs types de traitement ont été proposés notamment l'osmose inverse, la précipitation/coagulation des matières colorantes, l'adsorption.

Les zéolites une famille de solides microporeux à porosité contrôlée est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse. De nombreux travaux rapportent des informations sur la caractérisation des zéolites.

Le rouge asucryl est un colorant basique utilisé dans l'industrie textile pour la teinture des tissus.

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour objectif principal l'élimination d'un colorant textile par adsorption sur le minéral de tuf tinebdar qui contient plus de 50% de la mordénite.

Ce travail est donc subdivisé en 3 parties :

Partie I : une étude bibliographique, organisé au tour de trois chapitres :

- le premier chapitre rassemble les données essentielles sur les colorants synthétiques
- le deuxième chapitre sur l'adsorption
- le troisième chapitre est consacré à un aperçue sur les zéolithes en particulier sur le tuf de tinedar (mordénite).

Partie II :

- dans cette partie on décrit l'appareillage, les produits et le matériel utilisés ainsi que les méthodes de caractérisation des adsorbants et le protocole expérimental.

Partie III : présente les résultats et leurs discussions qui concernent :

- La caractérisation de la mordénite :  
DRX, IRTF, BET
- L'adsorption de rouge Asucryl par la mordénite en optimisant les paramètres d'adsorption tel que le temps, le pH, la température...etc.

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale en résumant les principaux résultats de cette étude.

# **INTRODUCTION**

## CHAPITRE I : LES COLORANTS

### I.1.Généralités sur les colorants

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [4].

Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité de la technologie d'application (coloration réactive, directe, disperse et de cuve).

Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures leur donnant leur couleur définitive.

Nous sommes loin d'imaginer que la fabrication de ces mêmes vêtements engendre une pollution de plus en plus importante et dangereuse pour les citoyens. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à  $800\,000\text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$ . Une partie de ces colorants, approximativement  $140\,000\text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$ , sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques [5].

### I.2 Définition d'un colorant

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

La molécule colorante est appelé chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron plus la couleur est intense [6].

### I.3. Structure chimique des colorants

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant [7].

#### I.3.1 Le groupement chromophore

Il permet une absorption importante de la lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente la portion responsable de la couleur du composé. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone [7].

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système  $\pi$ ), conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition [6].

#### I.3.2 Le groupement auxochrome

Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores. L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support [7].

**Tableau I.1** : principaux groupement chromophores et auxochromes [5].

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

## I.4. Classification des colorants

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

### I.4.1 Classification chimique

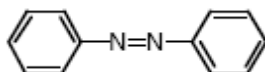
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature des groupements chromophores.

#### I.4.1.1 Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ , mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés d'une façon très simple attirèrent l'attention sur les azoïques, intérêt qui ne c'est nullement ralenti depuis. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes.

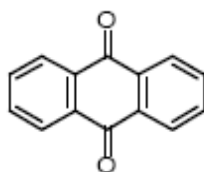
Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau.

Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [8].



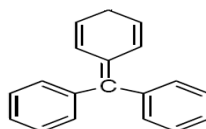
#### I.4.1.2 Colorants anthraquinoniques

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 est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [8].



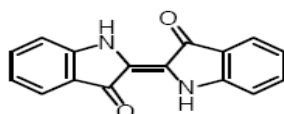
### I.4.1.3 Les colorants triphénylméthanés

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 [9].



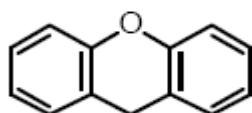
### I.4.1.4 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [10-11].



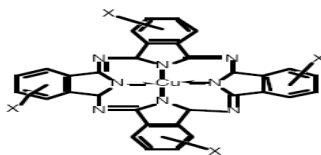
### I.4.1.5 Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [12,13].



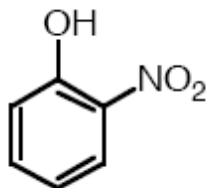
#### I.4.1.6 Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [14].



#### I.4.1.7 Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [14].



### I.4.2 Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome, qui détermine le type de la liaison colorant- substrat.

#### I.4.2.1. Colorants dispersés

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

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

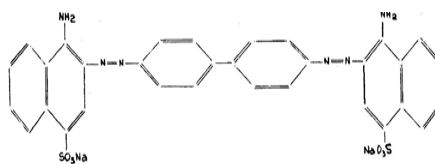
Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant (-SO<sub>3</sub>Na). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses: Artisil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset



(CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet, bleu, ...etc [15].

#### I.4.2.2. Les colorants acides

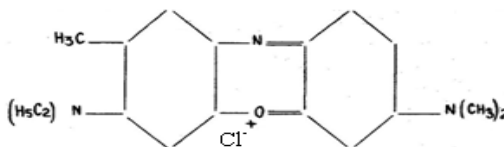
Comme leur nom l'indique, se sont des « acides », la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides ( $\text{SO}_3\text{H}^-$  et  $\text{COOH}$ ). Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres, comme les polyamides [16]. Comme élément représentatif de cette famille de colorants, on peut citer le rouge congo [17].



Formule développée du rouge congo

#### I.4.2.3. Les colorants basiques

Leur appellation découle de leur nature chimique : ce sont des bases. Les groupements basiques peuvent s'unir aux fonctions acides des fibres animales. Ces colorants peuvent teindre directement la laine, la soie et les fibres acryliques. Bien que ces colorants n'aient pas d'affinité naturelle pour les fibres cellulosiques, après mordantage de ces dernières avec des « tannins », on peut obtenir une teinture assez solide [16]. Comme exemple de colorants basiques fournissant des teintes très brillantes, on peut citer le Bleu Capri [17] dont la structure est la suivante :



Bleu Capri

#### I.4.2.4. Colorants réactifs

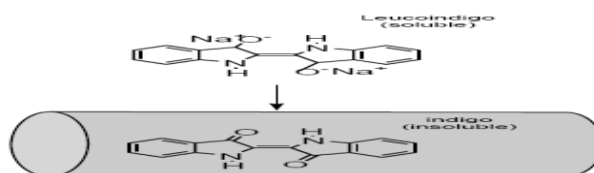
Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement).

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement(s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les  $\text{NH}_2$  et  $\text{NH}$  des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [18].

#### I.4.2.5. Colorants de cuve

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

Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [19].

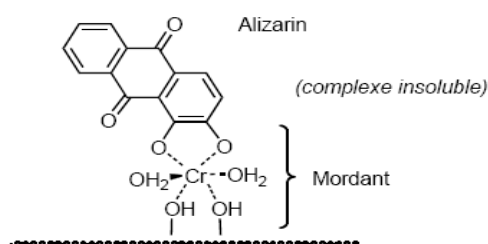


#### I.4.2.6. Les colorants à mordants

Cette classe des colorants exige un traitement préparatoire de la fibre avec un matériau mordant conçu pour lier le colorant [20,21].

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [21].

Comportement du colorant à mordant en présence du textile :



## **I. 5. Le procédé de la teinture**

De tout temps, l'homme cherche à donner par la teinture des couleurs aux tissus dont il se vêt ou dont il décore son habitation en utilisant des matières colorantes [22].

### **I .5.1. Définition de la teinture**

La teinture est un procédé qui implique une interaction entre le colorant et la fibre et le résultat dépend de cette combinaison. Une substance possédant une belle couleur ne peut être utilisée que si elle colore irréversiblement le tissu. Les qualités les plus recherchées par le consommateur sont la beauté de la couleur, la stabilité ou l'inaltérabilité au lavage, à l'oxydation de l'air, à la transpiration à la lumière vive [23].

### **I .5.2. Mécanisme de la teinture**

En principe, la teinture s'effectue par trempage du textile dans une solution de colorant [24]. La teinture semble alors s'opérer en deux temps. [25]

Dans une première phase, il se produit la migration du colorant qui passe du milieu liquide sur la fibre. Deux cas peuvent alors se présenter. Si le colorant possède une grande affinité pour la macromolécule textile, il a tendance à rester à sa surface. C'est ce qui se produit en particulier avec les colorants réactifs. Ce mécanisme correspond à une véritable réaction chimique. Si la fibre se gonfle dans l'eau qui pénètre dans les régions amorphes, il se forme des canaux de pénétration dans lesquels progressent les molécules de colorant, à condition qu'elles ne soient pas trop grosses. Ces molécules sont ainsi emprisonnées au sein des fibres, sur lesquelles elles se fixent grâce à des interactions entre les groupes fonctionnels du colorant et les groupes actifs des macromolécules. Ces interactions sont de même nature que celles qui assurent la cohésion entre les molécules de textiles :

- Liaison hydrogène
- Force de Van Der Waals
- Attraction électrostatique

Il faut noter également que les phénomènes d'adsorption et d'absorption n'assurent souvent par eux-mêmes une parfaite uniformité de la teinture. Les teinturiers opèrent alors en présence d'adjuvants connus sous le nom d'agent d'unisson, qui facilitent en particulier la migration des colorants au sein des fibres [25].

### **I .5.3. Les paramètres influant la teinture**

Le procédé de teinture est déterminé par le type de tissu et le colorant, mais un certain nombre de facteurs contribuent au résultat final. La concentration du colorant, la présence d'électrolytes et la température sont des paramètres importants dans les bains. Le degré de l'humidité et le gonflement de la fibre, le temps d'immersion et l'addition de composés

tensio-actifs sont d'autres paramètres pouvant affecter le résultat. A cause de ce grand nombre de facteurs pouvant varier et des interactions compliquées existants entre la fibre et le colorant, la teinture des textiles relève d'une pratique très empirique nécessitant de la dextérité et une longue expérience [23].

### I .6. Toxicité des colorants

Les eaux résiduelles de l'industrie de textile causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine de la pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique [26,27].

L'industrie textile rejette dans les cours d'eau, lors des divers processus de fabrication textile, une proportion importante de colorants (10 à 15 %) [28,29], en effet, au cours des différentes étapes de teintures, une bonne quantité de colorants est perdue, par manque d'affinité avec les surfaces à teindre, le tableau I .2 représentant ainsi une source de pollution esthétique et de phénomène d'eutrophisation et de perturbation du milieu aquatique [30]. Les colorants azoïques sont suspectés être cancérigènes et mutagènes, beaucoup plus par la formation des produits amines potentiellement cancérigènes, issus surtout de la décomposition de ces colorants azoïques sous l'effet de la biodégradation anaérobiques [31,32].

Des problèmes de santé très sévères ont été causés par la plupart des colorants azoïques [33], en l'occurrence, le problème d'allergie cutanée et pulmonaire et le grave problème des cancers cutanés et de la vessie.

En 1978, des symptômes d'allergie respiratoire (un asthme et/ou une rhinite) ont été constatés chez des travailleurs du secteur de textile, dans les postes de la pesée et mélange des colorants en poudre de type réactif [34].

**Tableau I .2:** Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [35].

Classe de colorant utilisées	Fixation (%)	Fibres
Acide	80 - 93	Laine, nylon
Azoïque	90 - 95	Cellulose
Basique	97 - 98	Acrylique
De cuve	80 - 95	Cellulose
Direct	70 - 95	Cellulose
Dispersé	80 - 92	Synthétique
Réactif	50 - 80	Cellulose
Soufré	60 - 70	Cellulose



## Chapitre II : Généralités sur le phénomène d'adsorption

### II.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux se fixent à la surface d'un solide [36]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [37]. Il provient de l'existence des forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique. Ces dernières conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption à la surface du solide.

#### II .1.1 Classification des phénomènes d'adsorption

L'adsorption est divisée en deux types :

##### II .1.1.1 Adsorption physique ou physisorption

Caractérisée par des interactions faibles dont l'énergie d'adsorption est inférieure à 40 kJ/mol, la force électrostatique est le principe physique fondamental qui décrit les interactions entre les molécules de soluté et de substrat. Il peut s'agir d'attraction ou de répulsion entre espace chargées ou d'interaction entre dipôles ou encore d'interaction de type London van der waals ou de liaison hydrogène. La nature chimique de l'adsorbant et de l'adsorbat n'est pas modifiée [38].

##### II .1.1.2 Adsorption chimique ou chimisorption

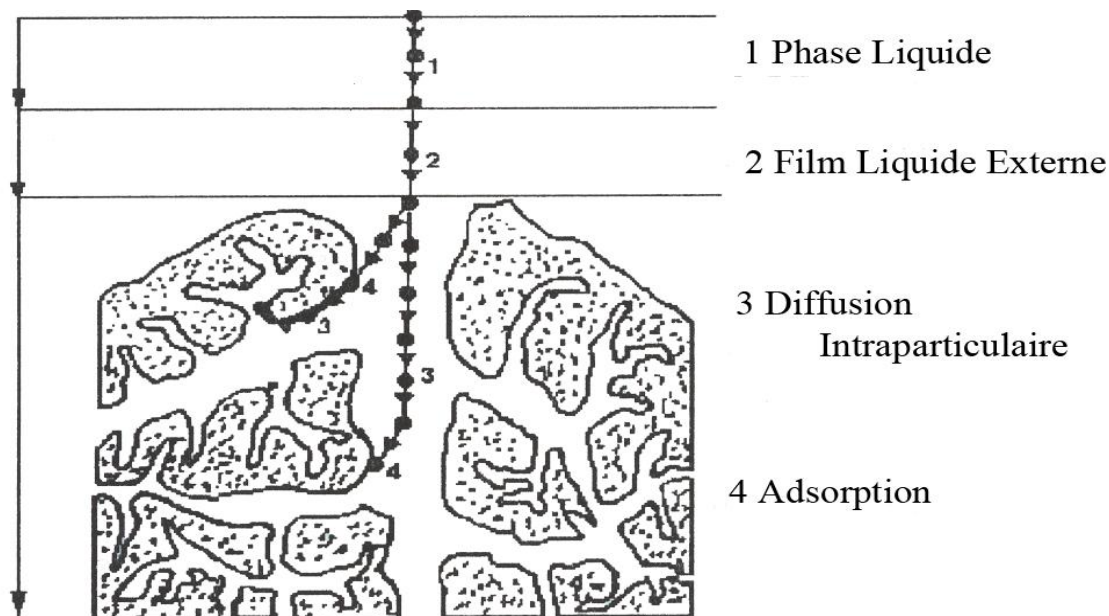
Dans ce cas les interactions adsorbant-adsorbat sont fortes et l'énergie d'adsorption est d'environ 80 à 400 kJ/mol, l'adsorption met en jeu une ou plusieurs liaison chimique covalents ou électrostatique entre l'adsorbant (substrat) et l'adsorbat (soluté). C'est souvent un processus lent, irréversible et qui nécessite une énergie d'activation élevée. La chimisorption se réalise sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat [38]

**Tableau I.3** : distinction entre l'adsorption physique et chimique [39]

propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5Kcal/mol environ	10Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : van der waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouche	Uniquement monocouches

## II.2 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.



**Fig. I.1:** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [40].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers La surface des grains).

3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

## II.3 Les paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbât (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes,

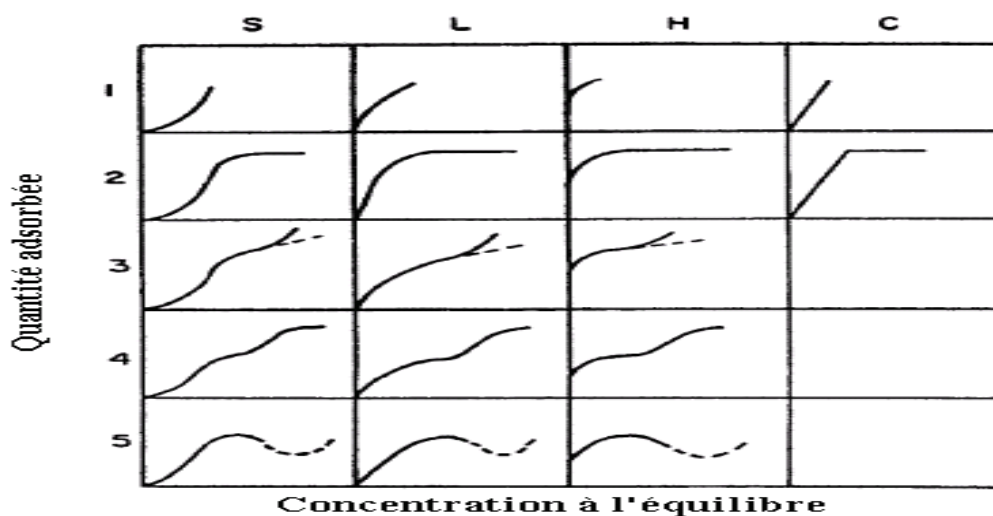
compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [41].

## II.4 Les classifications des isothermes d'adsorption

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

### II .4.1 Classification de Giles

Cette classification a été proposée par Giles et coll. en 1974 pour différents solutés à solubilité limitée [39] :



**Fig. I. 2:**Classification des formes d'isothermes par Gilles et Coll.

Les isothermes d'adsorption ont été divisées en quatre classes principales S, L, H, C, basées sur la forme de la partie initiale de la courbe

#### - Classe S

Les courbes de cette classe sont généralement obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement, Dans ce type d'isotherme les molécules sont absorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [39].

#### - Classe L

Les courbes de type L dite de Langmuir. Sont les plus fréquentes, l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat [39].



- **Classe H**

Ce type de courbe est obtenu avec des solutés ayant une grande affinité pour l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des ordonnées relatif aux quantités adsorbées. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, dans certains cas d'échange d'ions et dans l'adsorption sur les fibres textiles [42].

- **Classe C**

Cette classe est caractéristique de l'adsorption des molécules d'un soluté ayant une grande affinité pour un adsorbant. Elle est rencontrée lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption et lorsque l'adsorption concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour déplacer les molécules de solvant [43].

## **II .5 Les différents types des isothermes**

Les solides et leurs surfaces peuvent se distinguer entre autre par leurs natures (métaux, argiles...), leurs étendues et leurs degrés d'homogénéité. Certains solides peuvent posséder en outre une structure poreuse, ce qui se traduit par des isothermes d'adsorption différentes. Les formes d'isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification établie par Brunauer, Deming, Deming et Teller en cinq catégories ; une sixième catégorie concerne les isothermes à marches et sera abordée séparément. Les six catégories constituent la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), elles sont représentées sur la figure I.3 [44].

- **L'isotherme de type I**

Est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivie par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante (pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée). Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores, c'est-à-dire des pores de diamètres inférieurs à 2 nm selon la classification IUPAC. Mais ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface du solide [44].

- **Les isothermes de type II**

Elles traduisent l'adsorption sur des surfaces non poreuses. Leur étude pour de très nombreux couples adsorbat-adsorbant a conduit à conclure empiriquement que la quantité de gaz

$V_m$  adsorbée, qui marque le coude sur l'isotherme, devrait correspondre approximativement à l'adsorption d'une monocouche. L'adsorption multicouche commence aux pressions plus élevées [44].

- **Les isothermes de type III**

Sont assez rares. Elles montrent une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées. Dans un tel cas, la condensation est atteinte pour sa pression saturante alors que l'adsorption sur la surface est encore limitée. C'est le cas par exemple de l'adsorption de l'eau sur le graphite [44].

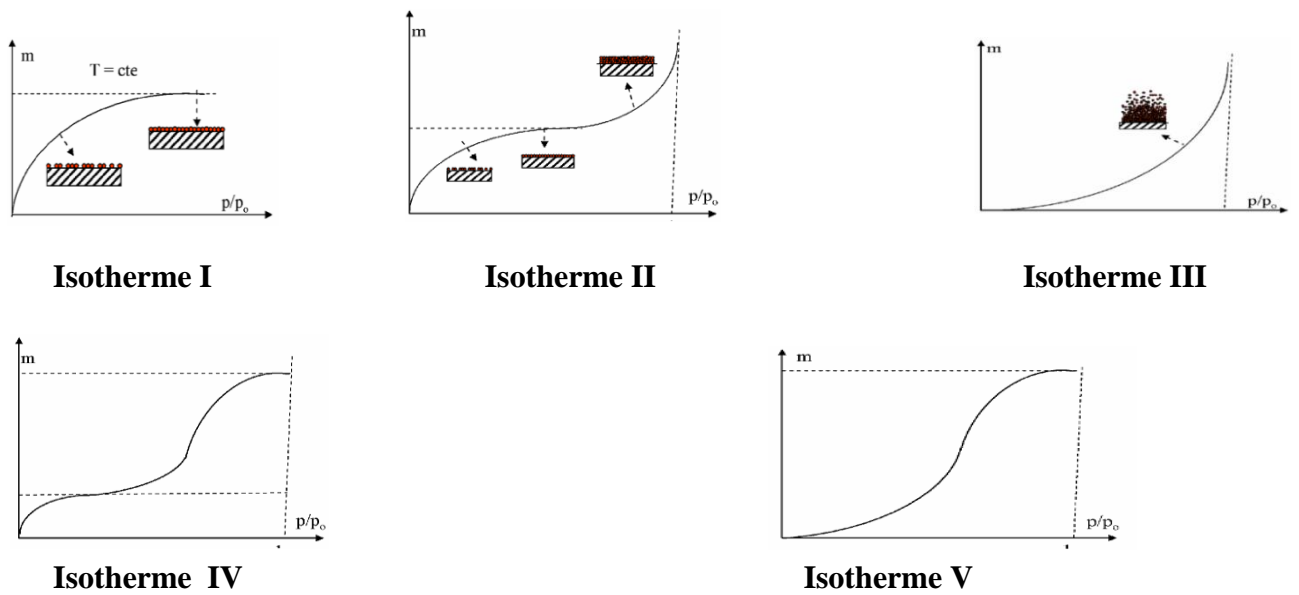
- **Les isothermes de types IV et V**

Ont la particularité de présenter des hystérèses qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petits diamètres appelés mésopores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement entre 2 et 50 nm. Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat [44].

- **L'isotherme de type VI**

Est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme [44].

Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI [44].



**Fig. I.3 :** Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC [45].

## II.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbé et de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés.

### II.6.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [46]:

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation

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

Où :

$q_{\max}$  : La capacité maximale d'adsorption en mg/g ;

$K_L$  : Constante de Langmuir caractéristique en l/mg.

La linéarisation de l'équation I.1 nous donnera une droite de pente  $1/K_L q_{\max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_{\max}$ .

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

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation ( $R_L$ ) et qui est donné par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (\text{I.3})$$

Où :

$C_i$  : la concentration initiale du colorant en mg/l.

La valeur du facteur de séparation ( $R_L$ ) donne une indication sur le type d'adsorption comme le montre le Tableau suivant :

**Tableau I.4:** Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption [47, 48].

Valeur de $R_L$	Type d'adsorption
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible

## II.5.6 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation

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

Où :

$K_F$  et  $1/n$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre ;

$C_e$  : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption ;

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

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

En traçant  $\text{Log } (q_e)$  en fonction de  $\text{Log } (C_e)$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\text{Log } K_F$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de  $1/n$ , différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

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

Plus  $1/n$  est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [49,50].

### II.6.3 Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est basé sur le principe d'une cinétique supposant que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique la formation de multicouche sur la surface de l'adsorbant [51].

L'équation de modèle est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{qe}{qm} = (K_e C_e) \exp\left(-\frac{qe}{qm}\right) \quad (\text{I.6})$$

Où:

$K_e$  constante d'équilibre d'Elovich ;

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

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

$$\text{Ln} \left( \frac{qe}{C_e} \right) = \text{Ln} (K_e q_m) - \left( \frac{qe}{qm} \right) \quad (\text{I.7})$$

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

$q_m$ : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

## II.7 Cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption d'une réaction est une grandeur observable et mesurable à l'échelle macroscopique .

La cinétique d'adsorption proprement dite n'est pas décrite de manière satisfait par les équation ,elle est gouvernée par certain nombre d'étapes qui sont :

- Diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe).
- Diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant (diffusion intra-granulaire).
- Fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant .Cette étape est très rapide et n'est pas donc limitant [52].

### II.7.1 Cinétique de premier ordre

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre dont la forme suivant [53] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (I.8)$$

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

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

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (I.9)$$

Avec :

$V$  : volume de la solution (L) ;

$m$  : la masse de l'adsorbant (g) ;

$C_0$ : concentration initiale (mg/L) ;

$C_t$ : concentration résiduelle à l'instant t (mg/g) ;

$q_t$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse de l'adsorbant exprimé en (mg/g).

### II.7.2 Cinétique du second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre et son équation différentielle s'écrit [53]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.10})$$

$k_2$  est la constante de vitesse de second ordre

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  pour le temps de contact adsorbant-adsorbé,  $q_0$  et  $q_t$  pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{I.11})$$

Elle s'écrit aussi sous la forme linéarisée suivante :

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + 1/q_e t \quad (\text{I.12})$$

$k_2$  : constante de vitesse du second ordre ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de  $\frac{1}{q_e - q_t}$  en fonction de  $t$  conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse  $k_2$  ainsi que  $q_e$  théorique [54].

### II.7.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire exactement le mécanisme de diffusion, Weber et Morris [55] ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra-particulaire, décrit par l'équation I.13 :

$$q_t = k_D t^{1/2} + C \quad (\text{I.13})$$

Avec

$k_D$ : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ).

$C$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg/g}$ ).

La représentation de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  permet de calculer la constante de vitesse  $k_d$  et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

## II.8 Etude thermodynamique

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

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

Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restante (mg) par litre de solution. Il est donné par la relation suivante [56]:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{I.14})$$

Avec :

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

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{I.15})$$

Donc :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{I.16})$$

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 ( $\Delta S$ ) :

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

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

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_d \quad (\text{I.18})$$

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

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (\text{I.19})$$



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

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T.\Delta S^0 \quad (\text{I.20})$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{I.21})$$

Qui n'est autre que la loi de Van'tHoff

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 ( $\Delta S^0$ ) qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté - groupements de surface du solide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard ( $\Delta H^0$ ) du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [57]. La valeur de  $\Delta G^0$  nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption.

## Chapitre III : les zéolithes

### III.1 Présentation des zéolithes

#### III.1.1 Généralités

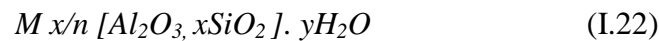
Les zéolithes ont été décrites la première fois par le minéralogiste Cronstedt en 1756, après avoir découvert un minéral (Stilbite) qui perdait de l'eau quand il était chauffé et il a appelé ce matériau zéolithe, du grec *zeo* (bouillir) et *lithos* (pierre) [58].

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux (naturelle ou synthétique), résultant de l'assemblage de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  joints par les atomes d'oxygène qu'il partage [59] cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolithes des autres adsorbants microporeux.

Plus de 170 types de structures (naturelles et synthétiques) ont déjà été identifiés. De nouvelles zéolithes naturelles sont encore découvertes et de nouvelles zéolithes Synthétiques sont développées. Les matériaux commercialisés les plus courants sont à base de zéolithes A, Béta, Mordénite, ZSM-5, X et Y [60].

#### III.1.2 La formule minéralogique générique

Les zéolithes sont une famille de minéraux (tectosilicates) construits par des aluminosilicates cristallins et des éléments des groupes I et II comme les cations. La formule chimique générale d'une zéolithe est [61,62] :

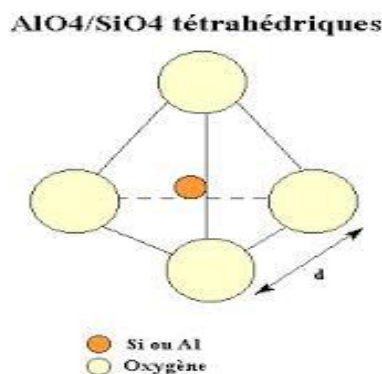


Avec

- $M$ : Cation alcalin ou alcalinoterreux, (Na, K, Ca, Mg) ;
- $n$  : Valence du cation ;
- $x$  : Nombre entre 0 et 10 ;
- $y$  : Nombre entre 2 et 8.

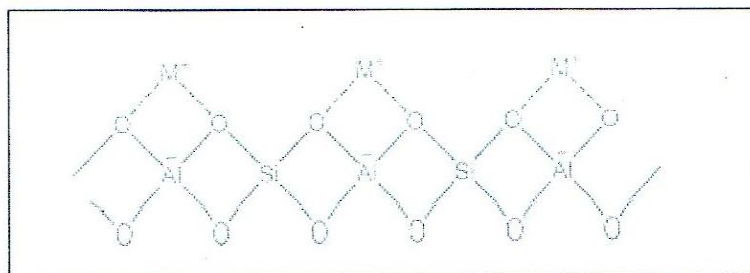
#### III.1.3 Structure

Ces minéraux sont constitués par un réseau de tétraèdres de  $(\text{SiO}_4)$  et  $(\text{AlO}_4)$  connectés par des atomes d'oxygène (figure I.4), formant une architecture tridimensionnelle, (figure I.4) avec des canaux e cavités de dimensions moléculaires (2 à 12Å), favorisant les échanges cationiques et circulations sont par ailleurs rapides et réversibles [63].



**Fig. I.4 :** Tétraèdre (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> [64]

Ce type de structure en cavités et canaux microscopique est à l'origine de la grande surface interne commune à toutes les zéolithes (entre 500 et 1000 m<sup>2</sup>/g) par rapport à la surface externe.



**Fig. I.5 :** structure d'une zéolithe [65]

### III.1.4 principale application des zéolithes

La cristallinité, la gamme de tailles et de formes de pores existante, le large panel de compositions chimiques possibles, font que les zéolithes ont trouvé leur place dans un grand nombre de procédés.

Les zéolithes sont utilisées comme échangeurs d'ions, dans des procédés de séparation et de stockage ou en tant que catalyseur.

#### III.1.4.1 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 Ca<sup>+2</sup> et Mg<sup>+2</sup> par un ion Na<sup>+</sup>. L'utilisation des zéolithes comme agents d'échange ionique ajoutés aux détergents est à l'origine de la consommation de 70% des zéolithes [67,66].

L'élimination des radio-isotopes (Cs<sup>+</sup> et Sr<sup>+</sup>), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et les cations métalliques des solutions aqueuses est également une autre application importante [68,69].

### III.1.4.2 L'adsorption

La polarité de ces matériaux du 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 applications ( le séchage des gaz naturels et les réfrigérants, élimination du CO<sub>2</sub> et des sulfures des mélanges gazeux, elles sont aussi utilisées pour la séparation des paraffines et isoparaffines, séparation du xylène, oléfine, solvants organiques, séparation de O<sub>2</sub> de l'air, séparation du CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> et séparation des sucres et acides aminés) [68,69].

### III.1.4.3 La catalyse

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

Elles sont utilisées principalement dans l'industrie pétrochimique. La zéolithe Y est utilisée dans le processus de craquage des hydrocarbures, processus qui permet de réduire la taille des molécules d'hydrocarbure d'un mélange [70].

## III .2 La mordénite

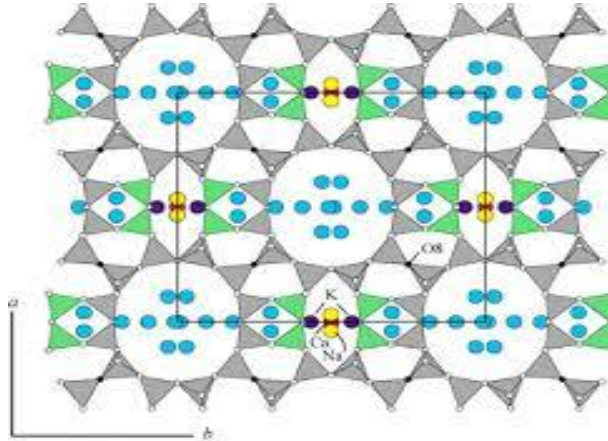
La mordénite est une zéolithe siliceuse caractérisée par une structure Unidimensionnelle avec de larges canaux (6,5 Å × 7 Å) droits traversant tout le cristal (Baerlocher et al., 2002). Les premières synthèses datent de 1948 (Barrer, 1948) et les mordénites sont toujours très étudiées en raison de leurs applications industrielles (catalyseur pour isomérisation C5/C6, réactions de séparation et de conversion d'hydrocarbures...). Les conditions de synthèse et les traitements post-synthèses jouent un rôle primordial sur la morphologie, la taille et les défauts structuraux des mordénites et altèrent les propriétés d'adsorption/diffusion.

### III.2.1 Structure et composition chimique de la mordénite

#### III.2.1.1 Structure de la mordénite

La topologie de la structure est caractérisée par cinq membres d'anneaux tétraédriques, qui font partie de l'unité de construction composite en mordénite. Ces qui sont à leur tour reliées entre elles par quatre anneaux pour former une feuille plissée percé de trous 8-anneaux. Ces feuilles perméables sont orientées parallèlement à (010). Lier ces feuilles avec quatre anneaux, chaînes de douze anneaux sont formées

parallèlement à (001). Les trous 8-anneaux de feuilles successives ne correspondent pas à faire des canaux parallèles à (010) [71].



**Fig. I.6 :** Projection de la structure de la mordénite sur le plan [71]

### III.2.1.2 Composition chimique de la mordénite

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

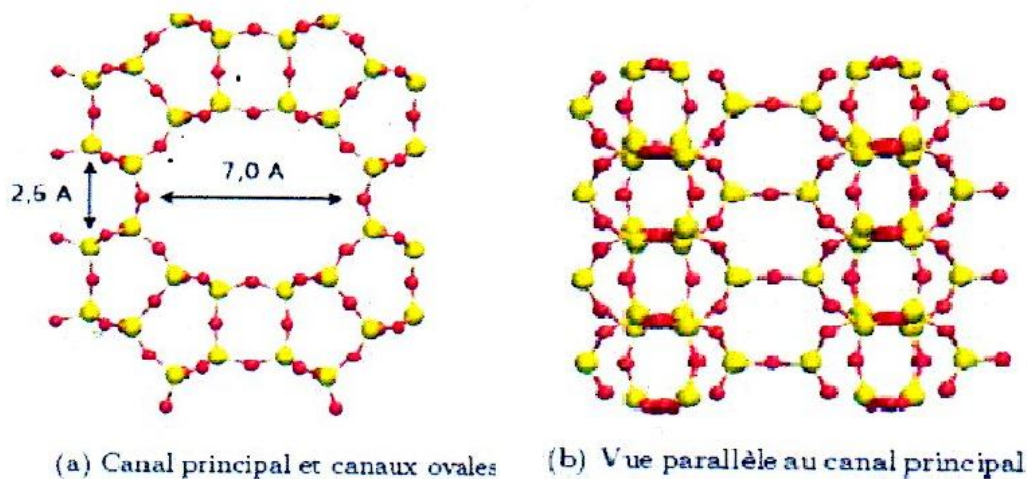
Les compositions de cations non-cadres sont pour la plupart Na-dominante. Les échantillons de mordénite de cavité dans le basalte ont moins de 0,8 d'ion K par cellule unitaire, alors que ceux de roche rhyolitique tufacé ont désolément plus de K, ces résultats d'analyse montrent au moins quelques échantillons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

La teneur en eau de la mordénite est probablement  $28\text{H}_2\text{O}$  molécules par maille élémentaire, ce qui correspond à environ 14,2 % en poids de  $\text{H}_2\text{O}$  dans l'analyse [72].

### III.2.1.4 Classification de la mordénite

#### ➤ Mordénite naturelle

Sa formule est  $|(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}_2)_4 (\text{H}_2\text{O})_{28} | [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$  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  $4,4 \times 10^{-10}\text{m}$ .



**Fig. I.7 :** Représentation de la structure de la mordenite [73].

### ➤ Mordenite synthétique

Sa formule est proche de celle de la mordenite naturelle ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $x\text{SiO}_2$ ). Contrairement aux mordenite d'origine naturelle, cette variété synthétique est de type à larges pores, c'est-à-dire qu'elle a des propriétés d'adsorption qui sont en accord avec sa structure cristallographique. Elle peut être de forme petits pores ou larges pores qui adsorbe les molécules telles que le benzène (diamètre cinétique  $6,6 \times 10^{-10}$  m) [74].

Ces mordenites se distinguent également par des différences morphologiques aiguilles pour la mordenite dite à petits pores, sphérulites pour la mordenite dite à larges pores. C'est la mordenite dite à larges pores qui est utilisée [74].

#### III.2.1.5 propriétés de la mordenite

##### ➤ 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) [75].

##### ➤ Propriétés chimiques

- classe chimiques : silicate
- sous-classe chimique : tectosilicate
- Groupe d'appartenance : zéolithes
- Formule chimique :  $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2) \text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Impuretés, trace : Mg [75].

##### ➤ Propriétés cristallographiques :

- Système cristallin : orthorhombique mmm ou 2mm

- Classe de symétrie : 25 ; 26
- Réseau de Bravais : Centré (C)
- Unité de cellule :  $a=18,16$ ,  $b=20,45$ ,  $c=7,54$
- Z (nombre de formules chimiques par unité de cellule)=4 [75].
- **Propriétés optiques :**
  - couleur : blanc, jaune ou rose ; incolore dans la section mince.
  - Indice de réfraction :  $\alpha=1.472$  à  $1.483$ ,  $\beta =1.475$ ,  $\gamma=1.477$  à  $1.483$ ,  $\delta=0.004$  à  $0.005$
  - Angle axial  $2v$  :  $76^\circ-90^\circ$  [75].
- **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 [75].

### III.2.1.6 Utilisation de la mordénite dans l'industrie

#### III.2.1.6.1 En chimie :

- **Catalyse :**

Avec ces canaux d'interconnexion de plissées douze et huit ouverture-chainons, la mordénite a également été trouvée pour catalyseur de déparaffinage de lubrifiant efficace avec l'intégration d'une fonction d'hydrogénation de métal noble. Le procédé de déparaffinage catalytique est un procédé de craquage catalytique, qui emploie un catalyseur platine fonctionnel/H-mordénite [76].

- **Tamis moléculaire**

Les pores de la mordénite, de diamètre constant, ne laissent pénétrer à l'intérieur de leur réseau que les molécules les plus petites. Elle permet donc de séparer sélectivement des mélanges gazeux ou liquides : ce sont des tamis moléculaire [77].

- **L'épuration et la séparation des gaz**

La mordénite joue le rôle de filtre moléculaire : en faisant disparaître les déchets comme le dioxyde de carbone, le dioxyde de 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 [78].

#### **III.2.1.6.2 Agriculture :**

Elle est utilisée :

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

- pour améliorer la quantité des terres agricoles, comme l'un des composantes de l'engrais.

- pour neutraliser les odeurs : les zéolithes (tel que la mordénite) sont les seules minéraux au monde chargé négativement d'une façon naturelle et ainsi elle repère et garde les ions positifs et les molécules d'eau (comme le sel et l'ammoniac qui se trouvent dans les déchets des chats). Contrairement aux absorbeurs d'argile avec une structure en plaque, le treillage cristal en zéolithes forme grâce à sa capacité de sélectionneur moléculaire une surface qui retient les odeurs et les déchets moléculaire [79].

#### **III.2.1.6.3 construction**

L'utilisation de la mordénite peut prévenir les saignements, la ségrégation et la délamination du béton frais de manière à rendre le processus plus facile de pompage, de diminuer la perméabilité du béton durci, améliorer la durabilité, d'augmenter la résistance du béton et de minimiser la fissuration causé par le retrait [80].

### **III.2.2 Le danger de la mordénite sur la santé**

Malgré sa grande importance elle représente un danger potentiel pour la santé en raison de la nature fibreuse de certaines occurrences morphologiques cristallines de mordénite le traitement de ces minéraux fibreux mordénite peuvent présenter des risque pour la santé similaires à ceux de l'érianite et l'amiante. Par conséquent, la roche sédimentaire mordénite portant devrait être soigneusement examinée pour déterminer la



morphologie cristalline avant de l'utiliser. Les formes fibreuses doivent être utilisées uniquement avec les précautions nécessaires pour prévenir l'exposition pour les humains et les animaux, en particulier respiratoire, lors de l'extraction, le traitement, la manipulation et l'utilisation des matériaux [81].

## PARTIE II

### MATÉRIELS, MÉTHODES ET CARACTÉRISATION DE L'ADSORBANT

#### II.1 Méthodes et caractérisation

Plusieurs techniques complémentaires sont présentées dans ce chapitre elles ont été utilisées lors de ce travail pour la caractérisation des échantillons et pour l'analyse des solutions.

##### II.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourier est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, Elle permet de détecter des vibrations caractéristique des liaisons chimique présentent dans le matériau [82].

Le spectre d'échantillon analysé a été obtenu grâce à un spectromètre SHIMADZUE FRTI 8400s, sur une gamme de 400 à 4000 $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

##### II.1.2 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases minéralogiques contenues dans notre adsorbant.

###### II.1.2.1 Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et principalement par les électrons. Dans les solides cristallins, les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase à  $n$  fois ( $n$ =nombre entier) leur longueur d'onde :

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

Avec

$\lambda$  : longueur d'onde de rayonnement utilisé.

$\theta$  : l'angle de réflexion.

$d$  : distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille.

$n$  : l'ordre de réflexion.

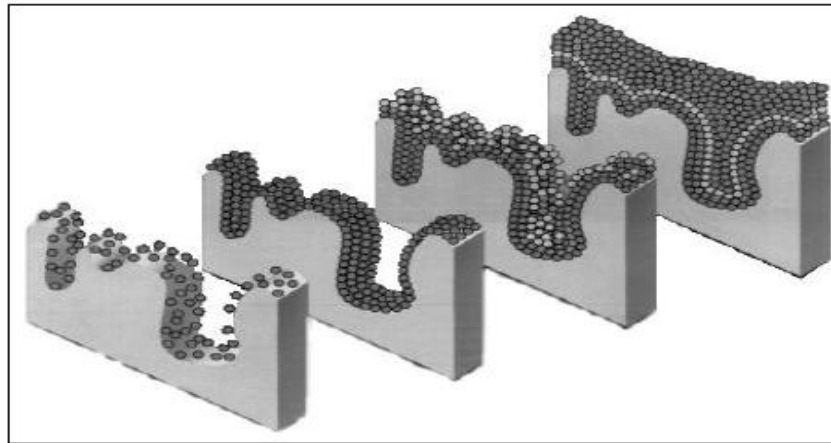
Cette relation permet à partir des valeurs de l'angle d'incidence de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristique du matériau analysé [83].

L'analyse de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre à poudre de type PANALYTICAL.

### II.1.3 Mesures texturales BET

Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui été développée par Braunauer, Emmett et Teller en 1938. La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une mono-couche de molécule de gaz à la surface de l'échantillon avec pour objectif de mesurer la surface spécifique.

Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote et les mesures sont effectuées à 77.35K, température à laquelle l'azote est liquide. Avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés afin de résorber les molécules à la surface de support [83].



**Fig. II.1** : Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide

#### - Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77.35K

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

L'analyse par la méthode volumétrique est basée sur la détermination des quantités de gaz adsorbée sur l'échantillon en fonction de la pression d'équilibre. Avant d'effectuer toute adsorption, la surface des échantillons étudiés doit être débarrassée de toute espèce retenue par adsorption physique (molécules d'eau, dioxyde de carbone, ...) [84]

Ces espèces sont éliminées par dégazage sous vide à une température donnée. Dans notre étude, le dégazage de notre adsorbant est réalisé à une température 150 °C pendant 24

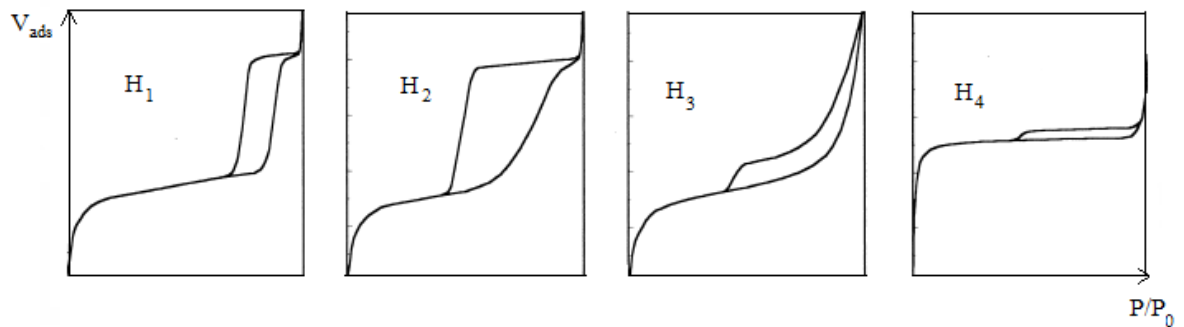
heures. Cette opération doit être effectuée très soigneusement pour obtenir les résultats reproductibles.

L'isotherme d'adsorption est déterminée par l'introduction séquentielle de quantité connue de gaz d'adsorption (l'azote) dans le porte échantillon. A chaque étape l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que le gaz adsorbé et le gaz restant soient en équilibre. L'application de la loi Boyle Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbé pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement est celle restant en équilibre [85]. A une température donnée, l'ensemble des états d'équilibres correspondant à des pressions comprise entre 0 et la pression de vapeur saturant de l'adsorbat et appelée isotherme d'adsorption [84]. Celle-ci est représentée graphiquement reportant la quantité du gaz adsorbé par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative (rapport de la pression d'équilibre du gaz et de sa vapeur saturante).

L'allure de ces isothermes nous renseigne sur la texture poreuse du matériau. Selon la classification établie par l'IUPAC (union internationale de chimie pure et appliquée) page 18.

Les différentes formes des boucles d'hystérésis par l'IUPAC sont représentées sur la figure II.2.

- La boucle d'hystérésis **H<sub>1</sub>** présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de pores de taille uniforme et sans présence d'interconnexion.
- La boucle d'hystérésis **H<sub>2</sub>** présente une branche d'adsorption inclinée et une branche de désorption quasi verticale : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.
- La boucle d'hystérésis **H<sub>3</sub>** est observée avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
- La boucle d'hystérésis **H<sub>4</sub>** est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des pores en fente. Elle est généralement rencontrée dans les isothermes de type I.



**Fig. II.2** : classification des boucles d'hystérésis selon IUPAC [84]

### - Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique pour la détermination de l'aire massique est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Le phénomène d'adsorption est réalisé grâce à des forces dites faibles ou secondaires (force de Van der Waals) à la surface du solide : ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser. Elles se manifestent toujours à des températures basses, quelle que soit la nature chimique des corps en présence.

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux publiés en 1938 de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement : il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète. Puis de calculer l'aire de cette couche, c'est-à-dire la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide dite équation BET est la suivante [83]:

$$P/[V(p_0-p)] = [1/(V_m C)] + [(C-1)/(V_m C)] * p/p_0 \quad (\text{II.2})$$

$p$  : pression d'équilibre ;

$p_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à température de l'essai en mmHg ;

$V$  : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression  $p$  ;

$V_m$  : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbant ;

C : constante caractéristique du système gaz-solide étudiée. Elle est liée à la chaleur différentielle d'adsorption ( $E_i$ ) et la chaleur latente de liquéfaction de l'adsorbant ( $E_L$ ) par la relation suivante :

$$C = \exp [(E_i - E_L)/RT] \quad (\text{II.3})$$

R : constante des gaz parfait et T la température absolue :

Pour des pressions relatives comprises entre 0.05 et 0.35 ; on porte sur un diagramme

Les valeurs du premier membre de relation en fonction de  $p/p_0$ , on obtient une droite dont la pente  $\alpha$  et l'ordonnée  $\beta$  permettent de déterminer les valeurs de  $V_m$  et la constante C par les relations suivantes :

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

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

La valeur de  $V_m$  permet de déterminer la surface spécifique du solide étudié. En effet comme  $V_m$  est le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir la surface d'un gramme de solide d'une monocouche, la surface spécifique SBET du solide est égale à la surface occupée par une molécule de vapeur,  $\sigma$ , multipliée par le nombre de molécules contenue dans  $V_m$ .

$$SBET = \sigma \cdot [(V_m \cdot N)/VM] \quad (\text{II.6})$$

N : Nombre d'Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

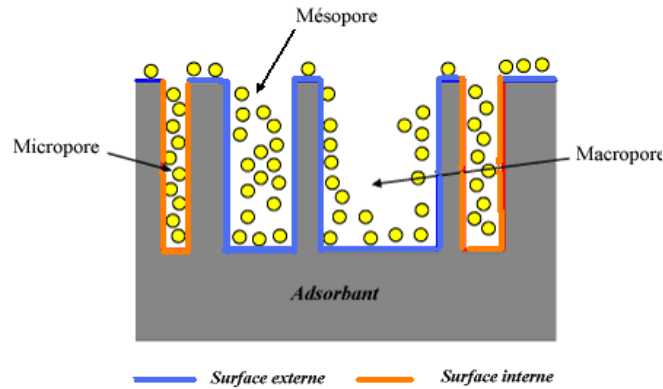
VM : volume molaire de l'azote (22.41 l/mol)

Pour l'azote à 77.35K, la valeur admise de  $\sigma$  est de  $16.2 \text{ \AA}$  et par conséquent :

$$SBET = 4.356 \cdot V_m \quad (\text{II.7})$$

#### - Caractérisation de la microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes

La surface spécifique représente la surface totale d'un adsorbant, elle est constituée de la surface interne et de la surface externe. Il est nécessaire de distinguer la surface interne et la surface externe d'un adsorbant (Figure II.3). La surface interne est la surface microporeuse  $S_{mic}$  représentée par les parois des micropores et la surface externe comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse.



**Fig. II.3:** Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [86].

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

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

L'évaluation de la surface externe ( $S_{ext}$ ) a été proposée par Lippens et De Boer [86], dans la méthode  $t$  qui consiste à comparer les épaisseurs de la couche adsorbée, à une pression relative d'équilibre donnée, sur l'adsorbant étudié et sur le carbone qui est connu comme étant non poreux et pris comme référence.

Dans cette méthode, l'épaisseur  $t$  de la couche multimoléculaire adsorbée, pour chaque valeur de la pression relative d'équilibre, est calculée à partir du nombre de couches adsorbées  $N$  et de l'épaisseur  $e$  d'une couche monomoléculaire [87, 84]:

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

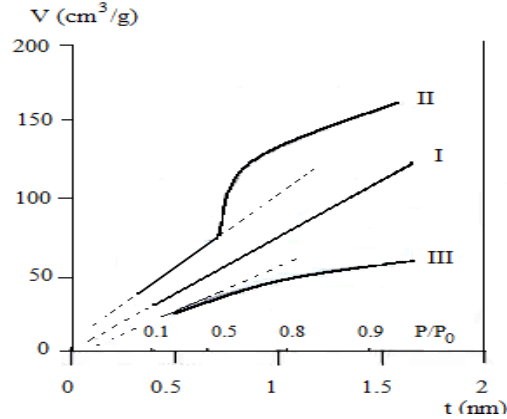
Dans le cas de l'azote adsorbé par un solide non poreux à 77 K :

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

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

De Boer constate que cette courbe, déduite des isothermes d'adsorption de l'azote à 77.35 K, est pratiquement la même pour un grand nombre d'oxydes non poreux et il en déduit que cette courbe  $t = f(P/P_0)$  est une courbe universelle.[84, 88]

De Boer propose alors de retracer les isothermes d'adsorption obtenues avec des adsorbants inconnus, dans les coordonnées  $V_{\text{ads}} = f(t)$ . La courbe ainsi obtenue, appelée courbe transformée  $t$ , peut prendre les trois formes représentées sur la figure II.4 [84].



**Fig. II.4** : Les trois formes possibles du diagramme-t les plus rencontrées pour l'adsorption de l'azote sur les solides [88].

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

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

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

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

Formule de Harkins-Jura :

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



Formule de Halsey :

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

L'exploitation de la courbe transformée  $t$  ( $t$ -plot), nous permet de déterminer d'une part, la surface externe et d'autre part, la surface microporeuse et le volume des ultramicropores. Dans le cas de l'azote adsorbé à 77.35 K, la surface externe se calcule à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe, dans le domaine  $3,5\text{Å} < t < 5\text{Å}$ , par la relation suivante [88]:

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

Où

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

La surface microporeuse est obtenue par différence entre la surface totale (BET) et la surface externe. Le volume des ultramicropores est donné par l'ordonnée à l'origine [84].

#### - Détermination du volume microporeux

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

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

Où :

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

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

Où :

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

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

$V_M$  : Volume molaire (22414  $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$\rho$  : Masse volumique de l'azote (0,808 g/  $\text{cm}^3$ ).

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

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

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

Où :

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

T : Température (K);

K : Constante caractérisant la dimension des pores du solide ;

$\delta$  : Coefficient d'affinité de la vapeur. Il est égal à 0,33 pour l'azote à 77.35K.

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

#### - Détermination de la distribution poreuse

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

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

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

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

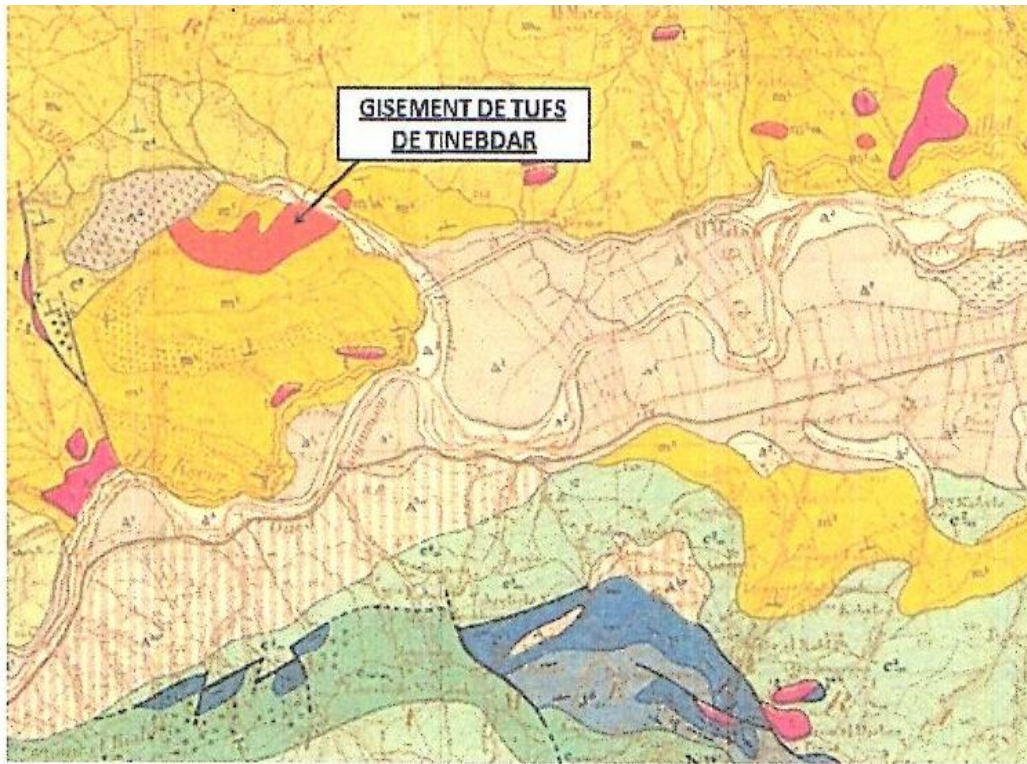
Une étude comparative entre la surface spécifique BET ( $S_{\text{BET}}$ ) et la surface cumulée obtenue par la méthode BJH ( $S_{\text{cum}}$ ) peut nous fournir certaines indications supplémentaires sur la forme des pores présents dans le matériau [88, 84]:

- Si  $S_{\text{cum}} > S_{\text{BET}}$ , les pores peuvent être cylindriques fermés à une extrémité, ou être ouverts aux deux extrémités et posséder des parties de section importante séparées par des étranglements ; ils peuvent également être en forme de bouteille.

- Si  $S_{cum} < S_{BET}$ , les pores contiennent de nombreuses cavités sphéroïdales. De plus, différence importante peut être due à la présence de micropores dans le solide.
- Si  $S_{cum} \approx S_{BET}$ , les pores sont de formes tubulaires ouverts aux deux extrémités.

## II.2 Les réactifs utilisés

- Soude (NaOH) de marque BIOCHEM CHEMOPHARMA
- NaCl de marque BIOCHEM CHEMOPHARMA
- Acide chlorhydrique (HCl) de marque SIGMA-ALDRICH
- **Adsorbant** : un échantillon provient de gisement de tuff de tinebdar (bejaia) d'origine volcanique, qui contient plus de 50% de la mordénite naturelle le reste des autres éléments.



**Fig. II.5** : Extrait de la carte géographique de la région de Sidi Aich [89]

**Tableau II.1** : Caractéristiques physico-chimiques de la roche [90]

paramètre	Résistance a la compression (Kg.f/cm <sup>2</sup> )	Poids volumique (t/m <sup>3</sup> )	Porosité (%)	Humidité naturel(%)	Adsorption d'eau(%)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
	79.77	1.76	25.99	2.80	2.80	21.78

### Caractéristique géochimique de la roche

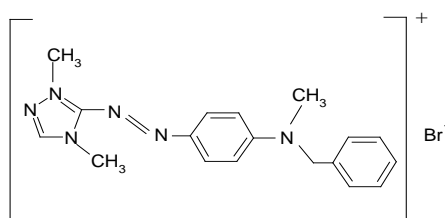
**Tableau II.2:** Composition chimique de la roche [90]

Echantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	PAF
	65.54	15.12	3.00	3.04	1.19	0.34	2.93	2.43	4.8

L'analyse géochimique révèle un tuf très riche en élément acide SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### - Adsorbat

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



**Fig. II.6 :** Structure chimique du colorant textile Rouge Asucryl [91].

**Tableau II.3 :** Caractéristique du colorant Rouge Asucryl

Colorant	Nom commercial	Formule brute	Masse molaire	$\lambda_{\max}$ nm	Cl	CAS	Fournisseur
Rouge basique 41	Rouge Asucryl GRL	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> N <sub>6</sub> Br	400.9	532	110825	12221-69-1	AZUTEX

### II. 3 Matériels utilisés

#### - PH-mètre

Le pH et la température des solutions aqueuses de colorant ont été contrôlés à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA muni d'une électrode combinée, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la mesure de la température.

#### - Balance

Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC 32.

### - Conductimètre

La conductivité de l'eau distillée a été contrôlée avec un conductimètre à affichage numérique de marque HANNA.

### - Centrifugeuse

La séparation des mélange (solution de colorant, mordénite) a été réalisé à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich, la vitesse de centrifugation a été fixée à 300tr/min.

### - Plaque chauffante

Le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés des par plaques chauffantes a agitation magnétique de marque HEIDOLPH, la vitesse d'agitation est fixée à 300tr/min.

### - Spectrophotométrie d'adsorption

Pour connaître cette méthode le taux d'adsorption de colorant par la mordénite, il est nécessaire de connaître leurs spectres d'absorption dans le proche ultraviolet-visible pour déterminer ces spectre d'absorption .un montage expérimental a été conçu au laboratoire il permet de mesurer l'absorption de composés organiques dissous dans l'eau, tels les colorants

La spectrophotométrie visible est utilisée pour doser les molécules présents en solution lorsque celles-ci sont capables d'adsorbe des photons dans la gamme de longueurs d'onde 400nm-800nm.

Le spectrophotomètre utilisé est un spectrophotomètre à un faisceau de marque SHIMADZU UV mini 1240.

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage Spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.C.L \quad (\text{II.17})$$

Avec:

**A** : Absorbance ;

**ε** : Coefficient d'extinction spécifique du soluté ;

**L** : Epaisseur de la cellule optique ;

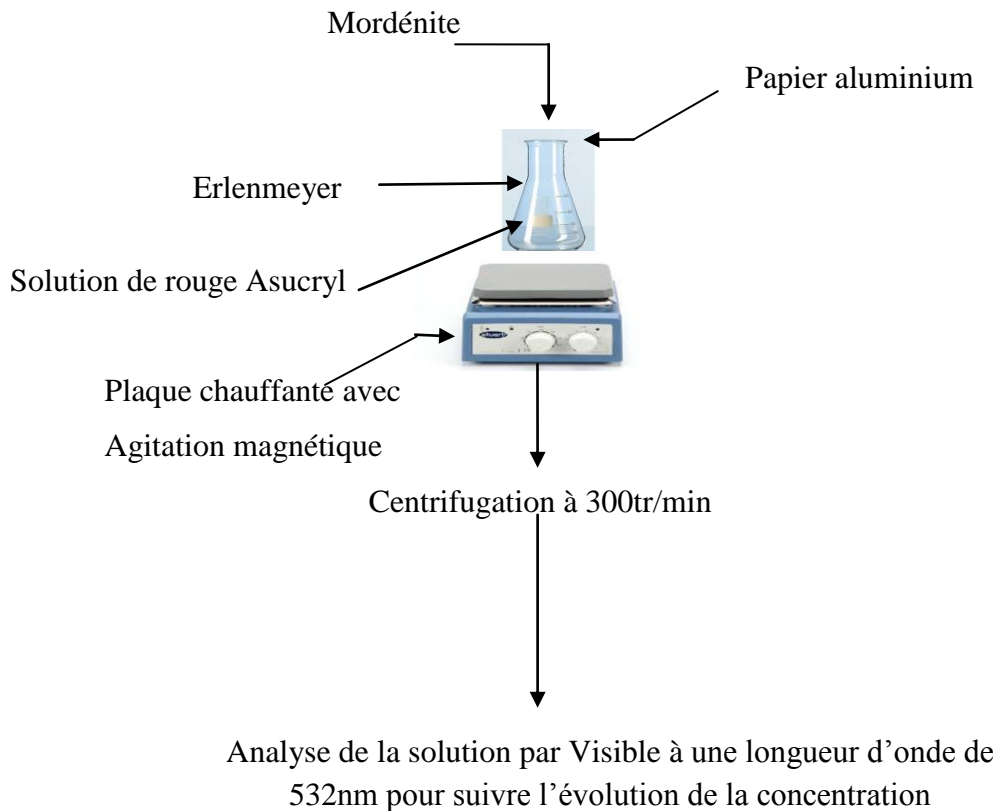
**C** : La concentration du soluté ;

## II.4 Protocole expérimental

Tous les essais d'adsorption quel que soit le paramètre étudié, sont réalisés aux conditions statiques à température ambiante (20°C), une masse de 0,03g d'adsorbant ( la mordénite) est introduite dans un erlenmeyer en verre de 250ml, à laquelle est ajoutée 50 ml d'une solution rouge asucryl ,le mélange hétérogène reste sous agitation à un temps défini et

protégé de la lumière par le couvercle de l'agitateur afin d'éviter la décomposition du colorant. Par la suite les échantillons sont centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse à 300tr/min pour séparer les deux phases liquide et solide (adsorbant et adsorbé), La solution est analysée par spectrophotomètre UV-Visible pour déterminer la concentration du colorant après adsorption, à une longueur d'onde maximale de 532nm à partir de la courbe d'étalonnage.

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



**Fig. II.7 :** Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption.

- **Méthode de dosage**

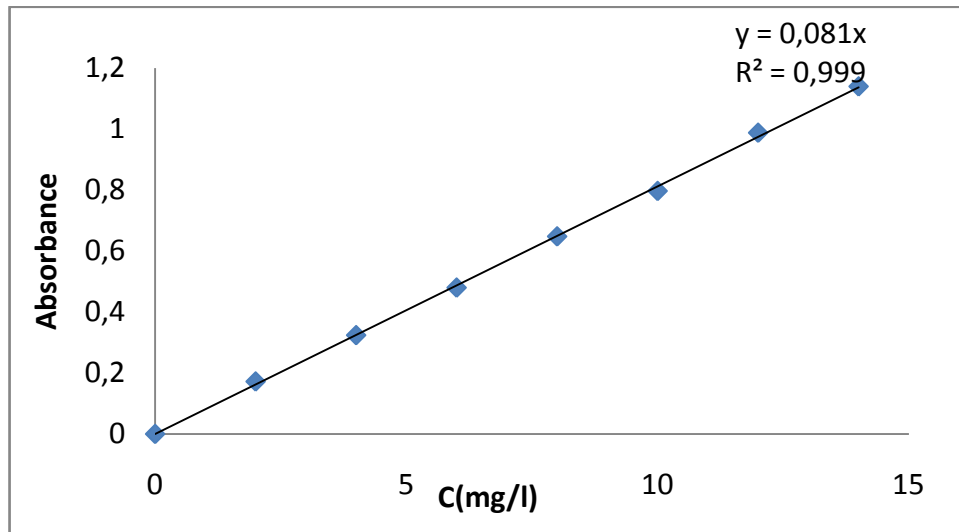
Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-Visible à mono faisceaux de marque UV min-1240 SHIMADZU.

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.

- **Préparation des solutions étalons**

A partir de la solution mère du colorant textile (rouge Asucryl) de concentration 1g/l, nous avons préparé une série de solutions de concentrations variant de 25 à 100mg/l par dilutions successives. Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV-Visible. Nous avons établi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance optique en fonction de la concentration C des solutions obéissant à la loi de Beer Lambert.



**Fig. II.8 :** Représentation de la courbe d'étalonnage déterminée.

- **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:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \cdot V \cdot 10^{-3} \quad (\text{II.18})$$

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

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

m : Masse de solide (g);

V : Volume de la solution (ml) ;

- **Détermination du taux d'élimination du colorant (% élim)**

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

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

Où :

$C_e$  : Concentration résiduelle du colorant de BM à l'équilibre (mg/l) ;

$C_i$  : concentration initiale de colorant (mg/l) ;



## Partie III

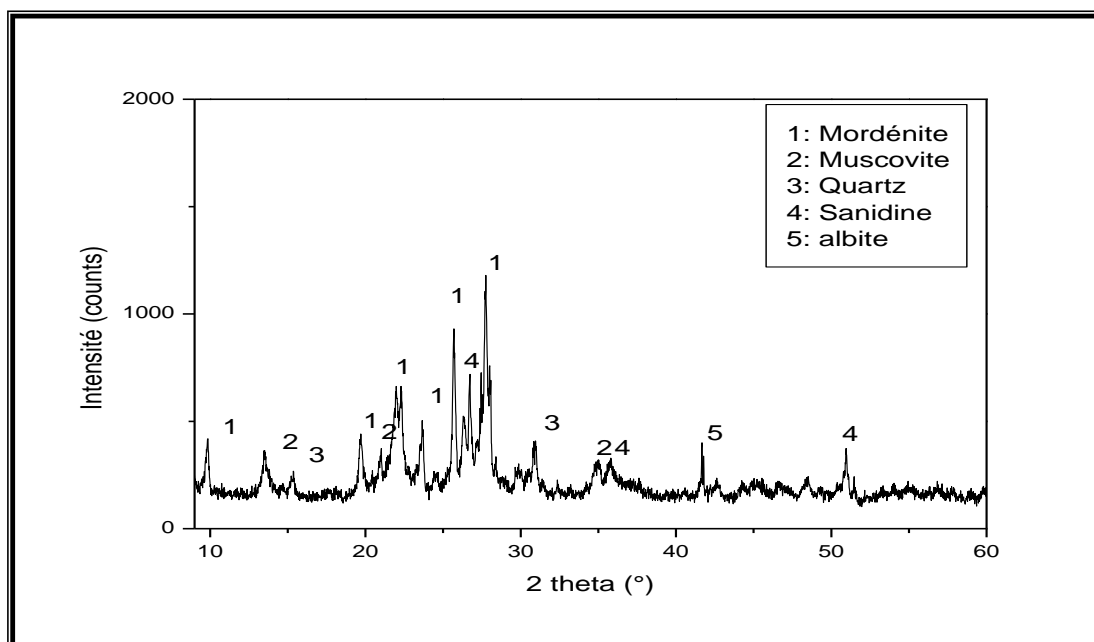
## Résultats et discussion

Cette partie est consacrée à caractériser notre adsorbant par des méthodes physico-chimiques et de présenter les différents essais d'adsorption du colorant rouge Asucryl sur la poudre minérale du tuf de Tinebdar qui contient plus de 50% du minéral mordénite.

### III .1. Caractérisation de la mordénite naturelle

#### III .1.1 Analyse minéralogique par (RDX)

La diffraction des rayons x permet de caractériser les différentes phases minéralogiques qui constituent la poudre étudiées. Le diffractogramme obtenue est représenté sur la figure III.1.



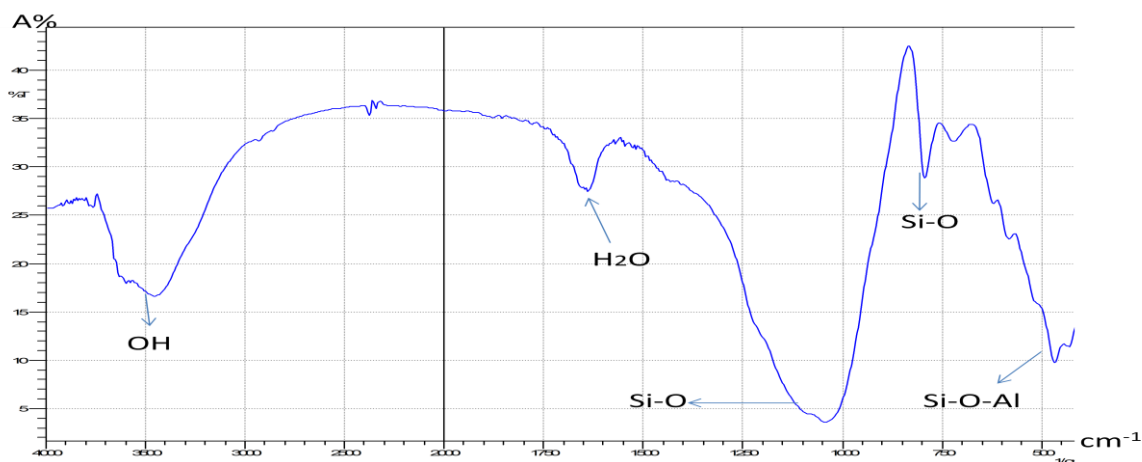
**Fig. III.1** : Représentation de spectre DRX de la mordénite

Les phases minéralogiques identifiées sont :

- La mordénite est identifiée par des pics intenses à  $2\theta$  égale  $28.53^\circ$  et  $26^\circ$  dans le diffractogramme suivi d'un pic moins intense de sanidine à l'angle  $2\theta$  égale  $26.79^\circ$ , d'autre phases minéralogiques ont été identifiées à de faibles intensités telles que l'albite, le quartz et la muscovite.

#### III .1.2 Analyse spectroscopie infrarouge

L'analyse à spectroscopie infrarouge nous permet d'identifier les groupements fonctionnels présent dans la mordénite naturelle étudiée.



**Fig. III.2** : présentation de spectre infrarouge de la mordénite [92].

L'analyse du spectre IR révèle les bandes d'absorption à :

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

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

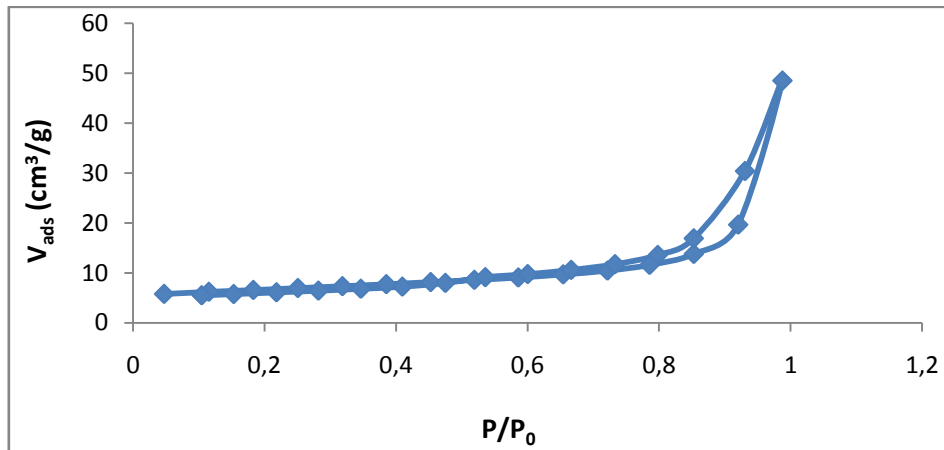
La connaissance de la texture d'un matériau est importante en adsorption. En effet, la capacité d'adsorption est reliée à la surface active disponible, à la forme et les dimensions des pores du matériau. Les grandeurs utilisées pour caractériser la texture d'un solide sont :

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

#### - Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77,35k

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

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



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

Les isothermes d'adsorption du gaz d'azote obtenues sur l'adsorbant s'apparentent au type IV de la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants mésoporeux dont le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å. De plus, la courbe présente une hystérésis lors de la désorption. Nous avons identifié la ressemblance de cette hystérésis avec le type H<sub>3</sub> selon la même classification. En effet, la boucle d'hystérésis de type H<sub>3</sub> peut être attribuée aux solides ayant des pores en fente de tels pores se rencontrent dans le solide composé principalement d'agrégats de particules plates ou de couches qui est typique à la structure du matériau.

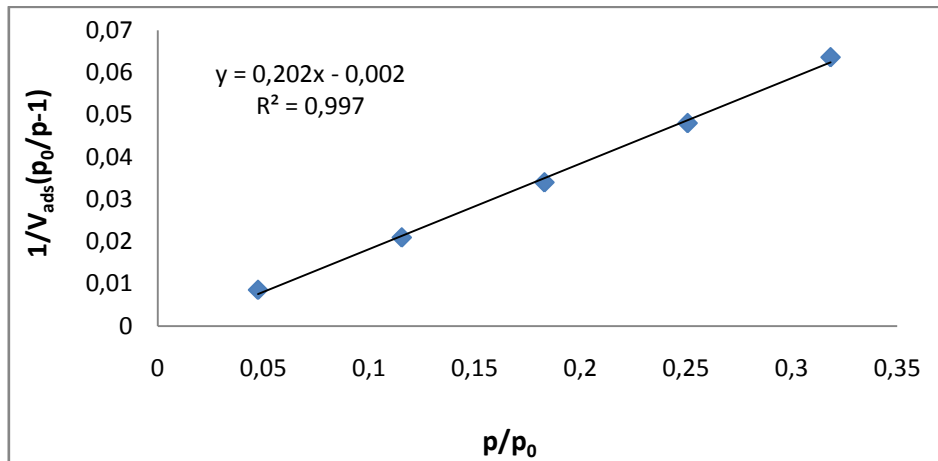
- **Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des matériaux**

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

- **Détermination de la surface spécifique**

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

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



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

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

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

**Tableau III.1** : Représentation des résultats obtenue à partir de la droite

adsorbant	$\alpha$ (pente)	$\beta$ (à l'origine)	C	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
Zéolite naturelle	0,202	-0.002	-100	5	21,78

#### - Détermination du volume poreux total

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

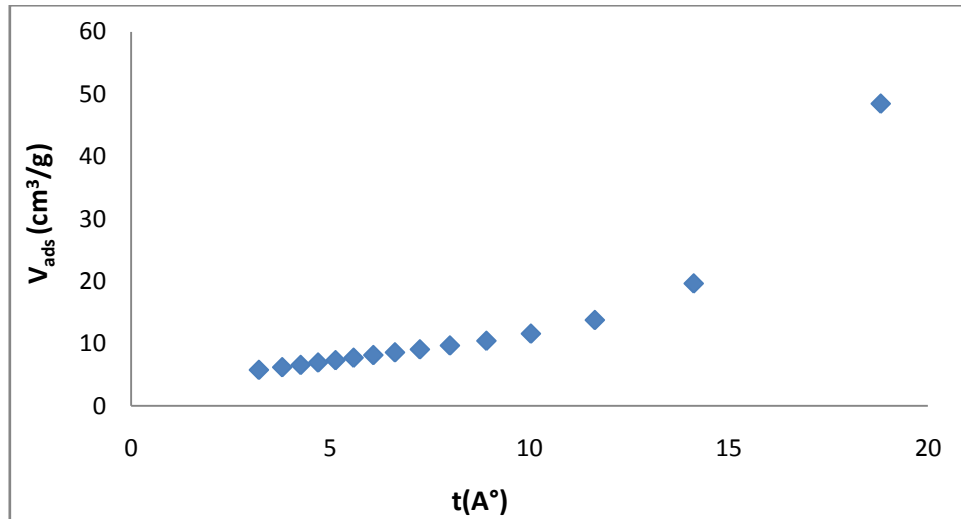
A partir d'isotherme d'adsorption d'azote à 77,35k, le volume d'azote adsorbé à la saturation ( $P/P_0=0.98736$ ) est 48,4995 cm<sup>3</sup>/g, le volume total poreux est égale à 0,07502cm<sup>3</sup>/g

#### - Etude de la porosité

A fin de mettre en évidence la microporosité, la littérature fait appel à la méthode du diagramme-t(t-plot qui consiste à décrire l'épaisseur statistique (t) des couches adsorbées en

fonction de la pression relative. L'estimation de cette épaisseur  $t$  est tirée soit avec l'équation II.11 ou II.12 (page 33,39).

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



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

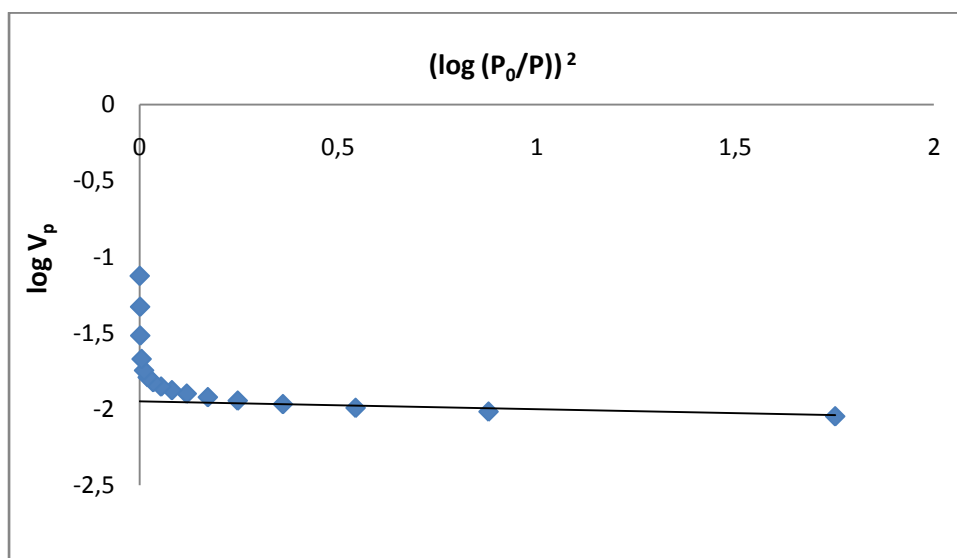
La surface externe est donnée par la pente de la partie linéaire de la courbe t-plot, dans le domaine  $3.5\text{Å} < t < 5\text{Å}$ , en multipliant cette pente par 15.47 quant à la surface microporeuse, elle est obtenue en faisant la différence entre la surface totale (BET) et la surface externe. Le volume des ultra-micropores est donné par l'ordonnée à l'origine (dans les conditions STP), pour avoir le volume dans les conditions normales on doit multiplier la valeur du volume obtenue graphiquement par le coefficient de conversion 0,001547. Les résultats obtenus pour l'adsorbant sont regroupés dans le tableau III.2

**Tableau III.2** : Résultats BET obtenu :

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

### - Détermination du volume microporeux

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



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

A partir de la figure III.6, on remarque que les points expérimentaux relatifs à la mordénite naturelle, pour les faibles pressions, se placent sur une droite dont l'ordonnée à l'origine définit la valeur du volume d'azote adsorbé dans les micropores ( $V_{\text{mic}}$ ) et donc le volume développé par les micropores du solide. Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau III.3.

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

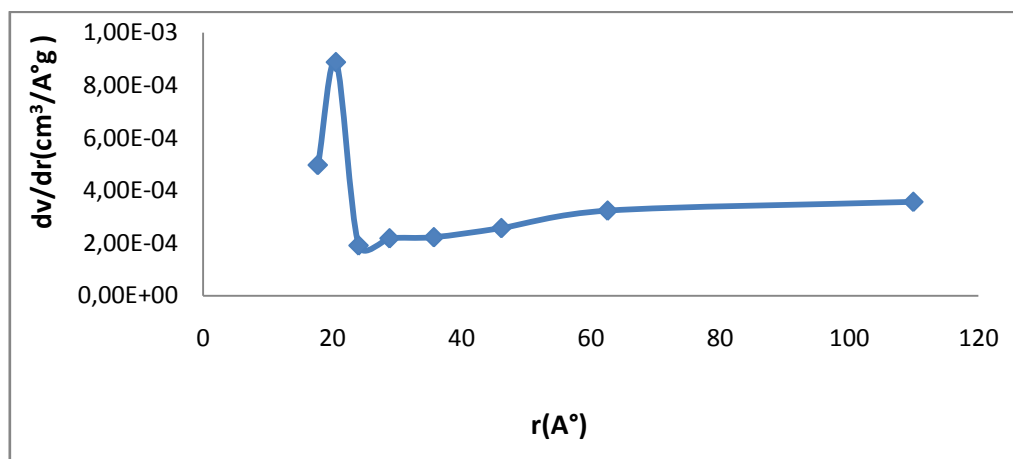
Système	Mordénite naturelle
Ordonnée à l'origine	-1,85
Volume microporeux (en $\text{cm}^3$ de liquide / g d'adsorbant)	0.0141

### - Détermination de la distribution poreuse

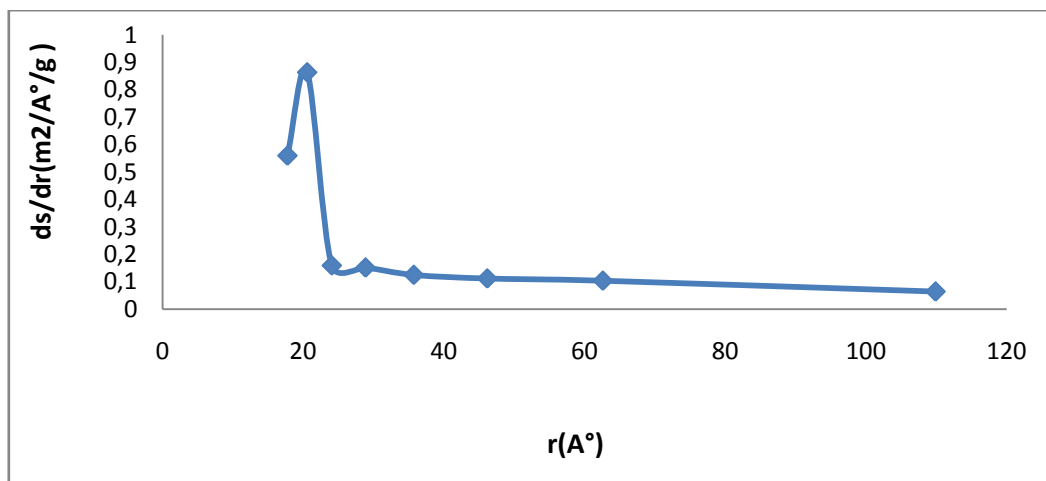
Les indications globales de caractérisation texturale notamment la surface spécifique, le volume poreux et le rayon moyen des pores sont insuffisantes pour une description complète de la texture du solide. Il est souvent plus intéressant de connaître la manière dont la surface et le volume poreux se répartissent entre les différents rayons. Cette étude (volume et

surface cumulés des pores, répartition des surfaces et des volumes des pores, le diamètre des pores) a été réalisée par la méthode BJH qui consiste à analyser pas à pas l'isotherme d'adsorption ou de désorption de l'azote à 77.35 K.

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



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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec :

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



A partir de la caractérisation texturale, on conclut que :

- La mordénite naturelle possède des pores en forme de fente.
- La mordénite naturelle est un matériau mésoporeux.
- La mordénite naturelle est un matériau contenant à la fois des mésopores et des micropores [92].

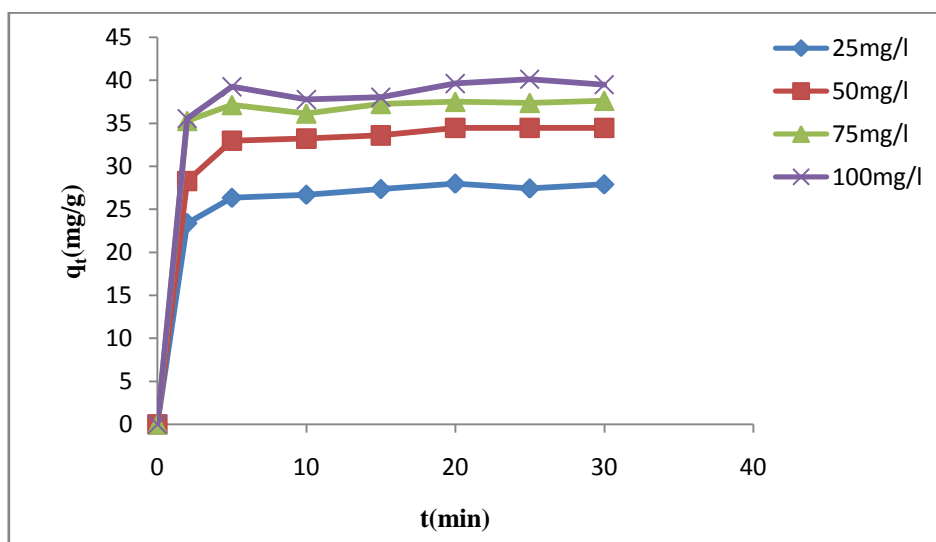
### III.2. L'influence de différents paramètres sur l'adsorption

De nombreux paramètres peuvent influencer sur l'élimination du colorant textile par la poudre minérale étudiée tels que le temps de contact, la concentration d'adsorbant, la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant et la force ionique.

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

Les essais d'adsorption du colorant sur l'adsorbant ont été réalisés à pH =6 pour des concentrations 25mg/l, 50mg/l, 75mg/l, 100mg/l, avec la masses de mordénite 0.05g et l'agitation 300tr/min.

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant par l'adsorbant comme premier paramètre est de son importance pour le reste des expériences, car il nous permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre.



**Fig. III.9 :** Evolution de la quantité du colorant adsorbée par la mordénite en fonction du temps de contact

La figure III.9 montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient lente au cours du temps pour atteindre l'équilibre. Le temps d'équilibre d'adsorption de colorant est 10min.

La cinétique d'adsorption rapide enregistrée pendant les premières minutes expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface du matériau au début du processus d'adsorption.

La diminution de la vitesse d'adsorption au court du temps est due à l'occupation des sites encore vacants et l'apparition des forces de répulsion entre les molécules du colorant adsorbées et celles qui se trouvent en solution.

### III.2.2 Influence de la masse d'adsorbant

L'influence de la variation de rapport m/S sur la quantité de colorant adsorbée a été étudiée par la mise en contact des solutions de colorant à une concentration initiale de 50mg/l en variant la masse de l'adsorbant de 0.1g/l à 2 g/l.

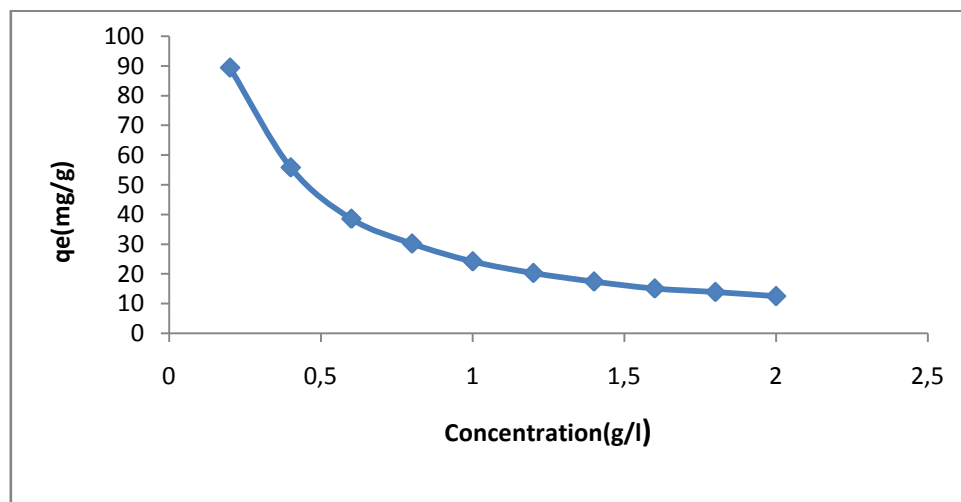


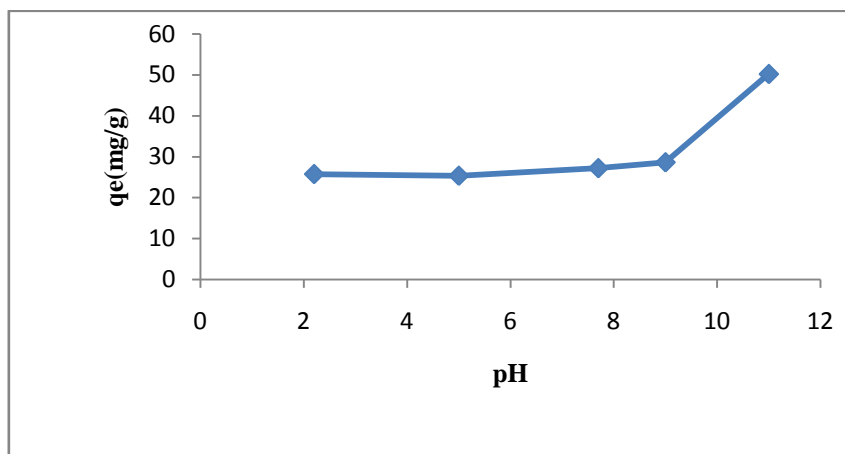
Fig.III.10 : Effet de variation de rapport m/S sur la capacité d'adsorption

Nous remarquons que la capacité d'adsorption varie inversement avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Cela peut être dû à la l'atteinte difficile des molécules de rouge Asucryl les sites de l'adsorbant causé par l'encombrement de l'excès de la masse de l'adsorbant.

### III .2.3. Influence du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption.

L'étude est réalisée par la mise en contacte de 50 ml avec 0.03g de l'adsorbant à des pH 2.2, 5, 7.7, 9, 11, la solution est ajustée par adition de la solution de HCl (0.1N) ou NaOH (0.1N).



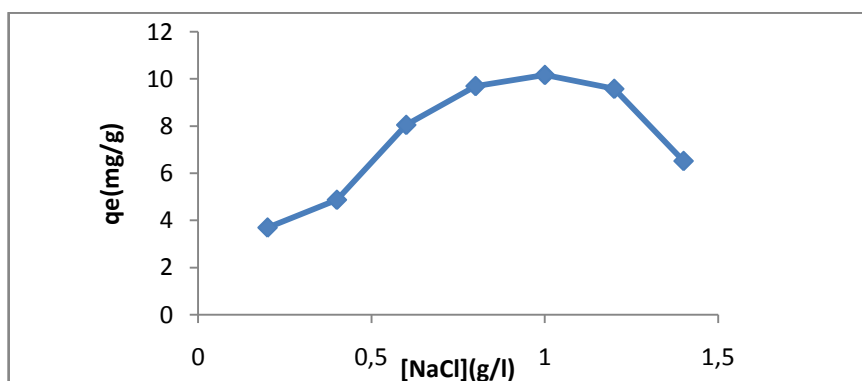
**Fig. III.11** : Effet de la variation de pH sur la quantité adsorbée par la mordénite

Les résultats de la figure III.11 a mis en évidence que la quantité du colorant adsorbée augmente avec l'augmentation de pH du milieu. Les faibles valeurs de la quantité du colorant adsorbée au milieu acide peuvent être attribuées à la compétition entre les cations de colorant et les protons ( $H_3O^+$ ) pour occuper les sites d'adsorption d'une part et à la répulsion électrostatique qui existe entre la surface des matériaux chargée positivement et les molécules de colorant cationique d'autre part.

### III .2.4. Influence de la force ionique sur l'équilibre d'adsorption de colorant sur la mordénite

L'ajout de NaCl conduit à l'augmentation de l'adsorption du colorant figure III.12 l'addition du sel favorise le processus de rapprochement-association des particules de la rouge Asucryl-adsorbant, donc la formation d'une porosité nouvelle et des sites de surface nouveaux où les molécules du colorant seront piégées.

L'adsorption de colorant diminue à partir de 1g/l due à l'encombrement des ions de  $Na^+$  et  $Cl^-$  dans la solution.

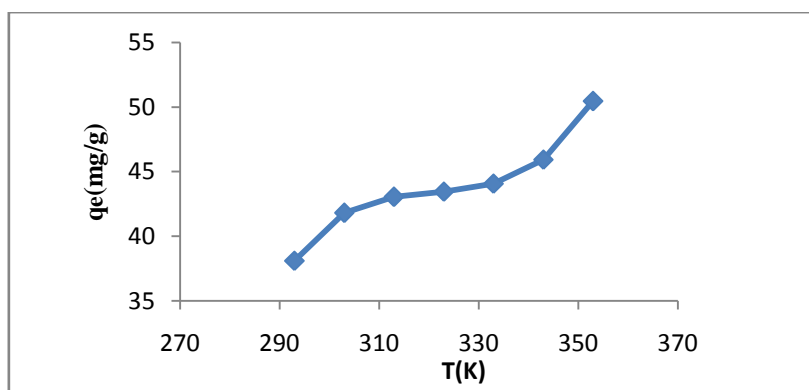


**Fig. III.12** : Effet de la force ionique sur l'adsorption sur la quantité adsorbée par la mordénite

### III .2.5. Influence de la température

L'étude de l'influence de la température sur la quantité du colorant adsorbée par la mordénite a été réalisée avec des températures variées de 20°C à 80°C et les autres paramètres sont fixés, la concentration 50mg/l, vitesse d'agitation 300tr/min la masse de l'adsorbant est de 0.6g/l.

La figure III.13 représente les résultats d'adsorption de colorant en fonction de la température par la mordénite naturelle



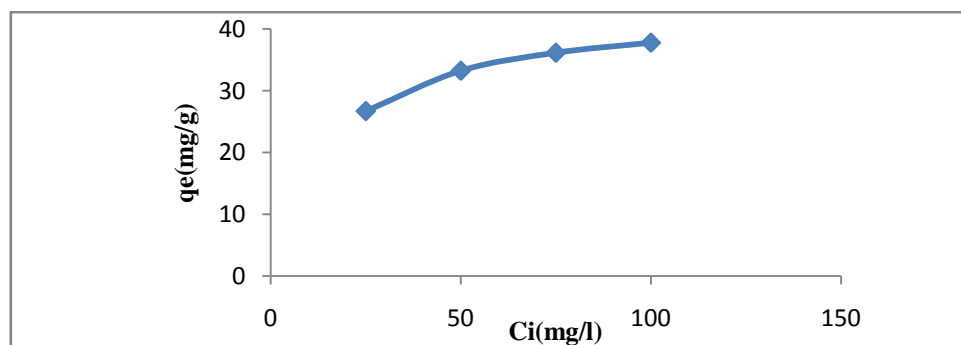
**Fig. III.13 :** Effet de la température sur la quantité de colorant adsorbé par la mordénite.

L'analyse des résultats de la figure III.13 montre que la quantité de colorant fixée sur la mordénite augmente avec l'augmentation de la température. Par conséquent la quantité du colorant adsorbée est favorisée par la température, cela indique que la mobilité des molécules de colorant augmente avec l'élévation de la température.

Ces résultats peuvent également être expliqués par l'agrandissement de taille des pores et/ou l'activation de la surface d'adsorbant à températures élevées.

### III.2.6. Effet de la concentration initiale de colorant sur l'adsorption

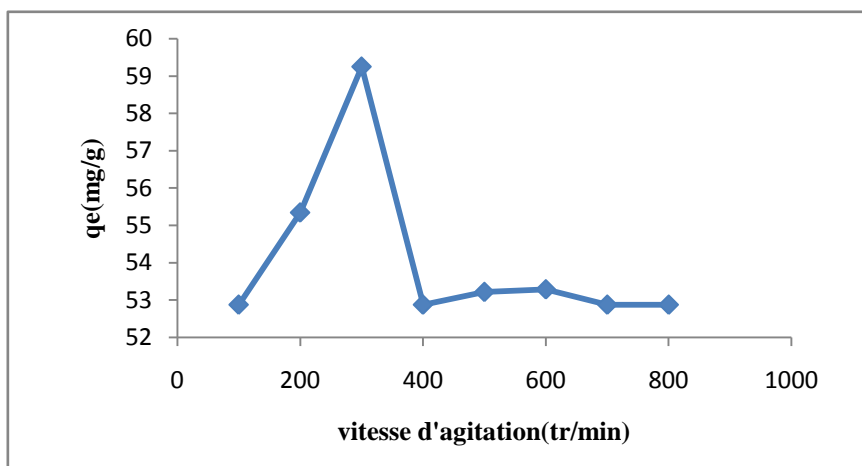
La figure III.14 nous montre l'effet de la concentration initiale de colorant sur la quantité adsorbée à l'équilibre.



**Fig.III.14:** Influence de la concentration initiale de colorant sur l'adsorption

Les résultats tracés sur la figure III.14 implique que la quantité de colorant adsorbé par la modénite augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant utilisé.

### III .2.7 Influence de la vitesse d'agitation



**Fig. III .15** Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de colorant

Les résultats de la figure III .15 ont mis en évidence que l'augmentation de vitesse d'agitation augmente la quantité adsorbée, elle atteint le maximum à 300tr/min .Au delà de cette valeur la capacité d'adsorption diminue et se stabilise après 400tr/min. Par conséquent la vitesse d'agitation optimale est de 300tours /min.

Les quantités adsorbées pour les valeurs supérieures à 400tr/min sont dues à une dispersion incomplète des particules de l'adsorbant ce qui génère des agglomérats d'adsorbant et par conséquent elle fait diminuer la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, induisant ainsi une augmentation de la résistance de transfert de matière à l'intérieur de film d'interface liquide-solide.

### III .2.8. Le taux d'élimination de rouge Asucryl par la mordénite naturelle

Les résultats du taux d'élimination de rouge Asucryl à différentes concentrations initiales sont regroupés dans le tableau III.6.

**Tableau III.6** : Le taux d'élimination de rouge Asucryl à déférentes concentrations initiales.

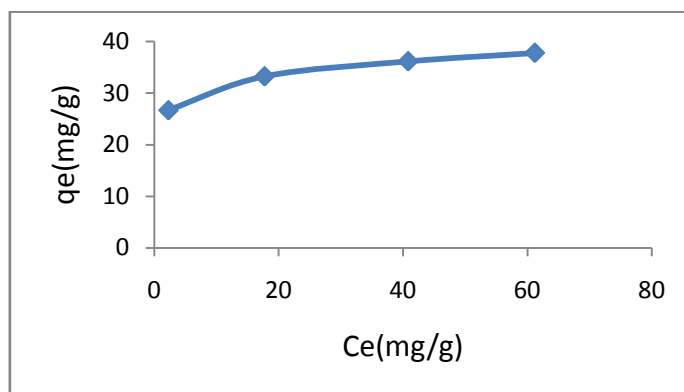
concentration	25mg/l	50mg/l	75mg/l	100mg/l
Taux d'élimination	90.76%	64.46%	45.51%	38.77%

### III .3 Isothermes d'adsorption

Pour compléter l'étude de l'adsorption du colorant sur la mordénite. Nous avons examiné l'isotherme d'adsorption. D'une manière générale, les isothermes d'adsorption traitent la distribution des molécules de l'adsorbant entre la solution et la surface du matériau (la mordénite). Ce partage obéit à des relations précises qui représentent la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'équilibre.

#### III .3.1 Type d'isotherme d'adsorption

Dans le but de définir le type d'adsorption, nous avons représenté la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre



**Fig. III.16:** Isotherme d'adsorption du colorant sur la mordénite.

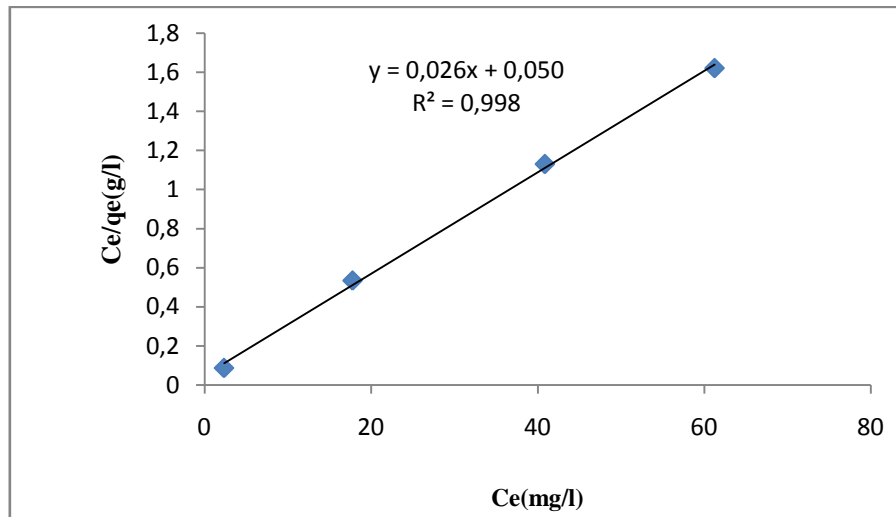
La figure III.16 montre la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre est de type H. Ces types d'isothermes peuvent être expliqués soit par le modèle de Langmuir ou Freundlich. Il est obtenu avec des solutés ayant une grande affinité pour l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des ordonnées relatif aux quantités adsorbées.

#### III .3.2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Nous avons modélisé l'équilibre d'adsorption par trois modèles Langmuir, Freundlich et Elovich.

##### III .3.2.1 Isotherme de Langmuir

Le figure III.17 montre la linéarisation des données expérimentales ( $C_e/q_e=f(C_e)$ ) Obtenu lors l'adsorption du colorant par la mordénite.



**Fig. III.17** : Modèle de Langmuir

Le tracé de l'équation linéaire de Langmuir montre une bonne linéarité dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'avoir accès à  $q_{\max}$  et  $K_L$  et la quantité adsorbée à l'équilibre théorique.

**Tableau III.7** : Valeurs des constantes de Langmuir et la quantité adsorbée théorique et expérimentale

$q_{\max}$	$K_L$	$R^2$	$q_e^{th}$	$q_e^{exp}$
38.46	0.5208	0.998	21	26.68
			34.70	33.22
			36.73	36.13
			37.29	37.76

Les quantités adsorbées expérimentalement sont proches des valeurs théorique calculées par le modèle de langmuire donc nous pouvons conclure que les essais d'adsorption peuvent être décrites par le modèle de langmuire.

Calcul de facteur de séparation  $R_L$  :

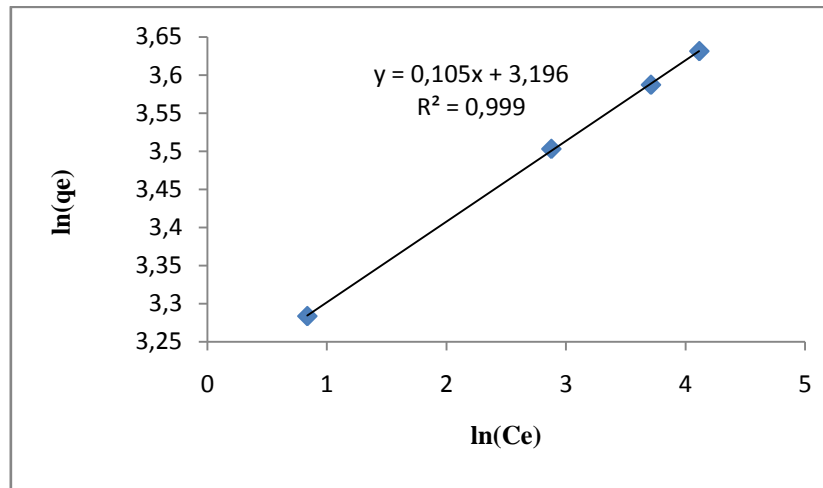
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i}$$

$$R_L = 0.0369$$

$0 < R_L < 1$  Type d'adsorption Favorable.

### III.3.2.2 Modèle de Freundlich

La linéarisation des données par le modèle de Freundlich et représentée sur la figure III.18.



**Fig. III.18 :** Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich décrit les systèmes hétérogènes et l'adsorption réversible, n'est pas limitée à la formation d'une couche unitaire complète.

**Tableau III .8 :** représentation les paramètres de Freundlich et la quantité adsorbée théorique et expérimentale

$K_F$	$1/n$	$n$	$R^2$	$q_e^{th}$	$q_e^{exp}$
24.43	0.105	9.52	0.999	26.67	26.68
				33.04	33.22
				36.06	36.13
				37.36	37.76

D'après la valeur du paramètre d'intensité  $1/n$ , qui indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. La valeur  $1/n < 1$  l'isotherme linéaire de type L. l'adsorption est favorable et la capacité d'adsorption augmente et de nouveau site d'adsorption apparaissent, et d'après le tableau III .8 on a remarqué que les quantités adsorbées à l'équilibre expérimentale et théorique sont presque les mêmes.

### III .3.2.3 Modèle d'Elovich

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme d'Elovich, exploitée sous sa forme linéaire de l'équation  $\ln(Ce/qe) = f(qe)$  est représentée sur le figure III.19.



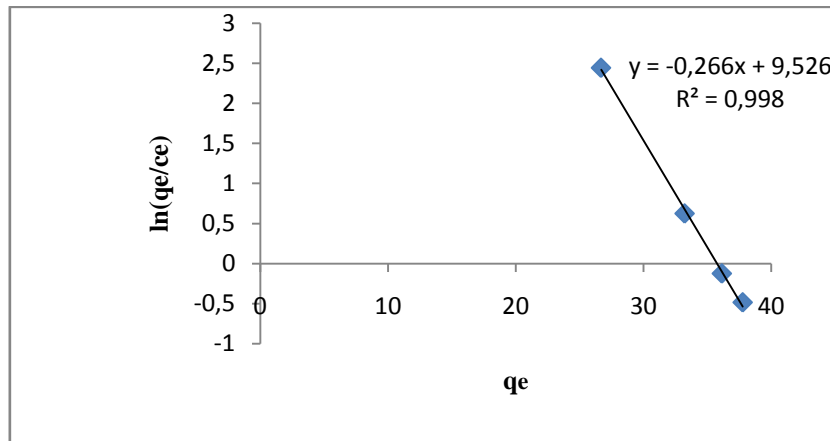


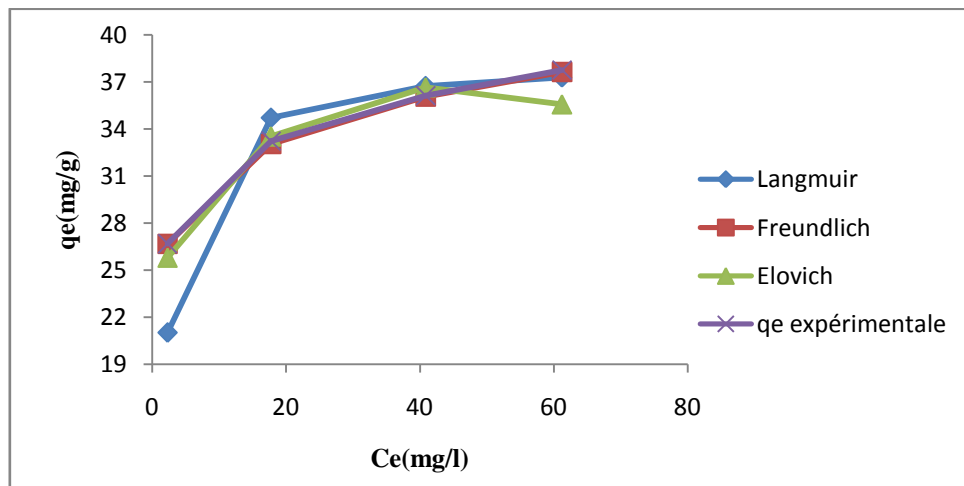
Fig. III.19 : modèle linéaire d'Elovich

**Tableau III.9** : Représentation des paramètres d'Elovich et la quantité adsorbé théorique et expérimentale

$q_m$	$K_e$	$R^2$	$q_e^{exp}$	$q_e^{th}$
3.75	3662.86	0.998	26.68	25.79
			33.22	33.52
			36.13	36.66
			37.76	35.57

Le modèle d'Elovich est basé sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augment exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouche.

Afin de constater le modèle le plus rapproché à nos résultats, nous avons tracé les isothermes des modèles testés sur la figure III .20.



**Fig. III .20** : Comparaisons des trois modèles d'isotherme d'adsorption du rouge Asucryl sur la mordénite naturelle avec celle obtenue expérimentalement.

L'étude comparative de la quantité de colorant absorbée par la mordénite à l'équilibre de chaque modèle par rapport à la quantité expérimentale du rouge Asucryl a mis en évidence que le modèle le plus rapproché est celui de Freundlich.

### III .3.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordre. Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur la mordénite pour le pseudo premier et second ordre sont déterminées graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesse pour les deux modèles à partir des droites obtenues.

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

Pour examiner le mécanisme d'adsorption nous avons déterminé les constantes de vitesse  $K_1$ , la capacité d'équilibre ( $q_e$ ) ainsi que le coefficient de corrélations ( $R^2$ ) des droites obtenues en traçant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps, pour les différentes concentrations à  $T=20^\circ\text{C}$  qui sont représentés sur les figures III.21.

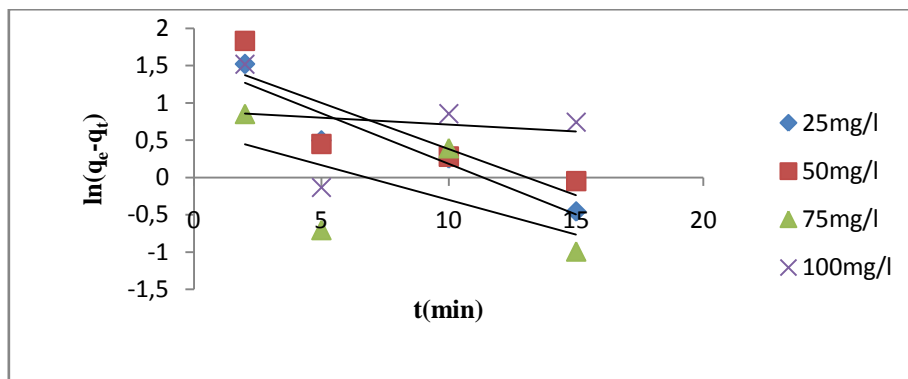


Fig. III.21 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre.

#### III.3.3.2 Modèle cinétique de second ordre

Nous avons également testé le modèle de second ordre sous sa forme linéaire c'est-à-dire en portant  $t/q_t$  en fonction de  $t$  représenté sur la Figure III.22.

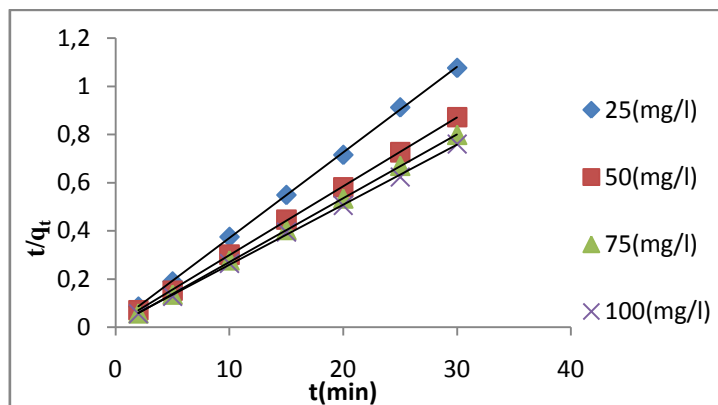


Fig. III.22 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du second ordre

L'erreur et calculé avec l'expression suivante :

$$\text{ARE \%} = [q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{th}}] / q_e^{\text{exp}} * 100$$

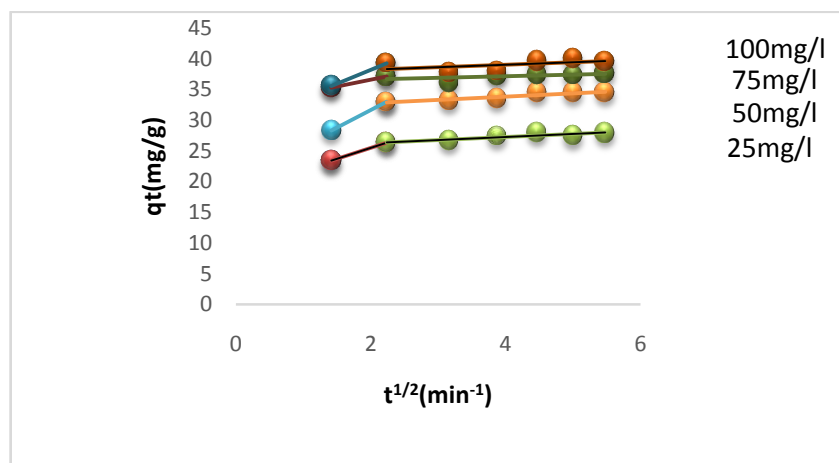
**Tableau III.10** : Les paramètres de la cinétique d'adsorption de 1<sup>er</sup> ordre et 2<sup>eme</sup> ordre.

Concentration de colorant (mg/L)	Cinétique 1 <sup>er</sup> ordre					Cinétique 2 <sup>eme</sup> ordre				
	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> <sup>th</sup>	q <sub>e</sub> <sup>exp</sup>	ARE %	K <sub>2</sub>	q <sub>e</sub> <sup>th</sup>	q <sub>e</sub> <sup>exp</sup>	R <sup>2</sup>	ARE %
25	0.136	0.898	0.64	26.68	97.60	0.081	28.57	26.68	0.999	7.08
50	0.123	0.727	0.61	33.22	98.16	0.065	37.71	33.22	0.999	13.51
75	0.093	0.370	1.57	36.13	95.65	0.135	38.46	36.13	0.999	6.44
100	0.018	0.024	1.11	37.76	97.06	0.064	41.66	37.76	0.999	10.32

Modèle de pseudo seconde ordre est très proche de celui qui est déterminé expérimentalement d'après les résultats obtenus (Tableau III.10), le modèle de pseudo seconde ordre est le plus proche pour déterminer la cinétique d'adsorption du colorant sur la mordénite.

### III.3.3.3 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

L'application de l'équation établie par Weber et Morris aux résultats expérimentaux, conduit aux valeurs de constante de vitesse de diffusion K<sub>D</sub> qui est la pente de la droite représentative  $q_t = f(t^{1/2})$  représenté sur la Figure III.23.



**Fig. III.23** : Représentation graphique selon le modèle intra particulaire pour les différentes concentrations pour la mordénite naturelle

Les résultats des coefficients de diffusion intra particulaire sont rassemblés dans le tableau III.11.

**Tableau III.11** : Les paramètres de modèle de diffusion intra particulaire

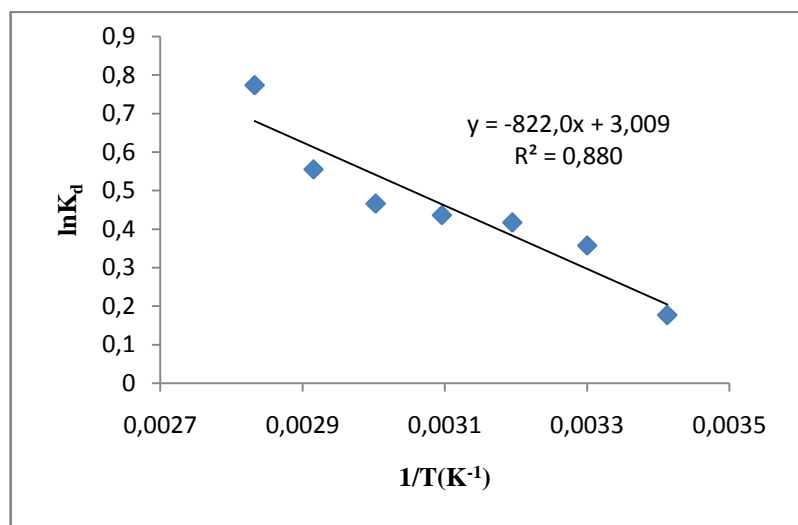
Concentration (mg/l)	$K_{D1}$	$K_{D2}$	$C_1$	$C_2$
100	4.50	0.39	29.17	37.44
75	2.25	0.37	32.08	26.07
50	5.70	0.53	20.21	31.68
25	3.59	0.48	18.3	25.29

La tracé de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  (figure III 23) présente en général deux segments se droite. Dans le premier segment dont la constante de vitesse est la plus élevée est relatif à la diffusion du soluté à travers les pores d'adsorbant tandis que le second, correspond à l'établissement d'un équilibre. L'existence de deux segments de droite dans le tracé de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  (figure III 23) indique que le processus d'adsorption de notre colorant n'est pas limité par la seule diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant. D'autre étapes telles que la diffusion à travers la couche limite, semble avoir une influence sur la cinétique d'adsorption.

### III .4 Etude thermodynamique

Le but de cette étude est déterminé les paramètres thermodynamique telle que l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre.

Le tracé des résultats expérimentaux, à partir de l'équation  $K_d$ , pour l'adsorption du colorant sur la mordénite, est représenté sur la figure III.24.



**Fig. III.24** : présentation de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$

Les valeurs des paramètres thermodynamique sont regroupées dans le tableau III.12

**Tableau III.12** : les paramètres thermodynamique

Concentration (mg/l)	Température(K)	$\Delta S^{\circ}$ (j/mol <sup>1</sup> .k <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}$ (kj.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (j/mol)
50	293	25.004	6.83	-495.35
	303			-745.39
	313			-995.43
	323			-1245.72
	333			-1495.73
	343			-1745.55
	353			-1995.592

L'analyse de paramètre thermodynamique montre que le processus d'adsorption sur la mordénite, ce fait avec des réactions spontanées et favorable ( $\Delta G < 0$ ).

La valeur positive de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  montre que l'adsorption du colorant sur l'adsorbant est endothermique.  $\Delta G^{\circ}$  diminue avec l'augmentation de la température de la solution indique que la nature spontanée de l'adsorption du colorant est inversement proportionnelle à la température.

La valeur positive de  $\Delta S^{\circ}$  indique l'augmentation de l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution durant le processus d'adsorption.

La valeur de  $\Delta H^{\circ} < 40$  Kj le type d'adsorption est physique.

## CONCLUSION GENERALE

Le travail réalisé au cours de ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées. Il a eu pour objectif d'étudier la d'adsorption du rouge Asucryl sur la poudre minérale du tuf de Tinebdar.

L'adsorbant proposé a été caractérisé par différentes méthodes telles que l'analyse par spectroscopie infrarouge IR, la diffraction des rayons x, la détermination de l'air spécifique par BET.

L'analyse DRX relève la prédominance de la mordénite.

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

Pour L'analyse texturale la forme de l'isotherme d'adsorption –désorption est de type IV de la classe I.U.P.A.C. la boucle observée d'après l'isotherme est type H<sub>3</sub>.

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

L'adsorption est le phénomène par lequel des molécules présentes dans un fluide (adsorbat) viennent se fixer à la surface d'un matériau (adsorbant) par l'intermédiaire d'interactions physiques ou chimiques.

L'étude de l'influence de certains paramètres pH, température, force ionique, vitesse d'agitation a montré que :

– L'adsorption augmente avec le pH de la solution, elle atteint le maximum au milieu basique.

– La quantité de colorant éliminée est favorisée par l'augmentation de la température.

– L'ajout de NaCl augmente l'adsorption ce résultat est dû à la formation d'une porosité nouvelle et des sites de surface nouveaux.

- La variation de la vitesse d'agitation favorise l'adsorption, cette dernière est maximale à 300tr/min puis elle diminue au-delà de cette valeur.

La modélisation des isothermes d'adsorption nous a permis, de montrer que le modèle de Freundlich décrit parfaitement les résultats d'adsorption du colorant sur le type tuf de tinebdar.

La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de 2<sup>ème</sup> ordre qui décrit la cinétique d'adsorption.

L'étude thermodynamique a révélée que le processus d'adsorption du colorant

Sur la mordénite est endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ), la valeur de  $\Delta H^\circ$  inférieure à 40 kJ montre que l'adsorption est de type physique, et sa réaction est spontanée.

- 
- [1] J.reungoat «Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone .Application au traitement d'effluents aqueux industriels» Thèse doctorat, université de Toulouse 2007.
- [2] S. BOUAFIA, « Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton », thèse doctorat université paris-est et saaddahlab 2010.
- [3] Sami Guiz, Mohamed Bagane Revue de génie industriel, Processus de transport de matière interne au cours de l'adsorption du bleu de méthylène sur argile naturelle , 7, 3-112012.
- [4] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, M.Herrmann, Appl. Catal. B : Environ ,46, 319,2003.
- [5] Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3. Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : CRI BLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ,p. 209- 238, 2011.
- [6] Capon M, Courilleu V., Valette C. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Cultureet technique. 1999.
- [7] BENAÏSSA Akila «Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif » Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine (2010/2011).
- [8] SAMIHA HAMMAMI «Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels» Thèse de doctorat l'Université Paris-Est et Tunis El Manar 2008.
- [9] Mr. Noureddine BARKA « 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 2008.
- [10] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Water Res, 30 1137-1142, 1996.
- [11] J.P. Chen, L. Wang, «Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors» Chemosphere 54, 397-404 2004.
- [12] A, Colin. Chimie organique. Tome 2 éditions paris 1970.
- [13] U.K. Tragneg, M.T. Suiclan, Water Res. 23, 267-273, 1989.
- [14] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) 125–130,2001.
- [15] M. Hedyatullah. Les colorants synthétiques.4ème trimestre, 1ère édition, 1976.
- [16] M. Lemonnier, M. Viguiet, «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore,



- Paris 7em, 2002, 104-105.
- [17] J. MAJAULT, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 161.
- [18] N. Rosenberg, X. Rousselin. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114 (1988).
- [19] R. Perrin, J.P. Scharef. Chimie industrielle. Tome 2. Edition Masson Paris, (1995).
- [20] M. Iqbal, «textile dyes» ministry of science & technology (Applied chemistry) (2008).
- [21] L. Howard. Needles, «textile fibers, dyes, finishes, and processes» University of California, Davis Davis (1986).
- [22] P. Arnaud, .Chimie organique. 17ème Edition Dunod, Paris, 2004, 433-434, 631.
- [23] J.A. Moore, «Chimie organique moderne, travaux pratiques». Université de Delaware –Traduit par Colette et Alain Staub. Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto – Distributeur exclusif pour l'Europe, MASSON, 1975.
- [24] T. Norseth, «The carcinogenicity of chromium». Environ. Health prespect, 15, 1981, 255- 270.
- [25] J. MAJAULT, « Textiles chimiques, fibers modernes». Editions Eyrolles, 161.
- [26] Knittel D. and Schollmeyer E. (1996), Prevention of water pollution in dyeing processes of synthetic textiles, Eur. Water Pollut. Control. 6, 6-10.
- [27] Petek J. and Glavic P. (1996), an integral approach to waste minimization in process industries, Resour. Conser. Recycl. 17, 169- 88.
- [28] Robinson T., McMullan G., Marchant, R. and Nigam, P. (2001), Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresour. Technol., 77, 247-255.
- [29] Papié, S., Koprivanac, N., Bozié, A.L. and Metes, A. (2004), Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process, Dyes Pigments, 62, 291-298.
- [30] Karkmaz M, Puzenat E., Guillard J. and Herrmann M. (2004), Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen, Applied Catalysis B : Environmental, 51, 183-194.
- [31] Nilsson R, Nordlinder, R. and Wass, U. (1993), Asthma, Rhinitis, and Dermatitis in Workers exposed to reactive dyes, Br. J. Ind. Med., 50, 65-70.

- [32] Gonçalves M.S.T. Oliveira-Campos A.M.F., Pinto E.M.M., Plasência P.M.S. and Queiroz M.J.R.P. (1999), Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO<sub>2</sub>, Chemosphere, Vol 39, N° 5, 781-786.
- [33] Sharma M.K. and Sobti R.C. (2000), Rec effect of certain textile dyes in *Bacillus subtilis*, Mutat. Res., 65, 27-38.
- [34] Rosenberg N, Rousselin X. and Gervais P. (1988), Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs, Documents pour le Médecin du Travail, 34, 111-114.
- [35] Azbar N., Yonar T. and Kestioglu K. (2004), Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and colour removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, Chemosphere, 55, 35-43.
- [36] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and design, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [37] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res. 25 (1991) 499-528.
- [38] Farida Harrlekas «couplage des procédés membranaires aux physico-chimiques ou biologique pour le traitement des rejets liquide de textile» université thèse de Doctorat université de Nancy France (2008).
- [39] C.E.chitour, «PHYSICO-CHIMIE DES SURFACE» 2<sup>ème</sup> Edition 2004.
- [40] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 1.
- [41] A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [42] M. Mekraoui, « Etude de l'adsorption, da la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau », Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2001).
- [43] C. MEZITI, « Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile», mémoire de magister, Université, Abderrahmane mira de Bejaia (2009).
- [44] Moulay-Rachid BABAA «Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois» thèse de doctorat l'Université Henri Poincaré, Nancy-I 2004.
- [45] F.GRIDI-BENNADJI, « Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite - kaolinite » thèse de doctorat Ecole Doctorale Sciences - Technologie - Santé Université de Limoges (2007).
- [46] E. Mechrafi, « adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux», Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2002).

- [47] N. KANNAN, M. M. SUNDARAM, « Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study», *Dyes and Pigments* 51 (2001) 25-40.
- [48] L. LIAN, L. GUE, C. GUE, « Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite», *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 126-131.
- [49] V.Lenoble, « Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants», thèse doctorat de limoge, (2008).
- [50] H. BOULKRAH, « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants», mémoire de magister, Université, 20 aout 55 skikda (2007).
- [51] V.Lenoble, « Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants», thèse doctorat de limog.
- [52] Y.S.Ho, J, C, Ng, G, Mackay, «Kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review. Separation purify», *methods* 29:189-232, 2000.
- [53] E.L.cochrane et al, «A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media », *journal of hazardous materials* 137 (2006) 198-206.
- [54] F.A.Batzias ET D.K.Sidiras, «dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems», *bioresource technology* 98 (2007) 1208-1217.
- [55] H.Y. Wang. Y.L. Zhang, H.W. Gao, « preparation and characterization of silver thiocyanate – tetrabromo – tetrachlorofluorescein inclusion material and its adsorption to synthetic dye », *colloids and surfaces A: physicochemical. Engineering. Aspects* 333(2009)126, 132.
- [56] C. MEZITI, « Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile», mémoire de magister, Université, Abderrahmane mira de Bejaia (2009).
- [57] Y. ÖNAL, C. AKMIL-BAŞAR, Ç. SARICI-OZDEMIR, «Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon», *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 194-203.
- [58] BOUDIA ABDELKADER «Synthèse et caractérisation des zéolithes à large pores (zéolithes Y et beta)» Université de D'Oran mimmoire de magister 2009
- [59] Breck et Donald W. (1974). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use.* John. Wiley & Sons, New-York.
- [60] Vania SANTOS, « caractérisation et modification de l'acidité résiduelle de zéolithes cationiques». THESE de doctorat université de poitiers.

- [61] KUHN philippe, « zéolithes et chimie organique: Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes», thèse de doctorat université de Strasbourg. juin 2011.
- [62] Toumi Nadia «Synthèse de matériaux composites micro-mésoporeux A partir de la zéolithe ZSM-5» mmoire de magister Université de d'Oran 2006.
- [63] Y, BOUIZI «Micro-composites formés d'une couche continue de zéolithe recouvrant un cœur de zéolithe Etude des processus de formation ». Thèse de doctorat Université de Haute Alsace 2005.
- [64] Jiri Cejka, Herman Van Beckkum, Introduction to Zeolites Science and practice, Elsevier, 2007.
- [65] T, Deschamps, M, Benzaazoua, B, Bussière, Mécanisme de rétention des métaux lourds en phase solide : Cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels, Université du Québec, La revue en sciences de l'environnement 7 (2006) 1-10.
- [66] R.Siham, «étude théorique de la cinétique de l'isomérisation du n-heptane sur catalyseurs zéolithiques», thèse doctorat, université El hadj Lakhdar-Batna, (2005).
- [67] Génialités sur les matériaux poreux, internet, mise en œuvre et applications, B, LEBEAU, Laboratoire de matériaux à porosité contrôlée (LMPC) UMRCNRS7016 Mulhouse.
- [68] TALIDI Abdellah: «étude de l'élimination de Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée». Thèse de doctorat, Université MOHAMMED V-AGDAL, 2006, P5.
- [69] N.A.S Amin, j.Akhtar, H.K. Rai, Screening of combined Zeolite-ozone system for phenol and COD removal, Chemical Engineering journal, (2010).
- [70] B.Eléna «Etude structural par diffraction, absorption des rayons X et simulation Monte-Carlo de matériaux zéolithiques», Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Faculté des Sciences, novembre (2008).
- [71] Simonic.P and Ambruster.T, «peculiarity and defect structure of the natural and synthetic Zeolite mordenite: A single-crystal X-ray stady», University of Bern Freiestrasse3, American mineralogist, volume 89, p89-421 (2004).
- [72] Pe-piper, G et Tsolis katagas, K-rich mordenite from late Miocene rhyolitic tuffs, p39-239-347 (1991).
- [73] Marie jeffroy, «Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationique: propriétés thermodynamiques et propriétés structurales » Thèse de doctorat, Université de paris sud 11, p 5-6-7, (2010).
- [74] Brevet EP 0234974 A1, «catalyseur contenant une mordenite, sA préparation et son application à l'isomérisation de coupes riches en paraffines normales».

- [75] Zeitschriftfurkristallographie, volume 175, p249 (1986).
- [76] Bennet R .N.Elkens, G.J.and Wanless G.J «Despite success, S.E. Asia oil hunt started. Oil and gas j-3» p 69-72 (1975).
- [77] Sand L.B. «Synthesis of large-pore and small pore mordenite. In molecular sieve» , Society of chemical industry, London, p71-77 (1968).
- [78] <http://www.Zeoliteproduction.com/Separationfr.html> .
- [79] Colella, C. «Natural zeolites, j.Gejka and H.Van Beckum (eds) . Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospect, studies in surface science and catalysis NO.175», Elsevier, Amsterdam, p 13-40 (2005).
- [80] [http:// www.edukeo.net/transporteurs application a 03553451.htm](http://www.edukeo.net/transporteurs_application_a_03553451.htm).
- [81] Stephenson,D , Fairchild,C.I, Buchan,R,M and Dakins,M.E « A fiber characterization of the natural zeolite, mordenite: A potential inhalation health hazard». Aerosol science and technology, p30, 467-467, (1999).
- [82] M.Hesse,H.Meier,B.Zeeh, «Méthodes spectroscopique pour la chimie organique »,Edition Masson (1997).
- [83] Emna ERRAIS« Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques» thèse de doctorat Université de Strasbourg 2011.
- [84] F.ROUQUEROL, L. LUCIANI, P.LLEWELLYN, R.DENOYEL ET J. ROUQUEUROL, «Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », Technique de l'Ingénieur P1050
- [85] P.NGUYEN, « Optimisation du catalyseur supporté sur  $\beta$ -SIC pour la réaction d'oxydation directe de l'H<sub>2</sub>S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie », Thèse doctorat, Université de Louis Pasteur Strasbourg I(2006).
- [86] M.A.SLASLI, «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », Thèse doctorat, Université de NEUCHÂTEL (2002).
- [87] A. LECLOUX, «Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorptions d'azote pour l'étude de la texture des solide poreux », Mémoire Société Royale des Sciences de Liège, 6ème série, tome I, Fasc. 4(1971) 169-209.
- [88] J.CHARPIN, B.RASNEUR, «Caractérisation de la texture poreuse des matériaux», Technique de l'Ingénieure P1050 (1987).
- [89] Carte géologique détaillée de la région de sidi aich, Louis. DUPLAN, 1948.
- [90] ICHALAL Soraya «Caractérisation physico-chimique et valorisation du tuf du gisement de Tinebdar(Algérie)» Université de bejaia 2014-2015

- [91] K.Hunger, «Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications», Edition: wiley vch (2003).
- [92] OUNNAS Kossyla, Bouakli Abdeslam «Elimination d'un colorant textile basique par adsorption sur une mordénite naturelle» mmoire de master Université de A-MIRA de bejaia (2014).

***ANNEXE***

---

**Tableau1** : valeur des concentrations et des quantités adsorbées à l'équilibre en fonction des concentrations initiale de colorant.

<b>Concentration (mg/l)</b>	<b>Ce (mg/l)</b>	<b>qe (mg/g)</b>
25	2.31	26.68
50	17.77	33.22
75	40.86	36.13
100	61.23	37.76

**Tableau2** : valeur des concentrations et des quantités adsorbé à l'équilibre en fonction des températures à une concentration 50mg/l.

<b>T(k)</b>	<b>Ce (mg/l)</b>	<b>qe (mg/g)</b>
293	29.13	38.10
303	26.91	41.81
313	26.17	43.4
323	24.92	43.43
333	25.55	44.07
343	24.44	45.92
353	21.72	50.45