



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CENTRE UNIVERSITAIRE EL-WANCHARISSI DE
TISSEMSILT



Institut de Sciences et de la Technologie

Département de **Sciences et de la Technologie**

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master
académique en

Filière : **Industries pétrochimie**

Spécialité : **Génie du raffinage**

Présentée par : **DJEBLI Sonia**

SAIFI Mahfoudh

Thème

**Élimination d'un polluant organique (colorant méthyle violet) par
zéolithe synthétique de type ZSM-5.**

Soutenu le,

Devant le Jury :

Mme .BOUKANOUN M K	Président	M.A.A	CU-Tissemsilt
Mr.BIDAOUI Mourad	Encadreur	M.C.A	CU-Tissemsilt
Mr.BELHOUCINE Mohamed	Examineur	M.C.A	CU-Tissemsilt
Mr.KAAS Sidahmed	Examineur	M.A.A	CU-Tissemsilt

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions « الله » qui nous a donné la force et le courage pour faire ce travail.

Nous tenons à remercier notre encadreur **Mr BIDAOUI Mourad** pour le suivi de notre travail, la disponibilité et ses précieux conseils.

Il en est ainsi **Mr BELHOUCINE Mohamed**, enseignant à l'université **EL-WANCHARISSI** de Tissemsilt, pour l'aide qu'il a porté à notre thème de mémoire.

Nous remercions aussi tout le personnel du laboratoire du centre universitaire.

Nous exprimons une grande gratitude aux membres de jury,

Mme .BOUKANOUN M K, **Mr BELHOUCINE Mohamed** et

Mr.KAAS Sidahmed d'avoir accepté de juger ce travail.

Toute notre amitié va vers nos collègues de la promo

(Master 2 Génie du raffinage)

et

puis le personnel de l'université, pour la bonne ambiance qu'ils ont su créer.

Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude à nos **PARENTS** et à nos **Enseignants**

et les remercie chaleureusement pour tout.

A toutes les personnes qui nous ont aidées de près ou de loin



Dédicace



Je dédie ce mémoire à :



Ma chère mère, mon cher père.

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

Ma tante la plus chère au monde Latifa

Mon seul cher frère Samir

Mes sœurs : Nesrine, Bouchra, Noor, Fatima et Maya

Mes cousines : Samira, Ninet, Chirin, Racha et Assinette

Pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

Ma sœur Fatima et son mari Hadj.

Ma nièce que j'aime Ania.

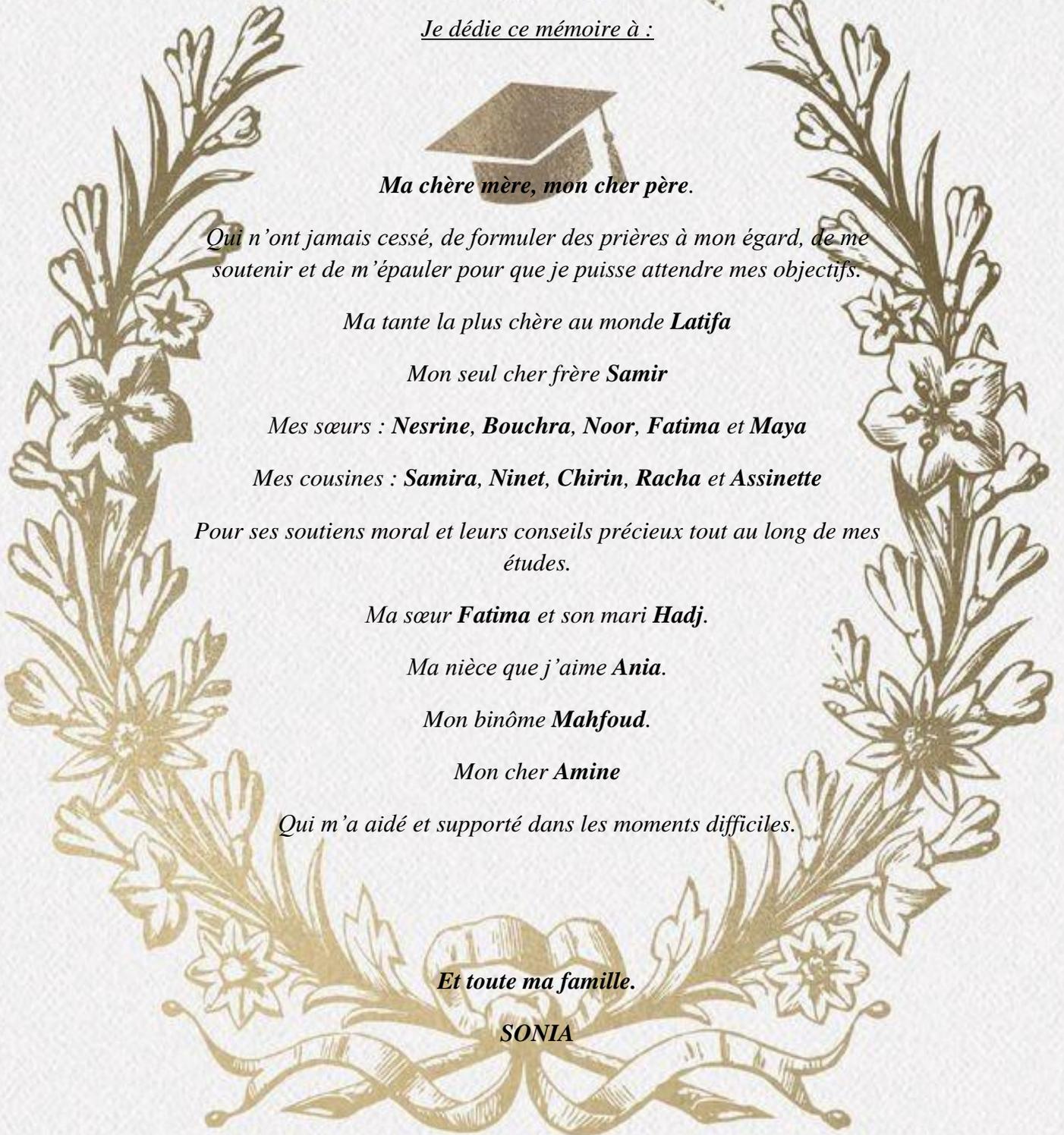
Mon binôme Mahfoud.

Mon cher Amine

Qui m'a aidé et supporté dans les moments difficiles.

Et toute ma famille.

SONIA



Dédicace



Je dédie ce mémoire à :

*l'âme de mon grand père, à mes grands-mères paternelle et
maternelle*

*La plus belle créature que dieu à créé sur terre, à cette source de
tendresse, de sa patience, et de générosité*

Ma mère

Ma chère grand-mère

Toute ma famille paternelle et maternelle

*Mes chères cousins **Hamza, Moataz, Idriss et le nouveau né**
nour.*

Tous mes amis et collègues

Tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer

.....

Saifi mahfoudh



Liste des figures :

Chapitre	Numéro	Titre	Page
-I-	1	a La vue schématique de la structure cristalline de la structure zéolithe 4A et b typique de la zéolithe montrant des cages et canaux tridimensionnels.	7
-I-	2	Différents types de liaisons de tétraèdres dans les unités de construction secondaires des structures-cadres des groupes zéolithes.	9
-I-	3	Répartition mondiale des principales utilisations de zéolithes synthétiques en 2013.	11
-I-	4	Représentation des différents sites acides dans les zéolithes.	13
-II-	1	Exemple de colorant azoïque	17
-II-	2	Exemple de colorant triphénylméthane.	17
-II-	3	Exemple de colorant indigoïde.	18
-II-	4	Exemple de colorant xanthène.	18
-II-	5	Exemple de colorant anthraquinonoque.	19
-II-	6	Exemple de colorant phtalocyanine.	19
-II-	7	Exemple de colorant nitré.	20
-III-	1	Schématisation du phénomène d'adsorption.	24
-III-	2	Mes étapes du transfert d'une molécule vers un absorbant	26
-III-	3	Classification des isothermes de physisorption des gaz.	30
-III-	4	Différentes boucles d'Hystérésis.	33
-III-	5	Classification de Giles des isothermes.	34
-III-	6	Les sous-groupes de chaque classe.	34
-III-	7	Classification de Lyklema des isothermes d'adsorption en phase liquide.	34
-III-	8	Les étapes de la cinétique d'adsorption.	38
-IV-	1	Méthyle violet.	43
-IV-	2	Structure de MV	43

-IV-	3	La zéolithe ZSM-5.	44
-IV-	4	Cuve en plastique.	45
-IV-	5	Le spectrophotomètre UV-Visible.	45
-IV-	6	La centrifugeuse.	45
-IV-	7	Solution mère.	46
-IV-	8	Les solutions filles de MV	47
-IV-	9	Séparation solide-liquide (solution-zéolithe).	48
-IV-	10	Schéma représentatif du mode opératoire.	49
-V-	1	Spectre UV-Visible du MV à différentes concentrations.	52
-V-	2	Courbe d'étalonnage du colorant MV à $\lambda_{\max} = 587 \text{ nm}$	53
-V-	3	Evolution du Q_a en fonction du temps.	54
-V-	4	Evolution du pourcentage d'adsorption en fonction du temps.	54
-V-	5	Courbe illustré le modèle cinétique du premier ordre	55
-V-	6	illustrant le modèle cinétique du pseudo-second ordre.	56
-V-	7	Courbes illustrant le modèle cinétique d'Elovich	56
-V-	8	Courbe du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire	57
-V-	9	Courbe illustre la cinétique selon les différents modèles cinétiques	59

Liste des tableaux :

Chapitre	Numéro	Titre	Page
-I-	1	Classification des zéolithes en fonction du rapport Si/Al.	6
-I-	2	Désignation par l'UICPA de certaines zéolithes et année de l'innovation	10
-II-	1	Les principaux groupes de chromophores et auxochromes.	15
-III-	1	Différences entre la physisorption et la chimisorption	25
-IV-	1	Propriétés chimiques du MV	42
-V-	1	Etalonnage du MV	52
-V-	2	Cinétique d'adsorption de colorant sur la zéolithe	53
-V-	3	Résultats de différents modèles de cinétique de l'adsorption	58

Liste des symboles et abréviations :

Symbole ou abréviation	Désignation	unité
zeo	bouillir	.
lithos	Pierre	.
ANA	Zéolithe analcime	.
CAN	Zéolithe cancrinite	.
FAU	Zéolithe faujasite	.
NAT	Zéolithe natrolite	.
PHI	Zéolithe phillipsite	.
SOD	Zéolithe sodalite	.
CHA	Zéolithe chabazite	.
MOR	Zéolithe mordenite	.
ZSM-5	Zéolithe socony mobile 5	.
UCP	Unité de construction primaire	.
UCB	Unité de construction secondaire	.
HEU	Heulandite	.
IZA-SC	Commission de structure de l'association internationale de zéolithe	.
UICPA	Union internationale de chimie pure et appliquée	.
LTA	Linde de type A	.
COV	Composés organiques volatiles	.
DL50	La dose létale 50%	.
PH	Potentiel d'hydrogène	.
CEC	La capacité d'échange cationique	.
G	Energie libre d'interaction	.
C _e	Concentration à l'équilibre	.
P	pression	.
K _d	Coefficient de distribution	.
Type L	Type Langmir	.
Type F	Type Frenlich	.
λ _{max}	La longueur d'onde	nm
nm	nanomètre	.
MV	Méthyle violet	.
UV	Ultraviolet	.
rpm	Rout par minute	.
trpm	Toure par minute	.
V	volume	L
C	concentration	mg/l
R	Rendement	.
μm	Micromètre	.
Å	Angströms	.

Résumé

Dans ce travail, nous étudions l'élimination d'un colorant organique méthyle violet par adsorption sur la zéolithe synthétique de type ZSM-5. L'étude de l'effet de certains paramètres comme: le temps de contact, a été effectué.

L'évaluation du taux d'adsorption a été suivie par spectroscopie UV-visible. L'étude de l'adsorption montre des résultats satisfaisants avec des taux d'adsorption importante pour une concentration initiale du colorant $C_0 = 50$ mg/l, le taux de l'adsorption de zéolithe de type ZSM-5 égale a 20%.

Nos résultats montrent que l'adsorption est un peu lente et l'équilibre est de 70 minutes

Mots clés : *adsorption, méthyle violet, zéolithe, élimination, polluant organique, ZMS-5, colorant ...*

Abstract

In this work, we study the elimination of an organic methyl violet dye by adsorption on the synthetic zeolite type ZSM-5. The study of the effect of certain parameters, such as: contact time, was carried out.

The evaluation of the adsorption rate was followed by UV-visible spectroscopy. the adsorption study shows satisfactory results with high adsorption rates for an initial concentration of the dye $C_0 = 50$ mg/l , the adsorption rate of ZSM-5 type zeolite equal to 20%.

Our results show that the adsorption is a bit slow and the equilibrium is 70 minutes

Key words: *adsorption, methyl violet, zeolite, elimination, organic pollutant, ZMS-5, dye...*

ملخص

في هذا العمل ، ندرس التخلص من صبغة المثيل البنفسجي العضوية عن طريق الامتزاز على الزيوليت الاصطناعي من النوع ZSM-5. تم دراسة تأثير عوامل معينة مثل: وقت الاتصال.

تقييم معدل الامتزاز تبعه التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية. أظهرت دراسة الامتزاز نتائج مرضية مع معدلات امتصاص عالية لتركيز مبدئي لصبغة $C_0=50$ مغ/ل ، ومعدل امتزاز زيوليت من النوع ZSM-5 يساوي 20%.

تظهر نتائجنا أن الامتصاص بطيء بعض الشيء والتوازن 70 دقيقة

الكلمات الرئيسية : الامتزاز ، المثيل البنفسجي ، الزيوليت ، القضاء ، الملوثات العضوية ، ZMS-5 ، صبغ ...

Sommaire :

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles et abréviations

Résumé

Sommaire

Introduction générale 1

Partie théorie

Chapitre I: Généralités sur les zéolithes. (Adsorbant)

I.1. Introduction	3
I.2. Définition de la zéolithe	3
I.2.1. Synthèse des zéolithes	3
I.3. Types des zéolithes	4
I.3.1. Zéolithe naturel	4
I.3.2. Zéolithe synthétique	5
I.4. Structure	6
I.4.1. La structure cristalline de la zéolithe	6
I.4.2. La structure du cadre des cristaux des zéolithes	8
I.5 Nomenclature	10
I.6. Application des zéolithes	10

I.6.1. L'adsorption	11
I.6.2. Catalyse	11
I.6.3. L'échange ionique	11
I.7. Propriétés des zéolithes	12
I.8 Utilisation des zéolithes	13

Chapitre II : Généralités sur les colorants. (Adsorbat)

II.1. Introduction	15
II.2. Généralités sur les colorants	15
II.3. Nature des colorants	16
II.3.1. Colorants naturels	16
II.3.2. Colorants synthétiques	16
II.4. Classification des colorants	16
II.4.1. Classification chimique	16
II.4.2 Classification tinctoriale	20
II.5. Utilisation des colorants	20
II.6. Toxicité et impact environnemental	21
II.6.1. Toxicité sur la santé humaine	21
II.6.2.Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels	22
II.6.3. Impacts environnementaux	23

Chapitre III : Généralités sur l'adsorption.

III.1.Introduction	24
III.2.Définition générale de l'adsorption	24
III.2.1. Adsorption chimique(Chimisorption)	25
III.2.2. Adsorption physique(Physisorption)	25
III.3.Mécanisme d'adsorption	26
III.3.1.Le mécanisme d'adsorption d'un colorant	26
III.4.Paramètres affectant l'adsorption	27
III.4.1.Caractéristiques de la molécule	27
III.4.2.Structure de l'adsorbant	28
III.5. Isothermes d'adsorption	30
III.5.1. Physisorption	30
III.5.2. Chimisorption	33
III.5.3. Adsorption de solutés en phase liquide	33
III.6. Expressions mathématiques de quelques isothermes	36
III.7. La Cinétique d'adsorption	37
III.8. Etude thermodynamique	39
III.9. Applications	41

Partie pratique

Chapitre IV : Matériels et méthodes.

Introduction	42
IV.1 Matériels et instruments	42
IV.1.1 Verrerie de laboratoire	42

IV.1.2 Produits utilisés	42
IV.1.3 Instrumentations :	43
IV.2 Méthodes expérimentales	46
IV.2.1 Préparation des solutions colorantes	46
IV.2.2 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max})	47
IV.2.3 Méthodes de caractérisation UV Visible	47
IV.2.4 Vérification de l'équation de Beer-Lambert	48
IV.3 Etude de l'élimination de colorant	48
IV.3.1 cinétique de l'adsorption	48
IV.3.2 Etude cinétique	50

Chapitre V : Résultats et discussions.

V.1 Adsorption du colorant MV	52
V.1.1 : Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale	52
V.1.2 - Vérification de la loi de Beer –Lambert	52
V.2. Etude de l'adsorption du colorant MV	53
a. Cinétique d'adsorption	53
i. Influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant	53
ii. Etude cinétique	55
Modèle de pseudo-second ordre	55
Modèle cinétique d'Elovich	56
Modèle de la diffusion intraparticulaire	57
Conclusion générale	60
Références bibliographiques	61
Annexe	69

Introduction générale

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique.

Les colorants sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibre sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au processus de teinture 20 à 25% des colorants et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers le cours d'eau sans traitement préalable [1].

De ce fait, ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est difficilement biodégradable et toxique ce qui nécessite un traitement avant de l'évacuer dans la nature. Pour cela plusieurs types de traitement ont été utilisés notamment (procédés membranaires, dégradation par photocatalyse, Oxydation avancée, Adsorption sur charbon actif, dégradation biologique) se sont révélés efficaces mais dans la plupart des cas, très onéreux [1].

Toutes les nouvelles recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels ou synthétiques tels que (les argiles, zéolithe, déchets, charbon actifs....), d'où vient la notion des adsorbants. En effet, elles sont pour la plupart des adsorbants industriels (naturel ou synthétique) ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération[2].encouragé des travaux de recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels moins couteux et largement disponibles .C'est ainsi qu'ont été utilisés des matériaux comme les argiles et surtout les zéolites naturelles ou synthétiques dans certains domaines comme la catalyse et le traitement des effluents [2].

Les zéolithes sont des matériaux très répandus dans un grand nombre d'applications. Ce sont des minéraux naturels ou synthétiques utilisés à grande échelle dans l'industrie chimique moderne de la pétrochimie à l'agrochimie en passant par les détergents et la purification de l'eau.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'utilisation des sources naturelles dans

les synthèses par de nombreux laboratoires dans le monde se justifient par leur abondance dans la nature comme les déchets de riz, les argiles (bentonite, Kaolin...) et l'importance de leurs surfaces et leur prix bas [3].

La zéolithe utilisée dans ce travail est la zéolithe brute synthétique de type ZSM-5 issues de la raffinerie de SBAA dans la wilaya d'Adar Algérie.

L'objectif de ce travail de thèse est faire des études d'adsorption du colorant Méthyle Violet sur la zéolithe.

Ce travail est structuré en deux grandes parties:

La partie théorique, comporte trois (3) chapitres :

- **Chapitre I** : Etude bibliographique sur les zéolithes.
- **Chapitre II** : Généralités sur les colorants.
- **Chapitre III** : Notions théoriques sur l'adsorption, principe et isotherme d'adsorption.

La partie pratique, est divisée en deux (2) chapitres :

- **Chapitre IV** : présente l'ensemble du matériel utilisé et les modes opératoires suivis lors de cette étude.
- **Chapitre V** : présente les résultats et les discussions.

Enfin, une conclusion générale synthétisant les résultats obtenus et les perspectives.

Partie théorie

Chapitre I

I.1. Introduction :

En 1756, le minéralogiste Baron Crönstedt découvrit la Stibilite. Ce minéral, sous l'effet de la chaleur perdait de l'eau et donnait l'impression de bouillir. Crönstedt le baptisa « zéolithe », du grec « zeo », qui veut dire « bouillir » et « lithos » qui signifie « pierre ». Depuis cette première découverte, la famille des zéolithes s'est agrandie et compte parmi les minéraux les plus abondants sur la Terre. Actuellement près de deux cents zéolithes sont connues dont une quarantaine naturelle [4].

I.2. Définition de la zéolithe

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent [5]. Cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolithes des autres adsorbants microporeux [6].

Il existe de nombreuses structures de zéolithes qui se différencient par l'agencement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- . L'International Zeolite Association (2007) référence à ce jour 176 structures cristallines identifiées par un code à trois lettres. Les zéolithes constituent une importante famille de minéraux : une cinquantaine d'espèces ont été identifiées dans la nature et plus de cent-cinquante zéolithes ont été synthétisées à ce jour [7].

Elles possèdent une structure ouverte, leur charpente minérale présente des canaux et des cavités de dimensions régulières, comparables à la taille de nombreuses molécules organiques et communiquant avec le milieu extérieur. La porosité parfaitement contrôlée et la présence de charges dues à la présence de l'aluminium dans la charpente confère à ces matériaux des propriétés particulières qui donnent lieu à des applications très diverses (échange ionique, séparation, adsorption, catalyse). En raison de forte demande de zéolithes stables et à grandes ouvertures de pores, leur synthèse est un défi à relever par les spécialistes de la synthèse hydrothermale [8].

I.2.1. Synthèse des zéolithes

La synthèse des zéolithes se fait par un procédé sol-gel (Cundy et Cox, 2005) dans lequel le mélange réactionnel est composé.

- d'une source de silicium oxydé amorphe.
- d'une source d'aluminium oxydé amorphe.
- d'un agent minéralisant, généralement un oxyde métallique.

Ce mélange est chauffé, souvent à des températures supérieures à 100°C, ce qui nécessite l'emploi d'un autoclave. L'agent minéralisant provoque alors la formation de liaisons Si-O-Al à partir des matériaux amorphes, ce qui donne naissance aux cristaux de zéolithe qui peuvent ensuite être récupérés par filtration. La structure de la zéolithe obtenue dépend de nombreux paramètres comme :

- la composition du mélange réactionnel ;
- la nature des sources de silicium et d'aluminium ;
- le pH du mélange réactionnel.
- le gradient de température.
- la température de réaction.
- le temps de réaction.

Le contrôle de ces paramètres est très important afin d'obtenir la zéolithe désirée. Une molécule organique structurante est parfois ajoutée au mélange réactionnel, elle joue également un rôle très important car elle dirige la formation du réseau cristallin. A la fin de la synthèse, la molécule structurante se trouve piégée dans les pores de la zéolithe ; cela nécessite de calciner la zéolithe à plusieurs centaines de degrés pour l'éliminer et ouvrir ainsi les pores [9].

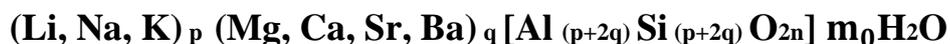
I.3. Types des zéolithes

I.3.1. Zéolithe naturel

Les zéolithes dans la nature sont souvent formées sous forme de cristaux dans de petites cavités de roches basaltiques au cours des années ou comme des tufs ou des verres volcaniques altérés par l'interaction avec de l'eau salée. Ces zéolithes naturelles sont formées dans un certain nombre d'environnements géologiques tels que les déserts alcalins, les sédiments lacustres, les étangs de cendres et les sédiments marins à température relativement basse, dans des conditions naturelles. Ils se cristallisent également dans des roches métamorphiques géologiquement jeunes dans les régions montagneuses. Dans les années 1950, les géologues ont découvert que des dépôts de tufs volcaniques de l'ordre de million de tonnes constitués principalement de matériaux zéolitiques ne sont pas courants [10] [11] [12].

De tels cristaux zéolithiques, grâce à leurs structures uniques, se remplissent d'eau qui peut être chassée par chauffage. En tant que tel, les cristaux séchés possèdent une structure en forme de nid d'abeilles constituée d'ouvertures ou de pores de l'ordre de

quelques atomes de largeur (2- 10 Å) [13] [14]. La formule la plus générale des zéolithes naturelles est décrite ci-dessous : [15] [16] [17] [18].



Où p est le nombre d'ion métallique monovalent, q est le nombre d'ions métalliques divalents, n est la moitié du nombre d'atomes d'oxygène et m_0 est le nombre de molécules d'eau.

Les zéolithes naturelles telles que la clinoptilolite et la Chabazite ont des applications dans divers domaines diversifiés tels que le traitement de l'eau, l'application d'engrais pour l'amendement du sol et la croissance des plantes en établissant une meilleure conservation des nutriments. La clinoptilolite a été largement acceptée pour son utilisation dans l'agriculture, la modification du sol et les additifs alimentaires en raison de sa teneur plus élevée en silice résistant aux acides (à savoir, $\text{Si}/\text{Al} = 1-5$) [19]. Cependant, de telles zéolithes sont contaminées par d'autres minéraux (Ex : Fe^+ , SO_4^{2-} , Quartz, autres zéolithes et verre amorphe) et peuvent donc ne pas convenir à plusieurs applications commerciales importantes où l'uniformité et la pureté sont essentielles [15] [18].

I.3.2. Zéolithe synthétique

Ces zéolithes sont synthétisées par des procédés chimiques, ce qui se traduit par un état plus uniforme et plus pur par rapport aux types naturels en termes de structures en treillis, de tailles de pores et de cages dans leurs cadres. Les principales matières premières utiles pour la synthèse des zéolithes synthétiques peuvent être des produits chimiques purs riches en silice et en alumine, des minéraux disponibles sur terre ou des sous-produits d'industries [20] [21] [22]. Le type de zéolithes formé est fonction de la température, de la pression, de la concentration des solutions réactives, du pH, du processus d'activation et de la période de vieillissement et des teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 des matières premières [23] [15]. Sur la base du rapport molaire Si/Al les zéolithes peuvent être classées comme "zéolithes à faible teneur en silice", "zéolithes de silice intermédiaires" et "zéolithes à haute teneur en silice", comme indiqué dans le **tableau I.1**. En général, pour les zéolithes, une augmentation de ce paramètre (c.-à-d., Si/Al de 0,5 à l'infini) [24] peut entraîner une augmentation significative de divers paramètres (à savoir la résistivité acide, la stabilité thermique et l'hydrophobicité), à

l'exception de quelques paramètres (À savoir, l'hydrophile, la densité du site acide et la concentration cationique) qui diminuent [24] [15] [25] [26] [28]. En général, les zéolithes synthétiques présentent des avantages importants par rapport aux zéolithes naturelles de leurs homologues [23] [15] [28] [29] [30] [25] [31] [18].

Tableau I.1 : classification des zéolithes en fonction du rapport Si/Al [15]

Degré de Zéolithe	Rapport molaire Si/Al	Certains des noms minéraux communs et leurs codes-cadres
Teneur faible en silice	≤ 2	Analcime (ANA), Cancrinite (CAN), Na-X (FAU), Natrolite (NAT), Phillipsite (PHI), Sodalite (SOD)
Teneur moyenne (intermédiaire) en silice	2-5	Chabazite (CHA), faujasite (FAU), mordenite (MOR), Na-Y (FAU)
Teneur élevé en silice	>5	ZSM-5(MFI), zéolithe-b (BEA)

I.4. Structure

I.4.1. La structure cristalline de la zéolithe

Les zéolithes, en tant que minéraux du groupe tectosilicate, c'est-à-dire des réseaux tridimensionnels de tétraèdres SiO_4 interconnectés, ont essentiellement trois variations structurelles différentes [15] [12] [18] :

I.4.1.1 Structures en chaîne : les cristaux apparaissent comme des cristaux prismatiques aciculaires ou aiguilleur [15].

I.4.1.2 Aspect en forme de feuilles : les cristaux apparaissent comme aplatis, platy ou tubulaires généralement avec de bons clivages avec des extrémités comme des coins [15].

I.4.1.3 Les structures-cadres : les cristaux semblent plus égaux dans les dimensions [15].

En conservant les structures ci-dessous, les zéolithes naturelles ont une structure en nid d'abeilles tridimensionnelle unique, qui crée un cadre ouvert et à charge négative à travers lequel les liquides et les gaz peuvent être échangés ou adsorbés.

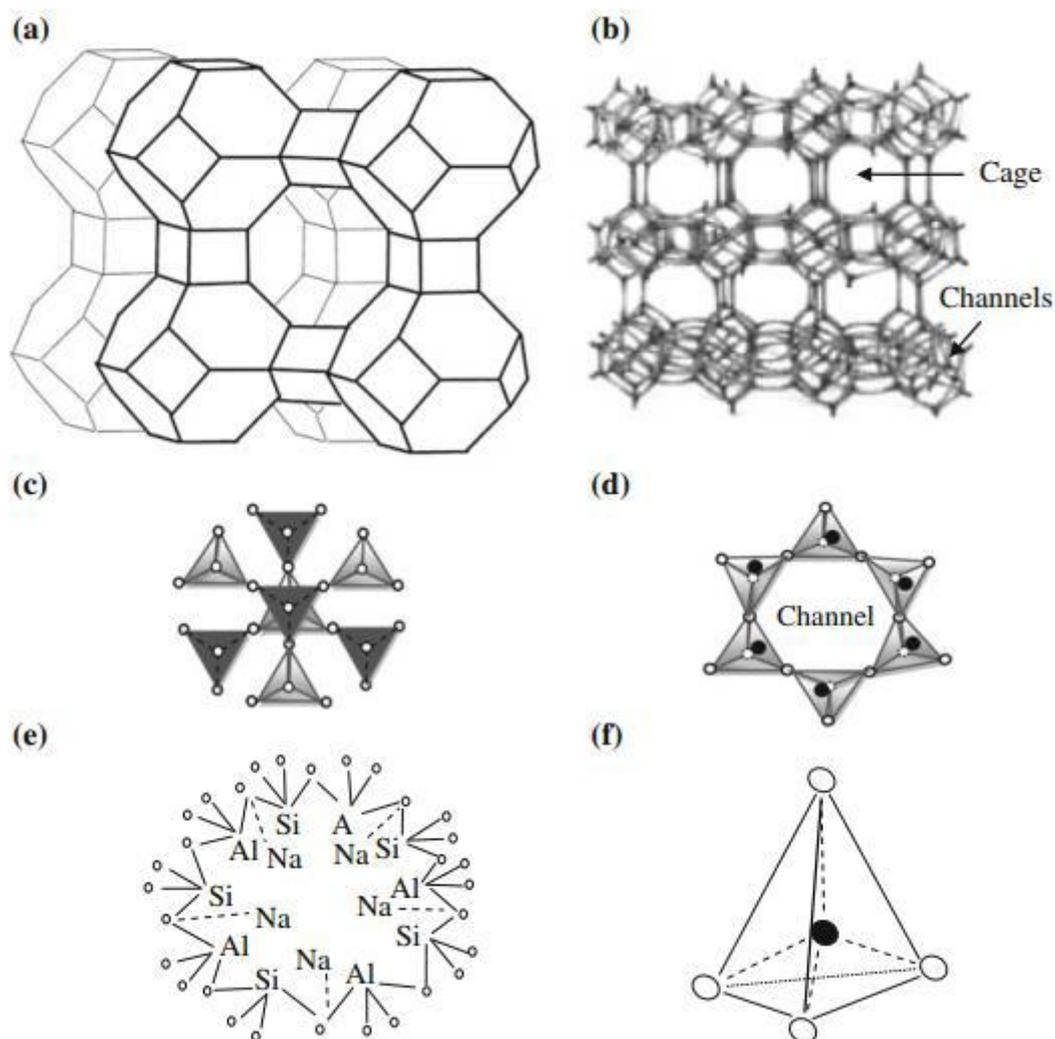


Figure I.1 : **a** La vue schématique de la structure cristalline de la structure zéolithe 4A et **b** typique de la zéolithe montrant des cages et canaux tridimensionnels [15].

c Structure tectosilicate basique de la zéolithe où sombre (c.-à-d. Vertex in) et lumière (c.-à-d. Vertex out) pour ajouter un effet tridimensionnel (3-D) et une orientation vers le bas du tétraèdre pour le partage des sommets entre deux anneaux de la zéolithe Structure dans sa vue 2-D sur un plan d'image, **d** Structure tétraèdre à anneau simple et cadre d'un minéral zéolithique et **e** $[\text{SiO}_4]_4$. Et $[\text{AlO}_4]_5$. Dans un anneau de zéolithe de sodium et **f** Représentation picturale d'une vue en 3-D d'un tétraédrique avec des atomes Si ou Al centralement situés, exposés par des lignes pointillées dessinées pour représenter la partie dans le corps du minéral [15].

I.4.2. La structure du cadre des cristaux des zéolithes

Chacun des tétraèdres de silicium et d'aluminium (voir la **figure I.2**), présent dans une zéolithe, est connu sous le nom d'unité de construction primaire (UCP). Alors que les formes géométriques simples (c'est-à-dire les formes annulaires, désignées par R sur la **figure I.2**), sont créées par interconnexion entre deux ou plusieurs tétraèdres. Par conséquent, les liens formés sont appelés unités de construction secondaires (UCB). Pour clarifier ce fait, ces unités représentées sur la **figure I.2 (a-g)** ont été imaginés comme anneaux simples et doubles, respectivement. On peut remarquer à partir de ces chiffres que chaque anneau est composé de quatre, cinq, six ou huit numéros de plusieurs tétraèdres Si et/ou Al interconnectés, représentés par de petits cercles (voir **figure I.2(c, d, f)**, où ces tétraèdres ont été représentés par des formes tétraédriques réelles) [10] [15] [18].

On remarque que chaque UCB se compose des lignes représentant des ponts d'oxygène (-O-), tandis que les points d'intersection de ces lignes représentent les positions des atomes de silicium ou d'aluminium. En conséquence, -[Si-O-Al]- des liens sont formés qui peuvent développer une géométrie spécifique des pores de surface dans le cadre de la zéolithe. En outre, les cavités régulières de forme et de taille discrètes peuvent être placées entre les liaisons de différents UCB, qui peuvent accueillir différents cations (à savoir Na, K, Ca, Li et Mg) comme échange d'ions ou tamis moléculaire [10] [18].

Par exemple, la forme et la dimension des canaux et/ou des pores de certaines zéolithes communes sont représentées sur la **figure I.2 (h, i, j)** [15]. Il a été établi que les rapports Si/Al ont un effet considérable sur d'autres propriétés (CEC, dimension du canal, volume vide et gravité spécifique).

La figure I.2(h) représente la zéolithe, anis analogue (ANA) à 8 anneaux qui a des canaux irréguliers en forme de cube, de taille (Å) : 4.2 1.6 [15].

La figure I.2(i) représente le Heulandite (groupe Clinoptilolite : HEU), anneau à 8 chaînons, [001], qui a des cristaux monocliniques et des canaux bidimensionnels de taille (Å) 4,6×3,6 , 4,7×2,8 et 7,5×3,1, variable En raison de la flexibilité considérable du cadre.

La figure I.2(j) représente la zéolithe Faujasite : anneau FAU-12 qui possède des canaux tridimensionnels de taille 7.4 Å [15] [31] [33] [18]. Sur la base de ces variations dans le cadre des zéolithes, un « code de structure » a été assigné à chacun

d'eux, dans un souci de simplicité dans leur identification. En fait, 191 types de codes de structure (c.-à-d. Code de type de cadre, FTC, nomenclature) ont été proposés par la Commission de structure de l'Association internationale de zéolithe (IZA-SC) [34].

Il est remarquable que plusieurs zéolithes présentent des similitudes dans leurs structures qui peuvent être regroupées pour former un groupe iso-structurel de zéolithes [15].

En outre, la structure du cadre de travail de la zéolithe peut être corrélée avec son rapport Si/Al. On a observé que, en général, avec une augmentation du rapport Si/Al, la structure de la zéolithe se transforme des bagues de 4, 6 et 8 chaînons en cycles à 5 chaînons [10].

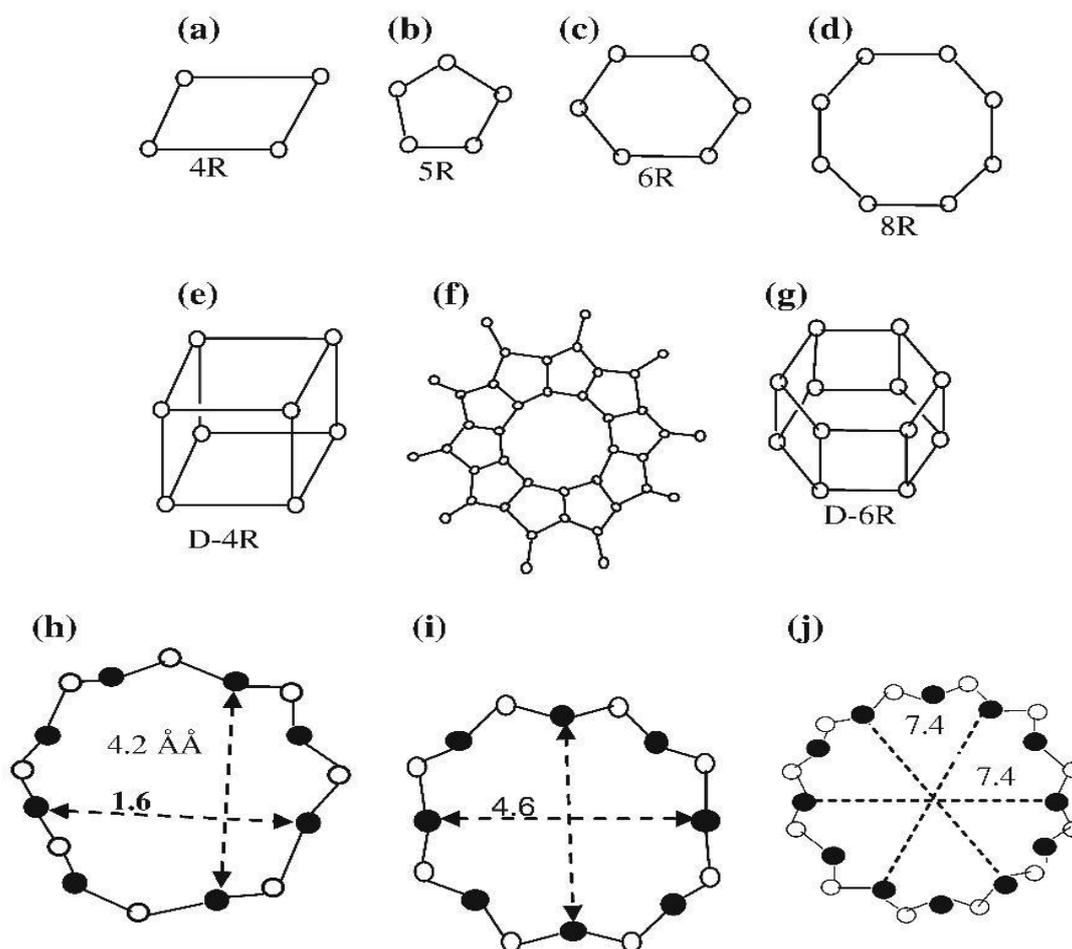


Figure I.2 : Différents types de liaisons de tétraèdres dans les unités de construction secondaires des structures-cadres des groupes zéolithes. **a, c, d** groupe Analcime, **b** groupes Heulandite et Mordenite, groupe Phillipsite, groupe Pentasil et **g** Chabazite [25]. Variation des formes et des dimensions des canaux des zéolithes communes. **h**

Analcime-8R, **i** Clinoptilolite-8R et **j** Faujasite-12R [15]

I.5 Nomenclature :

Systematiser la nomenclature «La Commission Structure de la zéolithe Internationale Association "et l'UICPA ont attribué à chaque structure zéolithique des codes officiels à trois lettres [35] [36]. Les codes sont dérivés du nom de la zéolithe ou du type de matériau, par ex. FAU de faujasite, LTA de Linde Type A, MFI de ZSM-5 (zéolite Socony Mobilfive) [39].

La désignation IUPAC et l'année d'innovation de certaines zéolithes sont données en tableau I.2

Tableau I.2. Désignation par l'UICPA de certaines zéolithes et année de l'innovation [36]

Zéolithe	nomenclature IUPAC	Année	Zéolithe	Nomenclature IUPAC	Année
Analchime	ANA	1978	Linde Type A	LTA	1978
ALPO-11	AEL	1987	ZSM-5	MFI	1978
Beta	BEA	1992	Mordenite	MOR	1978
Erionite	ERI	1978	MCM-22	MWW	1997
Faujasite	FAU	1978	SSZ-23	STT-23	1998

I.6. Application des zéolithes

Les plus grandes consommations des zéolithes naturelles sont liées à leur utilisation comme additifs dans les matériaux de construction [37]. Elles sont également utilisées dans l'agriculture comme agent de régulation de l'azote dans le sol par échange ionique de NH_4^+ , dans l'élevage du bétail pour la réduction des odeurs et comme régulateurs de pH dans les aquariums. Elles sont également employées pour l'élimination des cations radioactifs des effluents radioactifs [38].

Les zéolithes synthétiques trouvent des applications dans : l'adsorption, l'échange ionique et la catalyse.

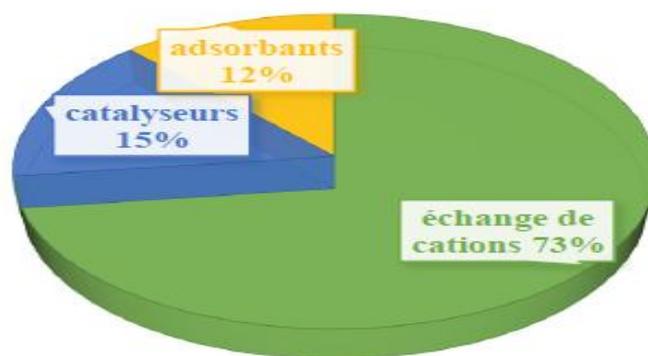


Figure I.3. Répartition mondiale des principales utilisations de zéolithes synthétiques en 2013[42]

I.6.1. L'adsorption

La polarité de ces matériaux due à la présence de l'atome d'oxygène ainsi que leur structure (leurs propriétés de tamis moléculaires), leur confère des propriétés d'adsorption exploitées dans plusieurs domaines d'applications (le séchage des gaz naturels et les réfrigérants, élimination du CO₂ et des sulfures des mélanges gazeux, elles sont aussi utilisées pour la séparation des paraffines et iso paraffines, séparation du xylène, oléfine, solvants organiques, séparation de O₂ de l'air, séparation du CO₂ SO₂ et NH₃ et séparation des sucres et acides aminés) [39].

I.6.2. Catalyse

Elle n'est pas l'application qui consomme la plus grande quantité de zéolithes mais elle possède la plus grande valeur marchande [40]. Plusieurs sortes de zéolithes sont employées comme catalyseurs acides dans divers procédés catalytiques à savoir : la transformation des hydrocarbures (alkylation, craquage, isomérisation et hydrocraquage) pour la production d'essences à haut indice d'octane et autres produits de base pour l'industrie chimique (monomères et intermédiaires chimiques). Elles sont aussi utilisées pour la conversion de composés fonctionnels en paraffines linéaires (conversion du méthanol en hydrocarbures linéaires) et la synthèse de plusieurs composés chimiques pour la chimie fine [39].

I.6.3. 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_2^+ et Mg_2^+ par un ion Na^+ . L'utilisation des zéolithes comme agents d'échange ionique ajoutés aux détergents est à l'origine de la consommation de 70 % des zéolithes [38]. L'élimination des radio-isotopes (Cs^+ et Sr^+), NH_4^+ et les cations métalliques des solutions aqueuses est également une autre application importante [39].

I.7. Propriétés des zéolithes

Nous nous sommes intéressés à deux propriétés importantes des zéolithes à savoir : leurs propriétés acido-basiques et leur caractère hydrophobe-hydrophile.

I.7.1. Propriétés acido-basiques

C'est peut-être la propriété la plus importante des zéolithes, parce qu'elle donne lieu à une multitude d'applications en catalyse [40]. L'acidité des zéolithes est due à la présence de sites acides de Bronsted et des sites acides de Lewis [41].

a. Les sites acides de Bronsted

L'une des conséquences de la présence des atomes de l'Aluminium dans la charpente zéolithique est l'apparition de charges négatives, leur existence est due à la substitution isomorphique des cations Si_4^+ par les Al_3^+ . Cette charge est compensée par un cation métallique ou par un proton hydroxylé qui est fortement acide [40]. L'acidité protonique des zéolithes provient essentiellement de ce types de groupement appelés groupement hydroxyles pontés $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$. D'autres groupes hydroxyles sont toutefois présents, généralement créés par désalumination des zéolithes au cours de leur prétraitement : groupements silanols, espèces aluminiques extra-réseau hydroxylées, etc. Ces groupes hydroxyles présentent parfois une force acide suffisante pour catalyser certaines réactions [43].

b. L'acidité de Lewis

Les sites acides de Lewis (accepteurs des paires d'électrons) sont engendrés par la formation des oxydes chargés positivement ou à la présence des ions dans la structure zéolithique. Ces sites sont créés essentiellement par [43] :

- Extraction d'un atome d'aluminium (formation d'alumine extra réseau).
- Cations métalliques échangés avec le site d'acide de Bronsted.

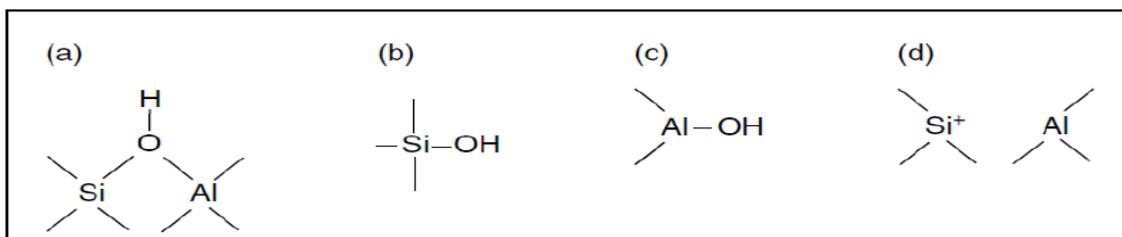


Figure I.4 Représentation des différents sites acides dans les zéolithes, (a) hydroxyles pentés, (b) groupements silanols, (c) groupements aluminiques extra réseaux hydroxylés, les groupements (a), (b) et (c) sont des sites acides de Bronsted, (d) site acide de Lewis [43].

I.7.2. Hydrophobicité-Hydrophilicité

L'adsorption des polluants en phase aqueuse nécessite l'utilisation d'un adsorbant possédant une faible affinité pour l'eau (hydrophobe), pour éviter qu'il y ait compétition avec les molécules d'eau pour l'occupation de la surface active. Le caractère hydrophobe des zéolithes est directement lié à la présence d'atomes d'aluminium qui sont à l'origine des charges négatives présentes dans la charpente. Ces charges doivent-êtré contre balancées par des cations de compensation. Même en présence d'un cation compensateur de charge, les interactions avec les molécules polaires comme l'eau sont fortes. Ainsi, une zéolithe riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires, mais pour des rapports molaires Si/Al élevés, les zéolithes présentent un caractère hydrophobe [44].

Le caractère hydrophile des zéolithes peut aussi résulter de la présence d'autres groupements polaires susceptibles de former des liaisons hydrogènes ou autres interactions à caractère polaire avec les molécules d'eau comme :

- Les groupements silanols terminaux ou issus des défauts cristallins.
- Les espèces aluminiques extra-réseau hydroxylés [44].

I.8 Utilisation des zéolithes :

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées selon leurs caractères d'utilisation. Parmi celles-ci, on cite les plus usuelles [45] :

- Leur caractère hydrophile est employé dans le séchage des gaz.
- L'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation.

- La possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tels que l'adoucissement de l'eau.
- Leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques.
- Dans l'industrie pétrochimique, elles sont notamment utilisées pour capter des composés organiques volatiles (COV) dans des fumées [45].

Chapitre II

II.1. Introduction

Depuis le début de l'humanité les colorants ont été appliqués dans notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, les vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo [46].

II.2. Généralités sur les colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [47]. Le tableau II-1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. [48]

Tableau II-1 : Les Principaux groupes de chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Hammami, 2008) [47].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N = O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (= C = O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-CH = CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alcoxyle (-OR)
Thiocarbonyl (sulfure) (> C=S)	Donneurs d'électrons

II.3. Nature des colorants

Il existe deux grandes familles de colorants, les colorants naturels extraits de matières minérales ou organiques et ceux de la synthèse chimique.

II.3.1. Colorants naturels

Les égyptiens réalisent des teintures avec les sources naturelles que le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge). Dès lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origines végétales, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origines animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme le pourpre [49,50].

II.3.2. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques ont progressivement supplantés les colorants naturels. La Mauvéine, le premier colorant de synthèse a été découverte, par hasard, par le chimiste Britannique W. H. Perkin en 1856 [49], obtenue à partir de l'aniline tirée du goudron de houille par action de l'acide sulfurique en présence de bichromate de potassium, elle teint la soie en violet.

II.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.).

II.4.1. Classification chimique

a- Les colorants azoïques :

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par les groupe fonctionnel Azo ($-N=N-$) Unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo ($-N=N-$). Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [51,52].

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. 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 [52]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation. La figure II-1 donne un exemple de colorant azoïque.

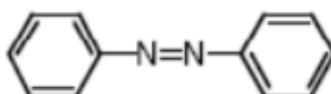


Figure II-1 : Exemple de colorant Azoïque

b- 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 [53]. La figure II-2 donne un exemple de colorant triphénylméthane.

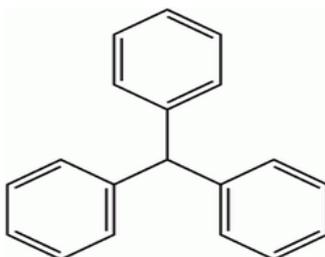


Figure II-2 : Exemple de colorant triphénylméthane

c- 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 hypochromes 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 médicaux [54,55]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ [56]. La figure II-3 donne un exemple de colorant indigoïde

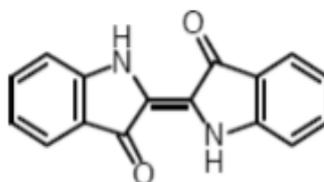


Figure II-3 : Exemple de colorant indigoïde

d- 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 [57]. La figure II-4 donne un exemple de colorant xanthène.

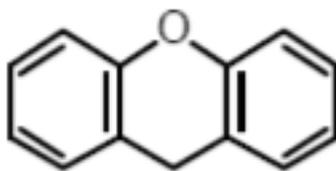


Figure II-4 : Exemple de colorant xanthène

e- Les colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de

l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [57]. La figure II-5 donne un exemple de colorant anthraquinonique

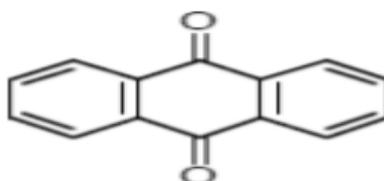


Figure II-5 : Exemple de colorant anthraquinonique

f- Les phtalocyanines :

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [53]. La figure II-6 donne un exemple de colorant phtalocyanine.

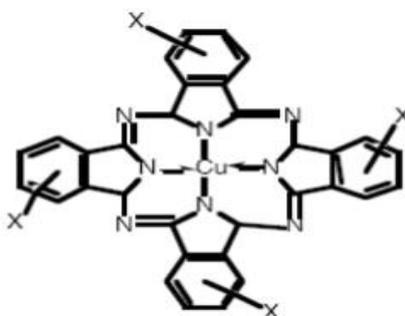


Figure II-6 : Exemple de colorant phtalocyanine.

g- Les colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [53]. La figure II-7 donne un exemple de colorant nitré.

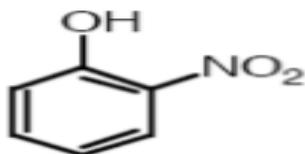


Figure II-7 : Exemple de colorant nitré

II.4.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [53].

II.5. Utilisation des colorants [59]

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- ✓ Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres
- ✓ Teinture du bain de filage des fibres chimiques
- ✓ Teinture du cuir et des fourrures
- ✓ Teinture du papier et du parchemin
- ✓ Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques
- ✓ Colorants pour toutes les techniques de la peinture
- ✓ Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments
- ✓ Colorants pour l'impression des papiers peints
- ✓ Préparation des encres
- ✓ Colorations des denrées alimentaires
- ✓ Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques

II.6. Toxicité et impact environnemental

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

II.6.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [60]. En effet, des chercheurs [61] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [60].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [61].

En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [62]. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [63].

Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [64].

L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [61]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [65].

II.6.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [66]. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation [67]. Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la cote Est des U.S.A [66].
- le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.
- la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement [69].
- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement [70].
- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l [69].
- les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même

famille, le sandolan (3,18). Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [71].

II.6.3. Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première [72]. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées [73].

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [73].

Chapitre III

III.1.Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [74].

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C.Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [75].

III.2.Définition générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [9].

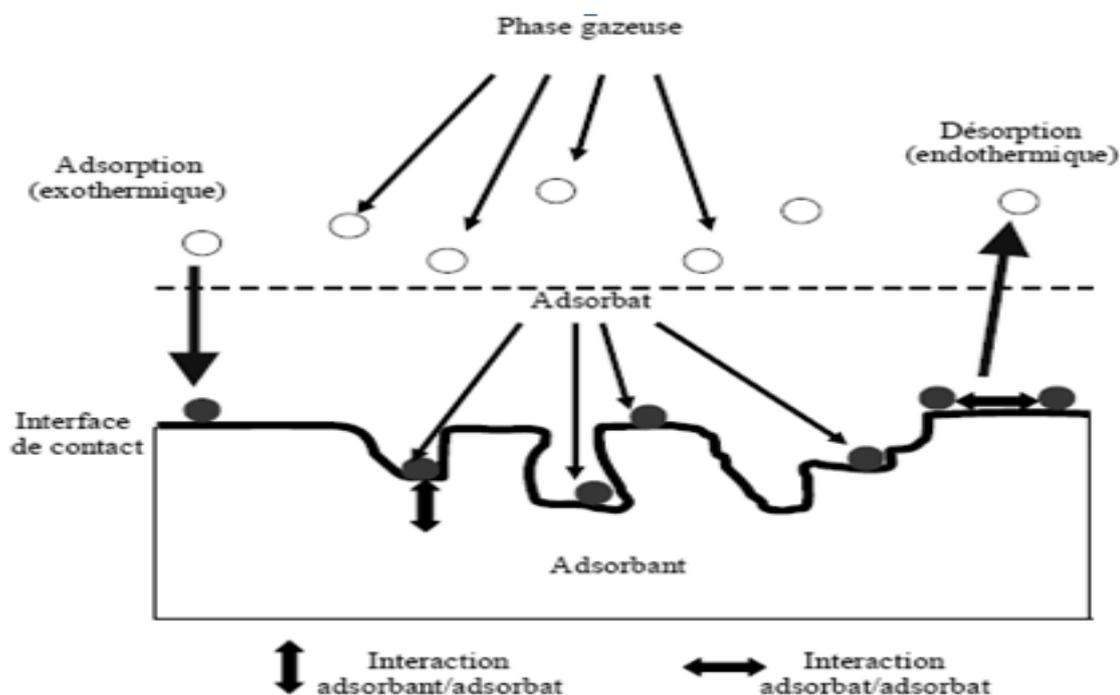


Figure III.1: Schématisation du phénomène d'adsorption [75].

III.2.1.Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions

électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [9].

III.2.1. Adsorption chimique(Chimisorption)

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile [9].

III.2.2. Adsorption physique(Physisorption)

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbant et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [9].

Tableau III.1 : Différences entre la physisorption et la chimisorption [77].

	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Physique	Chimique
Nature des forces intermoléculaires	Forces de Van der Waals, forces électrostatiques type dipôle, liaison d'hydrogène	Liaison covalente
Individualité des molécules	Conservé	Détruite
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Spécificité	Non spécifique	Spécifique
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Chaleur d'adsorption	<20 Kcal/mol	20 - 200 kcal/mol

III.3.Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption se déroule en plusieurs étapes : il y a le transfert du soluté du liquide vers l'adsorbant qui se déroule en trois étapes. Par la suite, il y a après l'étape d'adsorption proprement dite. Ces quatre étapes contrôlent la cinétique globale de l'adsorption [77].

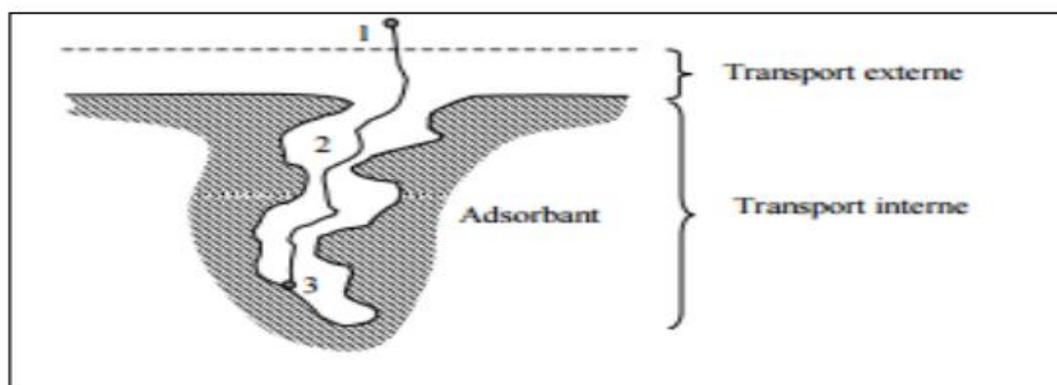


Figure III.2 : Les étapes du transfert d'une molécule vers un adsorbant Tirée de (Ettlili, 2008)[77].

Les quatre étapes du mécanisme d'adsorption sont [77] :

- 1) le transfert de masse externe : lors de cette étape, l'adsorbât se déplace de la couche externe d'hydratation vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant. Cette étape dépend de l'agitation essentiellement
- 2) le transfert de masse interne macroporeux : il y a diffusion des molécules de la surface de l'adsorbant vers l'intérieure à travers les macropores
- 3) le transfert de masse interne microporeux : lors de cette étape, les molécules sautent entre les sites d'adsorptions à travers les micropores
- 4) la cinétique d'adsorption intrinsèque : c'est l'adsorption proprement dite, c'est-à-dire la fixation des molécules sur la surface de l'adsorbant. Pour le cas d'adsorption physique, cette étape est très rapide. La cinétique globale d'adsorption est limitée par l'étape de diffusion du soluté.

III.3.1.Le mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption est un processus, largement répandu pour l'élimination d'un colorant a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires [78,79].

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbât) par un adsorbant,

grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes [78,79].

Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.

Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté.

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

III.4. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

III.4.1. Caractéristiques de la molécule

a) **Taille de molécules adsorbées** : la disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat .

En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

b) **Solubilité** : plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

c) **pKa** : un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la

forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

- d) Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée :** l'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction. La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

III.4.2. Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux [74].

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m².g⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel [74].

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m².g⁻¹) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH. Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air afin d'obtenir une bonne adsorption [74].

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement:

- La nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction G entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.
- La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur.

D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption. Du fait de l'exo thermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé [74].

III.4.2.1. Le choix d'un adsorbant :

Dépend principalement de son but d'application. D'une façon générale, un adsorbant industriel doit avoir les caractéristiques suivantes [75]:

- ✓ une capacité d'adsorption importante
- ✓ une régénération facile
- ✓ une bonne sélectivité
- ✓ une cinétique rapide
- ✓ une bonne résistance mécanique, chimique et thermique
- ✓ un faible coût.

III.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour la caractérisation de la surface et la porosité des adsorbants. Un léger changement dans le tracé de ces isothermes est indicateur de propriétés bien particulières. Il existe différentes formes d'isothermes d'adsorption, elles sont tracées en représentant la quantité adsorbée par gramme de solide en fonction de la pression relative (P/P_0) ou encore en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) de la phase adsorbée dans le cas de l'adsorption en phase liquide [80].

III.5.1. Physisorption

Les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement pour une multitude de systèmes gaz-solide possèdent une grande variété de formes. Cependant, la majorité de ces isothermes résultant de l'adsorption physique des gaz sont regroupées en six types selon la classification de l'IUPAC (Figure III.3). Les cinq premiers types (I à V), ont été proposés par S. Brunauer, L.S. Deming et E. Teller en 1940. Le type VI, a été observé récemment [81]. Les isothermes de physisorption sont très utilisées pour la caractérisation texturale des solides poreux. Des informations comme la surface, la distribution moyenne de la taille des pores, la méso porosité, la microporosité ainsi que le volume poreux totale sont obtenus à partir des ces isothermes.

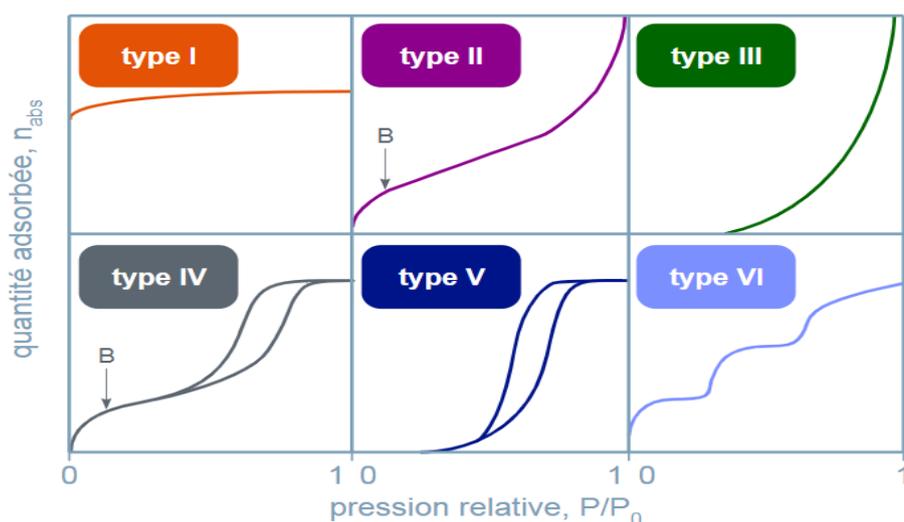


Figure III.3 : Classification des isothermes de physisorption des gaz.

a. Type I

Ce type est concave à l'axe des abscisses (pressions relatives). La quantité adsorbée augmente très fortement aux basses pressions relatives et s'approche d'une valeur limite lorsque P/P_0 tend vers 1, indiquant la saturation de la surface par une monocouche. Ce plateau montre aussi qu'il y'a remplissage complet des micropores dans le cas des solides microporeux [81].

b. Type II

La partie initiale de la courbe est aussi concave à l'axe des abscisses aux faibles pressions relatives puis elle devient parallèle à cet axe, indiquant la saturation de la surface par une monocouche moléculaire. En suite, l'allure devient convexe à l'axe de P/P_0 , indiquant de la formation d'une multicouche d'épaisseur t qui augmente avec l'augmentation de P/P_0 .

Ce type d'isotherme est observé dans le cas des adsorbants non poreux ou macroporeux [81].

c. Type III

L'isotherme est convexe à l'axe de P/P_0 sur toute la gamme des pressions relatives. Ce genre d'isotherme est observé dans le cas où les interactions adsorbant-adsorbant sont faibles (inférieures aux interactions adsorbant-adsorbant), ayant pour conséquence la formation de la multicouche avant la saturation de la monocouche [81].

d. Type IV

Le type IV est similaire au type II, la différence réside dans le fait que les courbes d'adsorption et de désorption ne coïncident pas lorsque P/P_0 est supérieure à 0,35 environ. Ce qui fait apparaître une boucle dite boucle d'Hystérésis, la présence de cette boucle est due à la condensation capillaire du gaz adsorbé dans les méso pores de l'adsorbant. Les boucles d'Hystérésis sont exploitées pour sonder la méso porosité d'un solide [81].

e. Type V

Le type V ressemble au type III, caractéristique des faibles interactions adsorbant-adsorbant. La différence est également la présence d'une boucle d'hystérésis, due à la présence des méso pores [81].

f. Type VI

Ce type d'isotherme est très rare, observé lorsque l'adsorption s'effectue couche par couche sur une surface très uniforme [81].

Boucles d'Hystérésis

Il est largement accepté qu'il y a un rapport entre la forme de la boucle d'hystérésis et la géométrie des méso pores. Une classification empirique des boucles d'Hystérésis a été proposée par l'IUCPA, basée sur la classification de Deboer (Figure III.4) [81].

La boucle d'Hystérésis de type H1 est associée aux matériaux poreux dont les méso pores sont de forme cylindrique ou dans le cas des solides formés par empilement compacte de sphères uniformes. Le type H2 est rencontré dans le cas des solides qui présentent une distribution hétérogène de la taille et de la forme des méso pores. Le type H3 est observé lorsque le système adsorbant-adsorbat n'admet pas de limite d'adsorption même à pressions relatives très élevées, comme dans le cas des solides constitués d'agrégats non rigides de particules en feuillets. En fin, le type H4 est attribué aux solides ayant des pores sous forme de fentes, mais aussi il inclue des pores dans la région des micropores [81].

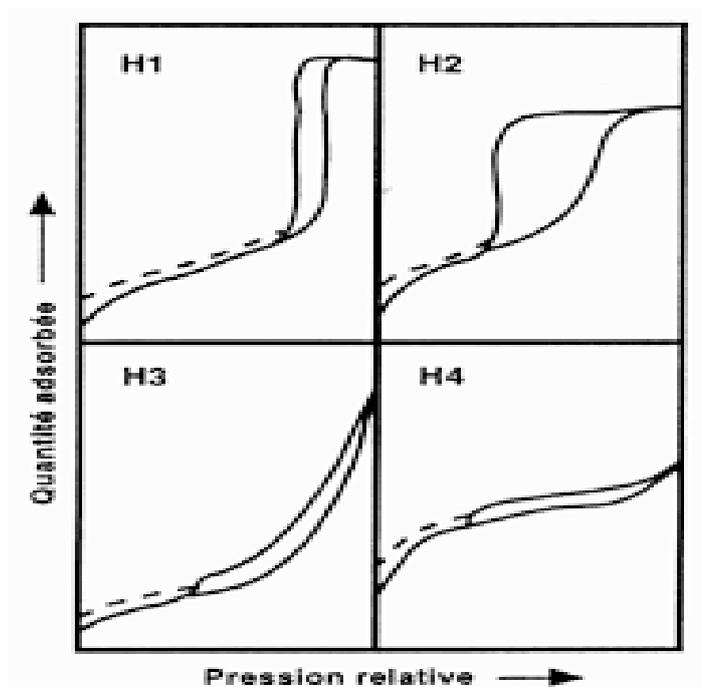


Figure III.4 : Différentes boucles d'Hystérésis.

III.5.2. Chimisorption

Les isothermes de chimisorption sont caractérisées par la présence d'un plateau à partir de P/P_0 plus basses que celles observées lors du remplissage des micropores. Cette limite d'adsorption est due à la formation d'une monocouche mono moléculaire liée par liaisons chimiques aux atomes de la surface du solide. Ce genre d'isotherme peut être assimilé aux isothermes de Langmuir même si le mécanisme de la chimisorption ne correspond pas strictement à celui-ci. Avec certains systèmes et sous certaines conditions, les faibles vitesses de la chimisorption rendent difficiles la récolte de données pour la construction des isothermes. En plus, les réactions de chimisorption sont difficiles à déceler à basses températures et pressions, elles deviennent plus significatives lorsque les conditions expérimentales sont modifiées [81].

III.5.3. Adsorption de solutés en phase liquide

L'adsorption en phase liquide se distingue par le fait qu'il y a toujours compétition entre le solvant et le soluté qui doit être prise en considération. L'adsorption d'un soluté à partir de l'interface liquide-solide est toujours évaluée par la mesure de la concentration du soluté avant et à l'équilibre pour déterminer la quantité adsorbée. L'isotherme d'adsorption est ensuite construit en représentant la quantité adsorbée par gramme en fonction de la concentration à l'équilibre ($q_{\text{adsorbé}} = f(C_{\text{équilibre}})$) [81].

Isothermes de Giles

Il est admis que la forme de l'isotherme peut fournir une information quasi-quantitative sur la nature des interactions entre le soluté et l'adsorbant. La classification la plus utilisée pour l'adsorption d'un soluté dans une solution aqueuse est celle proposée par Giles et al [78] publiée en 1974 (Figure III.5). On distingue quatre classes caractéristiques, basées sur la configuration de la partie initiale de la courbe (les classes S, L, H, C), les sous-groupes sont reliés au comportement à des concentrations élevées (Figure III.6) [81, 83]. J. Lyklema [84], a proposé une autre classification basée sur celle de Giles (Figure III.7).

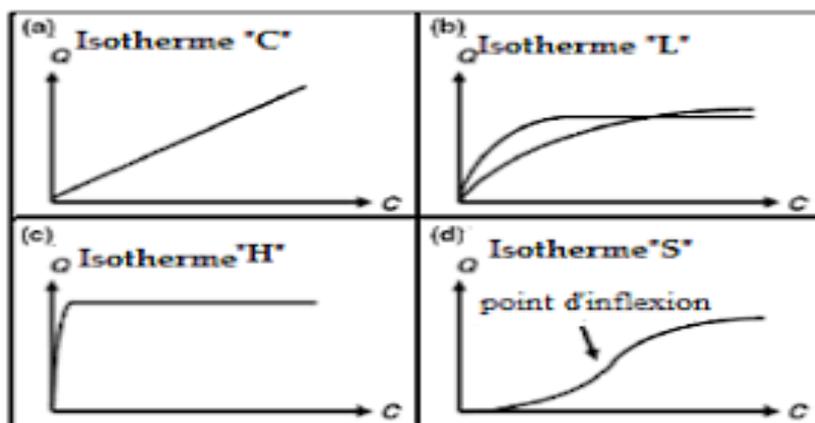


Figure III.5 : Classification de Giles des isothermes.

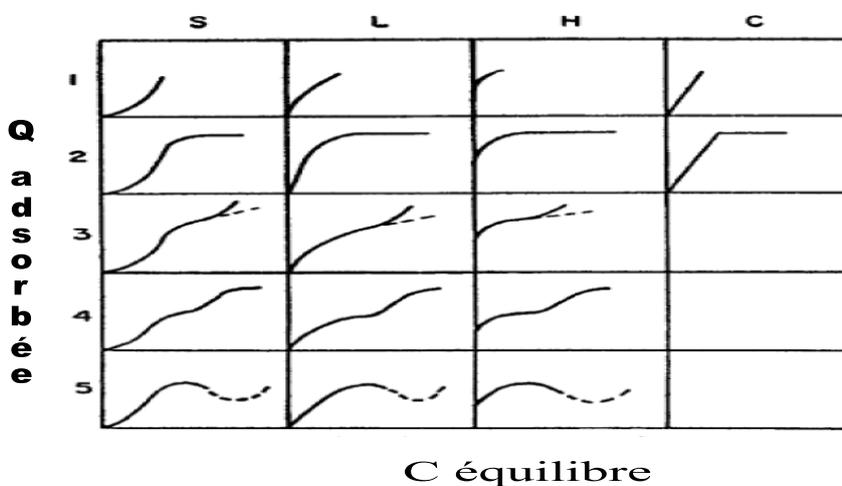


Figure III.6 : Les sous-groupes de chaque classe.

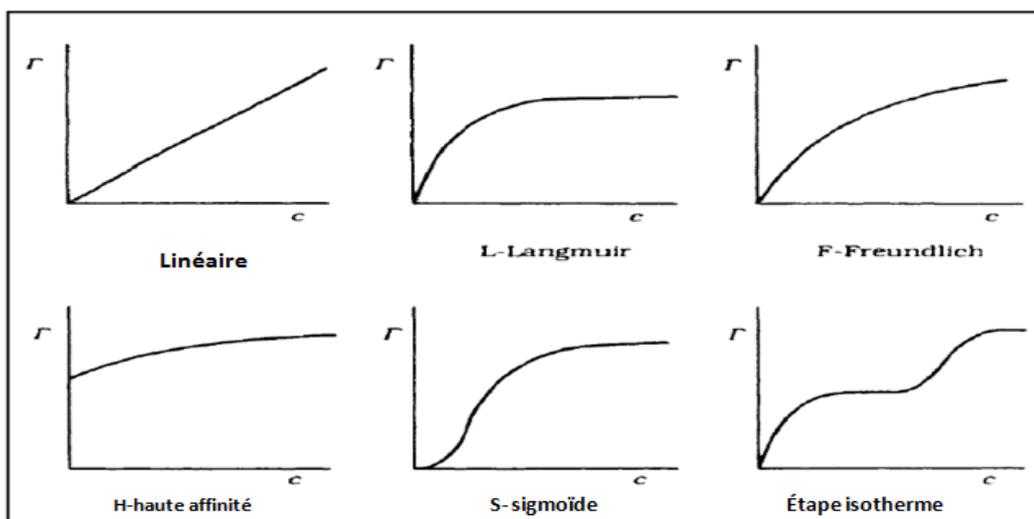


Figure III.7 : Classification de Lyklema des isothermes d'adsorption en phase liquide.

a. Type C

La courbe est une droite qui passe par l'origine, indiquant que le rapport entre la concentration du soluté dans la solution et la quantité adsorbée par le solide reste constante à n'importe quelle concentration. Ce rapport est souvent appelé coefficient de distribution (K_d) [80]. Ce genre d'isotherme est observé lorsqu'il y a pénétration du soluté à l'intérieur des micropores du solide. Cette linéarité est aussi observée dans la partie initiale de toute les isothermes décrivant l'adsorption sur une surface homogène, appelée domaine de validité de la loi d'Henry [84].

b. Type L

La courbe est concave à l'axe des concentrations, impliquant ainsi une faible compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites, engendrant une saturation progressive du solide. Le type L possède deux variantes :

- i. L'une est caractérisée par la présence d'un plateau, ce qui veut dire que le solide a une capacité d'adsorption limitée [83]. Cette variante est également appelée le type Langmuir selon la classification de Lyklema, qui décrit l'adsorption sur une surface homogène [84].
- ii. La courbe n'admet pas de plateaux, donc le solide ne montre pas clairement une limite d'adsorption [83]. Ce type est aussi appelé le type F ou Freundlich selon la classification de Lyklema, qui caractérise l'adsorption sur une surface hétérogène [84]. En pratique il est souvent difficile de distinguer entre ces deux variantes car il est difficile de savoir si l'isotherme admet ou pas de plateaux [83].

c. Type H

C'est un cas particulier du type L, où l'adsorption aux faibles concentrations est très élevée (plus élevée que le type L). Cette différence réside dans le fait que le solide possède une très grande affinité vis-à-vis du soluté [83].

d. Type S

La courbe est sigmoïdale donc possède un point d'inflexion. Ce type est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. L'adsorption des composés organiques apolaires dans un solvant polaire sur des argiles est un cas typique, où le système est caractérisé par de faibles interactions adsorbant-adsorbat. Au départ, l'adsorption est limitée par la grande concurrence avec le solvant mais lorsque la quantité adsorbée est suffisante, l'adsorption est plus facile grâce aux interactions adsorbat-adsorbat. C'est

ce que l'on appelle l'adsorption coopérative (en anglais : coopérative adsorption). On observe aussi ce type dans le cas de l'adsorption des cations métalliques en présence de ligands solubles susceptibles de former des complexes qui ne s'adsorbent pas, ce qui fait qu'aux faibles concentrations l'adsorption est concurrencée par la complexation et lorsqu'il y a saturation des ligands l'adsorption se produit normalement [83].

III.6. Expressions mathématiques de quelques isothermes

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Les équations de Langmuir (2) et Freundlich (3) ont l'avantage d'être simples et souvent appropriées à la modélisation de cinétiques d'adsorption en milieu aqueux, que nous citons ci-dessous.

III.6.1. Modèle de Langmuir

L'équation (1) est connue sous le nom de l'équation de Langmuir, qui la proposa en 1915 [85] et la confirma en 1916 [86]. Elle décrit les isothermes de type I. Une fois les valeurs de Q_e et C_e déterminées expérimentalement, cette équation permet l'accès aux valeurs de K_L et b , paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir. L'équation de Langmuir représente des adsorptions monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini, possédant la même énergie.

$$Q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq.1})$$

Avec :

- Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g) .
- C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L).
- b : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide).
- K_L : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).

III.6.2. Modèle de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich (éq. 2) est souvent adaptée pour modéliser des isothermes d'adsorption de toutes sortes type I, II ou III, elle a été proposée mathématiquement pour modéliser une allure de courbe isotherme quelconque. Son expression est la suivante :

$$Q_e = K_L C_e^{1/n} \quad (\text{Eq.2})$$

- Q_e et C_e étant la capacité d'adsorption en mg.g^{-1} et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{L}^{-1}.\text{mg}$) respectivement.
- K_F et n , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Des valeurs de n supérieurs à 1, généralement comprises entre 2 et 10, indiquent une adsorption favorables ; des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

III.7. La Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support.

La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la **Figure III.8**, fait intervenir les étapes suivantes [87] :

- ✓ **1ère étape** : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- ✓ **2ème étape** : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- ✓ **3ème étape** : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.
 - 3a** : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.
 - 3b** : A l'état libre, par diffusion de pore.
- ✓ **4ème étape** : adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

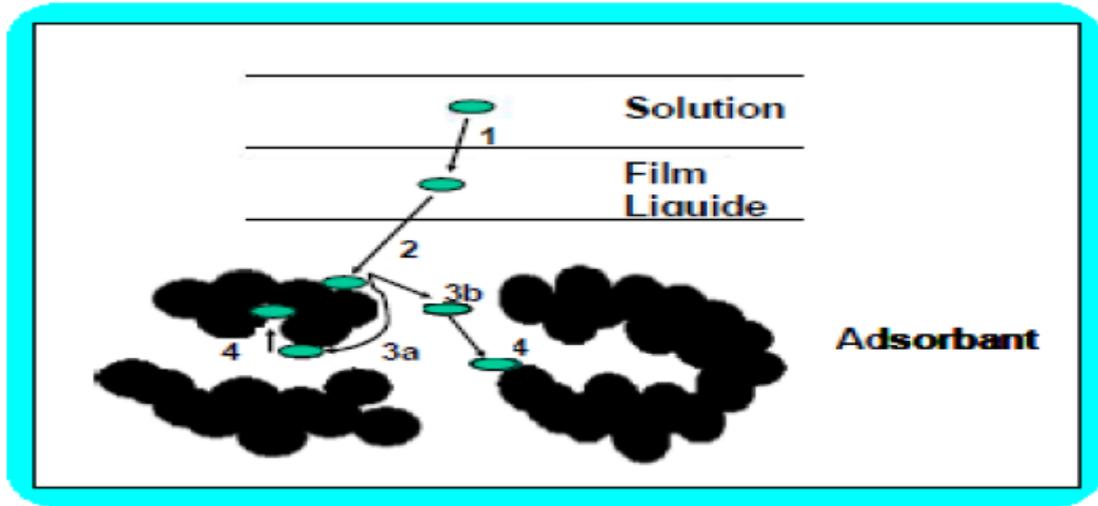


Figure III.8 : Les étapes de la cinétique d'adsorption.

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [87].

III.7.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (l'équation différentielle de Lagergren 1898)

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [87] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq.3})$$

Où :

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

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

$$Q = \frac{c_0 - c_t}{m} \times V \quad (\text{Eq.4})$$

Q : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : le volume de la solution en (l).

C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l).

m : la masse de l'adsorbant en (g).

L'intégration de l'équation (3) entre 0 et t, conduit à l'équation 5 suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{Eq.5})$$

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

III.7.2. Cinétique de second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de second ordre et son équation différentielle s'écrit [2] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq.6})$$

Où :

K_2 Est la constante de vitesse de second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (6) entre 0 et t conduit à :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_2 \cdot t \quad (\text{Eq.7})$$

Ou encore :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{Eq.8})$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de $1/(Q_e - Q_t)$ en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2 .

Diffusion intraparticule

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [3] :

$$Q_t = K_i t^{1/2} + C_{eq} \quad (\text{Eq.9})$$

Avec :

K_i : constante de la vitesse de diffusion

III.8. Etude thermodynamique

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques telles que la variation de l'entropie, de l'enthalpie et de l'enthalpie libre. Celles-ci nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption (ΔH) et elle permet de préciser la spontanéité du processus (ΔG).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par la relation suivante [3] :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{Eq.10})$$

Avec :

Q_e : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g).

Elle est donnée par l'équation (4).

Donc :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{Eq.11})$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est donnée par l'équation (12) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Eq.12})$$

Avec :

ΔH : Variation de l'enthalpie.

ΔS : Variation de l'entropie.

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (\text{Eq.13})$$

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

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (\text{Eq.14})$$

D'autre part :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (\text{Eq.15})$$

Alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Eq.13})$$

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

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ fonction de $1/T$ permet d'une part, de déterminer la valeur de ΔS° 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, le signe de ΔH° du processus nous renseignent sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [1]. Tandis que la valeur de ΔG° nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption.

III.9. Applications

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [9].

Partie pratique

Chapitre IV

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble de matériel utilisé et les instruments, d'exposer les diverses techniques utilisées, les méthodes d'analyse ainsi que le protocole expérimental qui s'en suit pour une bonne quantification des résultats.

IV.1 Matériels et instruments :

IV.1.1 Verrerie de laboratoire :

- ✓ Fioles jaugées
- ✓ Béchers
- ✓ Erlenmeyers
- ✓ Pipettes et pro-pipettes
- ✓ Tubes à essai
- ✓ Eprouvettes
- ✓ Thermomètre
- ✓ Spatule et verre à montre

IV.1.2 Produits utilisés :

a. Adsorbat :

Le méthyle violet est un composé organique de famille des triphénylméthanes, principalement utilisé comme colorant cationique. est un solide vert foncé et se dissout dans l'eau pour donner une couleur violette intense.

Tableau IV.1 : propriétés chimiques de MV

Nom Commercial	Formule brute	Masse molaire	Type	λ_{\max} (nm)
Méthyle violet	C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl	394 g/ mol	cationique	548 (nm)

Il est soluble dans l'eau, l'éthanol et non soluble dans le xylène.

Information de la sécurité :

Symbole :  GHS09, GHS07, GHS08,

Mentions de danger : [H302-H351-H400](#)

Conseils de prudence : [P273-P301 + P312 + P330-P391](#)

Équipement de protection individuelle : masque anti-poudre (dust) type N95 (us), les gants.



Figure IV.1 : Methyl violet.

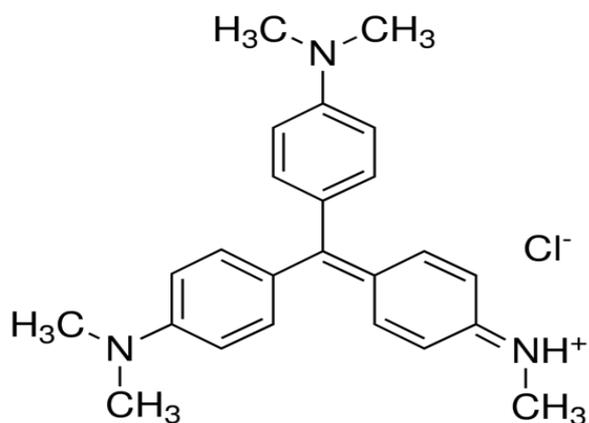
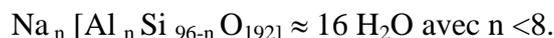


Figure IV.2 : Structure du MV.

b. Adsorbant :

La zéolithe de type ZSM-5 est un minéral synthétique appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés de métaux de formule générale suivante [87] :



Elle été synthétisée pour la première fois en 1972 par Argauer et Landolt. La zéolithe brute de synthèse (zéolithe qui contient le structurant organique) cristallise dans le système orthorhombique (groupe l'espace **Pnma**) avec les cordonnées suivantes [87] :

$a = 20.022 \text{ \AA}$, $b = 19.899 \text{ \AA}$, $c = 13.383 \text{ \AA}$ avec $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

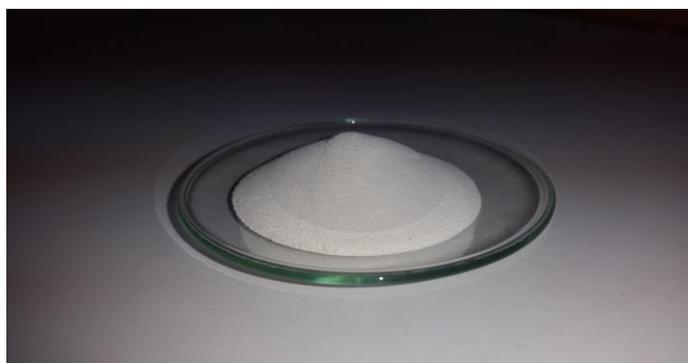


Figure IV.3 : La zéolithe ZSM-5

- c. **Hydroxyde de sodium (NaOH)** : Sa pureté égale à 98% de masse molaire égale à 40g/mol.
- d. **Acide chlorhydrique (HCl)** : Sa pureté égale à 37 % de masse molaire égale à 36.5g/mol.
- e. **Eau distillée.**

IV.1.3 Instrumentations :

L'étude d'adsorption de MV sur la zéolithe de types ZSM-5 à nécessité l'utilisation les instruments suivantes :

a. Spectrophotomètre UV-Visible :

Les absorbances des solutions de colorant ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-Visible de marque JENWAY 7305 équipé d'un écran pour

la lecture directe de la densité optique A , des cuve en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisés.



Figure IV.4 : Cuve en plastique.



Figure IV.5 : Le spectrophotomètre UV-Visible.

b. Centrifugeuse :

La centrifugeuse que nous avons utilisée est de la marque SIGMA D-37520 à vitesse de rotation réglable avec une vitesse maximale de rotation de 1800 rpm. Cette appareil est pour l'objectif de séparation solide-liquide.

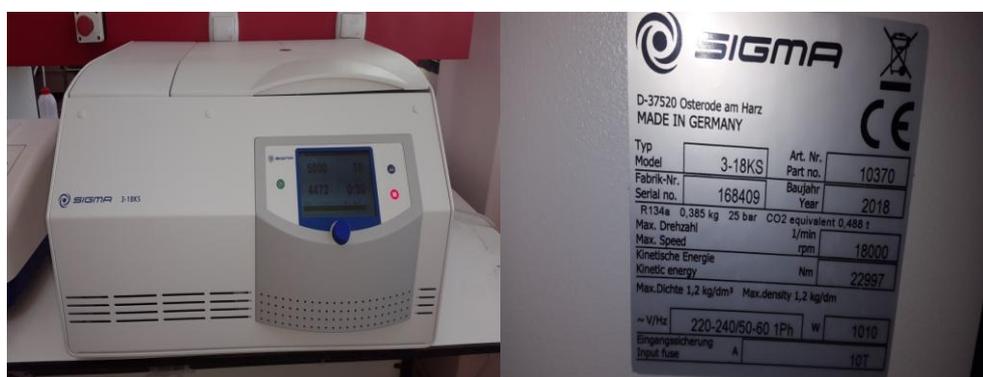


Figure IV.6 : la centrifugeuse.

- c. **Agitateur magnétique chauffant** : de la marque STUART-isolab.
- d. **Balance analytique** : de ma marque KERN.ALS 220-4N, de précision égale à $\pm 0,0001\text{g}$.
- e. **PH mètre** : de la marque HANNA instrument type PH 211, Le pH des solutions aqueuses de colorant a été ajusté par ajout de chlorure d'hydrogène (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH).
- f. **Chronomètre**

IV.2 Méthodes expérimentales:

IV.2.1 Préparation des solutions colorantes :

Une solution mère de concentration égale à 1g/L , a été préparée en faisant dissoudre 1g du méthyle violet dans un litre d'eau distillée. Ensuite, des solutions de 100 ml et de concentrations plus faibles ($20, 40, 60$ et 80 mg/L) ont été préparées par dilution de la solution mère dans de l'eau distillée.

La solution colorante mère est conservée à l'abri de la lumière.

Pour déterminer les densités optiques des solutions filles, nous avons utilisé le spectrophotomètre UV. Visible.

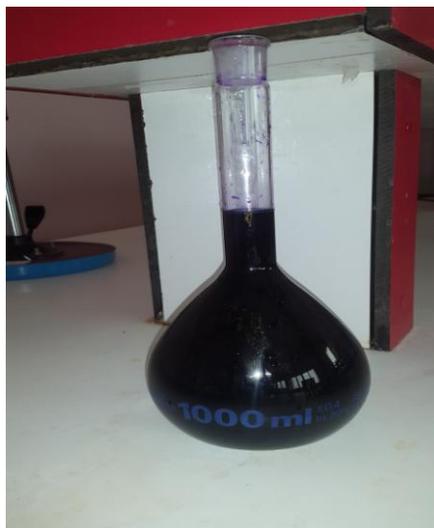


Figure IV.7 : Solution mère de MV, $V = 1000\text{ ml}$ et $C = 1\text{g/l}$.



Figure IV.8 : Les solutions filles de MV .

IV.2.2 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})

Les longueurs d'onde d'absorption maximales ont été déterminées par l'établissement d'une série de spectres en lumière visible sur une série de solutions de colorant MV en variant les concentrations initiales en colorant de 5mg/L à 200mg/L. Les spectres obtenus sont présentés dans la partie résultats et discussions [2].

IV.2.3 Méthodes de caractérisation UV Visible

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de la transmittance T ou de l'absorbance A de solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à l . En général, entre la concentration d'une analyse absorbant et l'absorbance, il existe une relation linéaire qui s'exprime par l'équation de Beer-Lambert [88]:

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C = - \log T \quad [89] \quad (\text{éq.16})$$

Où :

A : Désigne l'absorbance.

I_0 : Intensité du rayon incident (cd : candella).

I : Intensité du rayon transmis (cd : candella).

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

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

C: La concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/L).

T : Transmittance.

IV.2.4 Vérification de l'équation de Beer-Lambert :

- Pour vérifier (éq.16), nous devons tracer une courbe d'étalonnage.
- Pour réaliser une courbe d'étalonnage en utilisant des concentrations diluées de solution mère de MV (les solutions filles).
- Nous avons utilisé un spectrophotomètre avec une longueur d'onde définie pour déterminer les valeurs de l'absorbance.
- Les résultats de l'absorbance permettent de réaliser un courbe $A=f(C)$
- Il s'agit une droite qui passe par l'origine et qui montre que l'absorbance est une fonction linéaire de la concentration

IV.3 Etude de l'élimination de colorant :

IV.3.1 cinétique de l'adsorption :

Cette étude a permis de suivre les variations de la concentration du polluant en fonction du temps de contact. Il s'agit du temps à partir duquel la concentration n'évolue plus.

Cela est obtenu en traçant la quantité adsorbée en fonction du temps $Q = f(t)$ et le taux d'adsorption ou pourcentage (R%).

Mode opératoire :

Dans un erlenmeyer, 1g d'adsorbant sont placés dans 100 ml de solution colorante MV avec une concentration de 50 mg/l. L'agitation de 150 trpm à l'aide d'un barreau magnétique, PH égale à 3 à température ambiante de 20°C

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps. Par suite, le prélèvement est centrifugé à 6000 rpm pour séparer les deux phases (zéolithe et solution).

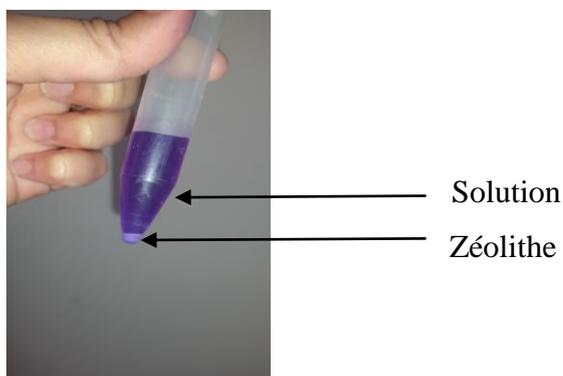


Figure IV.9 : Séparation solide-liquide (solution-zéolithe).

Le surnageant est analysé par spectrophotomètre UV-Visible pour déterminer la concentration du polluant suivant la loi de Beer-Lambert, à une longueur d'onde maximale de 587 nm.

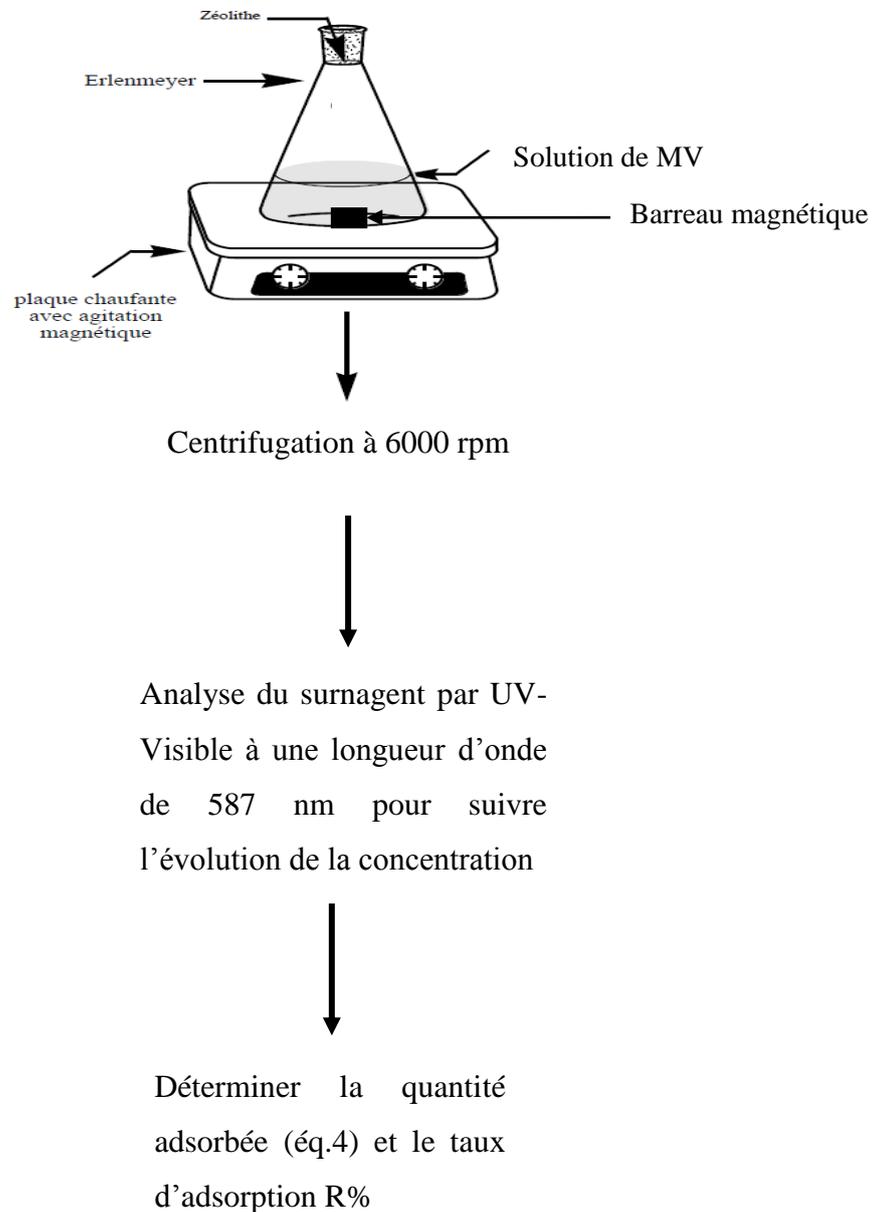


Figure IV.10 : Schéma représentatif du mode opératoire.

Comme on l'a explicité dans le chapitre III, le calcul de quantité adsorbé se fait par la relation suivante (éq.4) :

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (\text{Eq.4})$$

Le taux d'adsorption ou le pourcentage d'adsorption se calcule comme suite :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

IV.3.2 Etude cinétique

La cinétique d'adsorption du MV sur la zéolithe a été analysée selon les modèles de Lagergren de pseudo-premier ordre (**Lagergren, 1898**), de second ordre (**Ho, 2000**), le modèle d'Elovich (**Chien et al, 1980**) et le model de diffuse particulaire. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se basent sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), d'où la valeur R^2 la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique d'adsorption.

Modèle de pseudo-premier ordre (Lagergren)

Lagergren a montré que le taux d'adsorption du soluté sur l'adsorbant est basé sur la capacité d'adsorption et de suivi d'une équation du premier ordre (**Ho et McKay, 1998 ; Ho et McKay, 1999**). La forme non-linéaire de l'équation du premier ordre est donnée par (éq.3) dans le chapitre III :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq.3})$$

La loi de vitesse intégrée après l'application de la condition initiale de $Q = 0$ à $t = 0$, devient une équation linéaire donnée par (éq.5) chapitre III:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{Eq.5})$$

Modèle de pseudo-second ordre

Comme le modèle cinétique de premier ordre ne donne que K_1 , l'expression du second ordre a été utilisée pour décrire la cinétique des processus d'adsorption, l'équation est donnée par la relation (éq.6) chapitre III :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq.6})$$

Après l'intégration de l'équation 6 entre 0 et 1, on résulte l'équation 8 comme on l'a explicité dans le chapitre III :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{Eq.8})$$

L'équation précédente peut être écrite sous la forme linéaire, comme suit selon l'équation suivante : $t/Q_t = f(t)$

Modèle cinétique d'Elovich

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption. Ce modèle s'exprime selon l'équation suivante dite équation d'Elovich (**Chien et al, 1980**), qui est donnée par :

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \exp(\beta Q_t)$$

Avec α ($\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1}$) est le taux initial d'adsorption et β (g mg^{-1}) est la constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption. Afin de simplifier l'équation d'Elovich, Chien et Clayton (1980) ont appliqué les conditions aux limites ($Q_t = 0$ à $t = 0$) et ($Q_t = Q_t$ à $t = t$), ce qui a donné l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t) + \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta$$

Modèle de la diffusion intraparticulaire

Généralement il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux et qui sont les suivantes:

- 1- Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule.
- 2- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbant.
- 3- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micro- et macropores.
- 4- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexations et précipitation.

Chapitre V

V.1 Adsorption du colorant MV :

V.1.1 : Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale

Pour étudier l'adsorption de colorant MV sur l'adsorbant bentonite sodique, on doit déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) de colorant. Le spectre d'absorption pour six solutions de colorant de différentes concentrations est présenté sur la Figure V.1 [2].

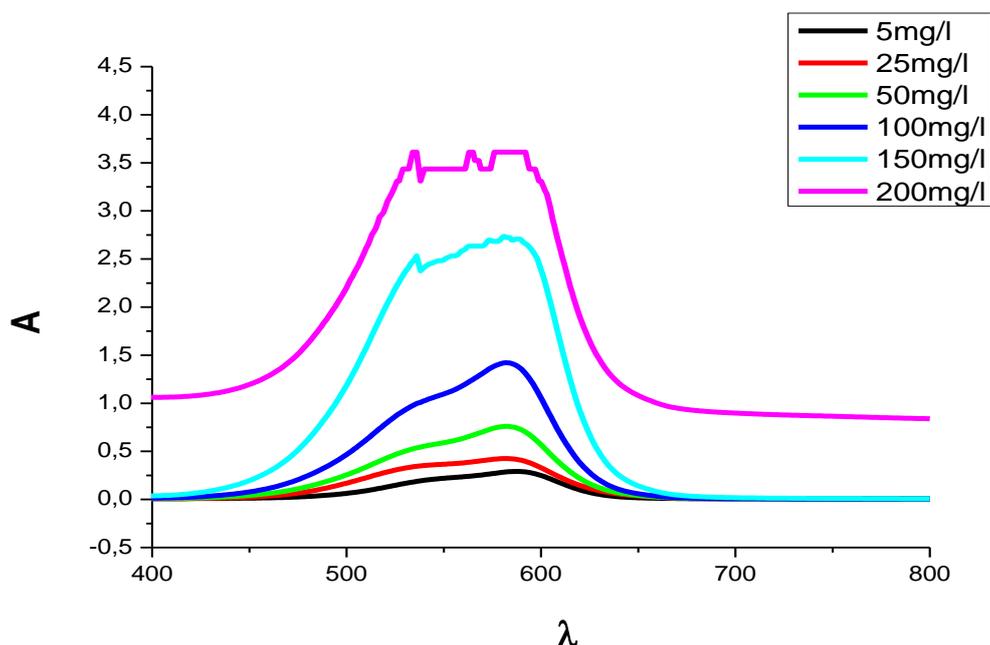


Figure V.1 : Spectre UV-visible du méthyle violet à différentes concentrations [2].

V.1.2 - Vérification de la loi de Beer –Lambert

Pour vérifier la loi de Beer - Lambert nous avons établi la courbe d'étalonnage en mesurant l'absorbance à longueur d'onde maximale de notre échantillon à des différentes concentrations (Tableau V.1, figure V.2).

Tableau V.1 : Etalonnage du MV.

C (g/l)	0.02	0.04	0.06	0.08
A°	2.75	4.755	6.679	9.81

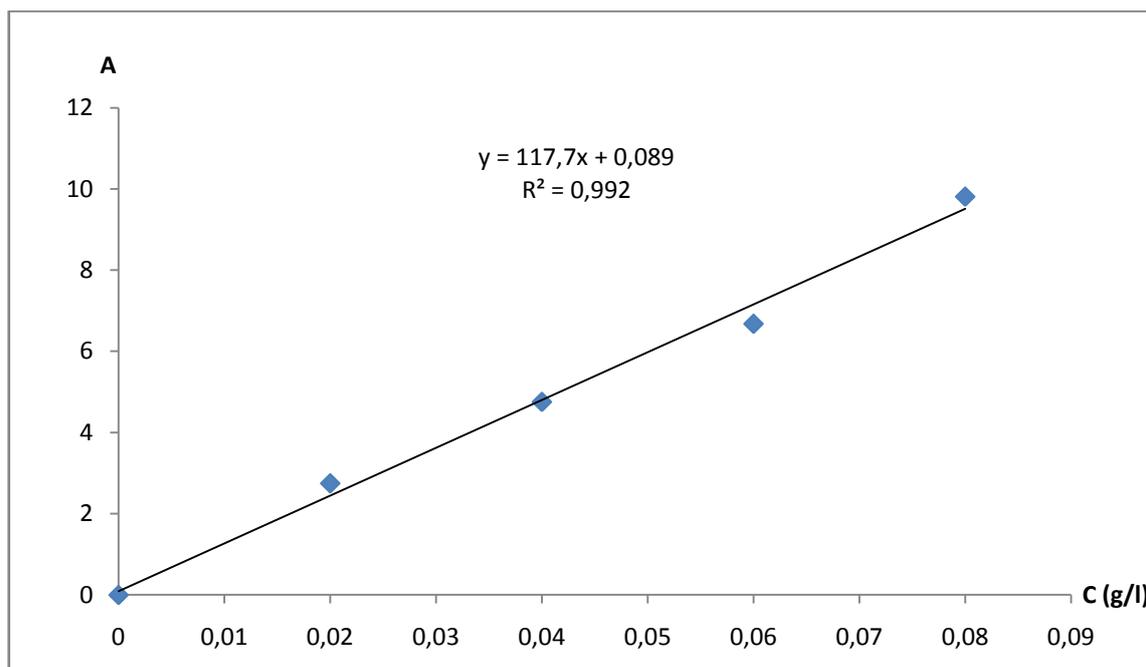


Figure V.2 : Courbe d'étalonnage du colorant MV à $\lambda_{\max} = 587\text{nm}$.

L'équation de la droite est : $A = 117.7 C + 0.089$

On obtient une droite alors la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

V.2. Etude de l'adsorption du colorant MV

b. Cinétique d'adsorption

i. Influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant

On calcul et on obtient les valeurs suivants :

Tableau V.2 : Cinétique d'adsorption de colorant sur la zéolithe.

t (min)	0	20	30	40	70	80	90
A°	6.23	5.48	5.4	5.18	5.06	5.05	5.08
C (mg/l)	50	43.9	43.3	41.5	40	40	40
Q _t (mg/g)	0	0.61	0.67	0.85	1	1	1
R%	0	12	13	17	20	20	20

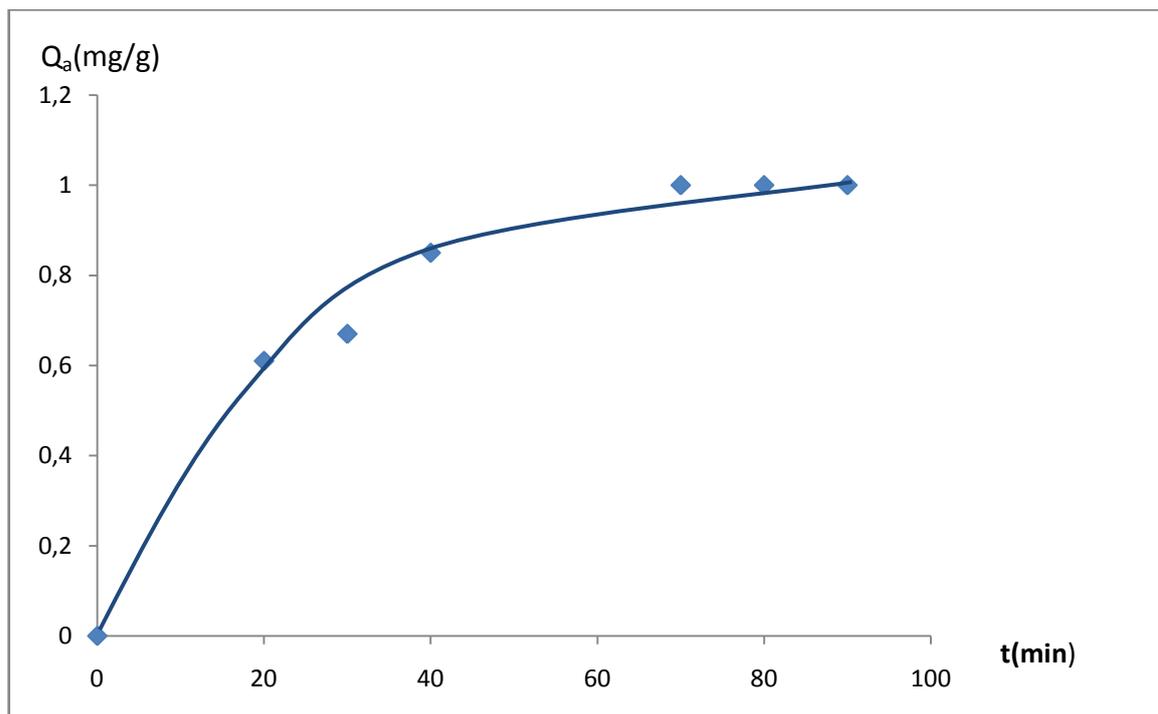


Figure V.3 : Evolution du Q_a en fonction du temps.

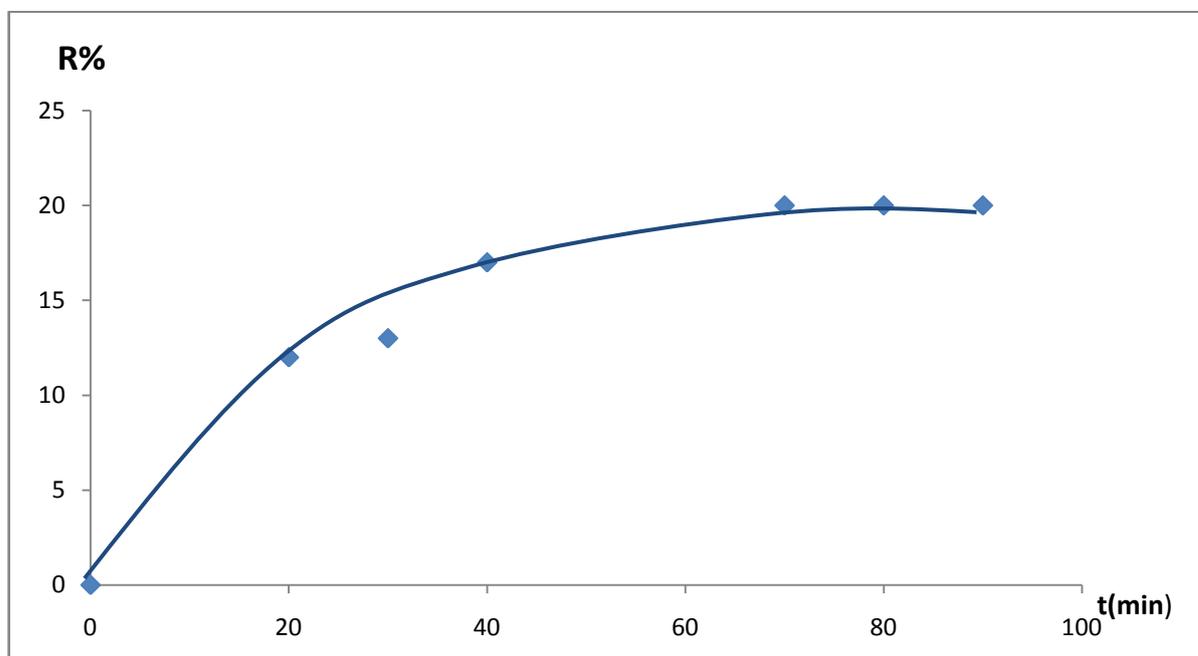


Figure V.4 : Evolution du pourcentage d'adsorption en fonction du temps.

La figure V.4 montre que l'adsorption est un peu lente et l'équilibre est de 70 minutes. Cependant, il est difficile d'estimer le temps d'équilibre précisément en raison d'une imprécision pour des raisons techniques. Cela est dû au fait que le diamètre cinétique du colorant MV ne peut pas pénétrer facilement à l'intérieur des micropores qui ont un diamètre plus grand. En outre, la zéolite utilisée a une granulométrie très fine qui rend la diffusion entre les cristaux plus difficile.

ii. Etude cinétique

Le résultat obtenu est représentés sur la figure V.5

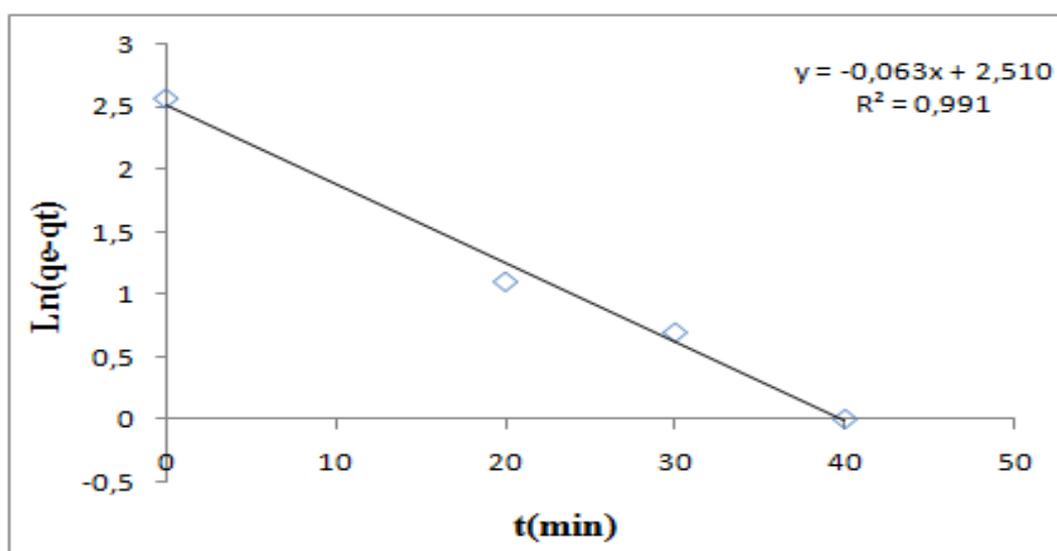


Figure V.5 : Courbe illustrant le modèle cinétique du premier ordre.

La courbe de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t (Figure V.5) est une droite indiquant que la cinétique d'adsorption est de premier ordre, à partir de laquelle la constante K_1 , est estimée. Les constantes de premier ordre sont regroupées dans le tableau V.3

Modèle de pseudo-second ordre

Dans de telle circonstance, la courbe de t/q en fonction de t doit donner une relation linéaire, qui permet le calcul de q_e à partir de la pente et K_2 à l'ordonnée à l'origine. Les paramètres de second ordre ont été regroupés dans le tableau V.3

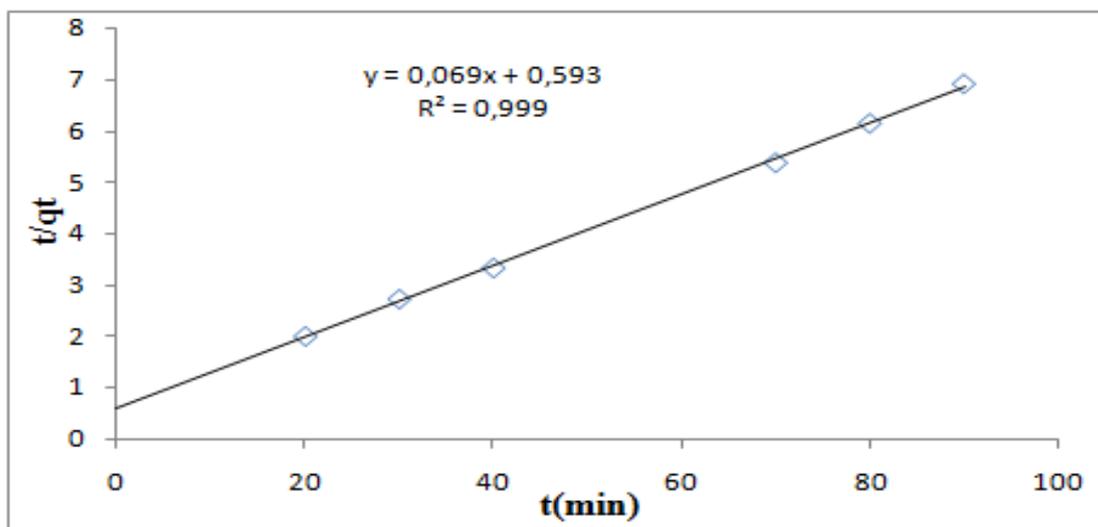


Figure V.6 : Courbe illustrant le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Modèle cinétique d'Elovich

L'équation d'Elovich a été utilisée pour corréler nos données expérimentales en traçant la courbe $q_t = f(\text{Ln } t)$ comme la montre dans la Figure ci-dessous

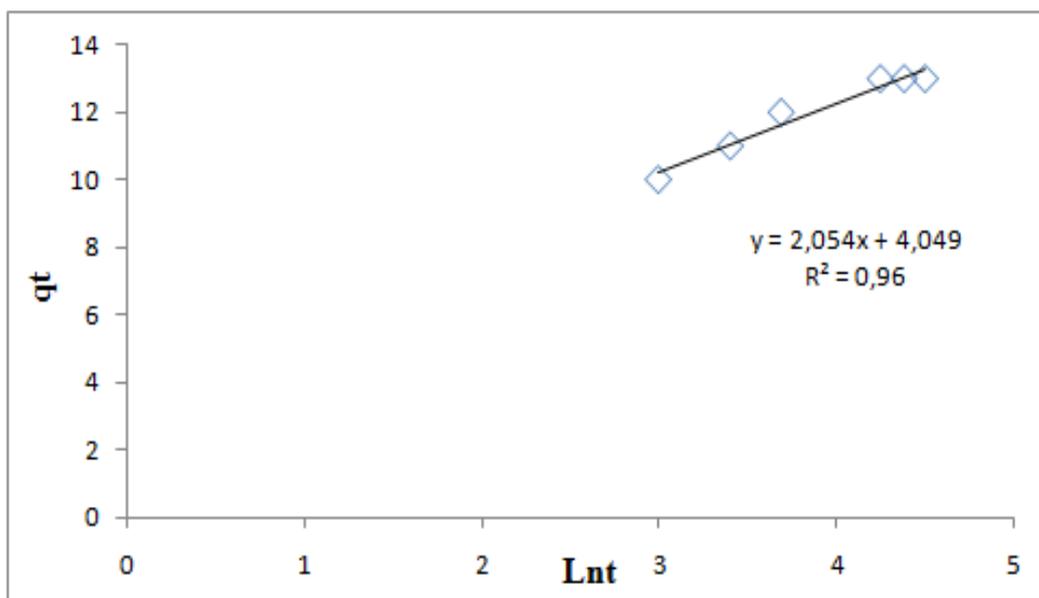


Figure V.7 : Courbes illustrant le modèle cinétique d'Elovich.

Les constantes α , β et R^2 sont regroupées dans le tableau V.3 La quasi parfaite linéarité entre q_t et $\text{Ln } t$ indique que le modèle d'Elovich est bien vérifié et confirme ainsi le type de réaction chimique d'adsorption, puisque les valeurs de R^2 sont très proches de l'unité (0,96).

Modèle de la diffusion intraparticulaire

L'application de l'équation 9, $Q_t = K_i t^{1/2} + C$ aux données expérimentales, en traçant Q_t en fonction de $t^{1/2}$ suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intraparticulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.

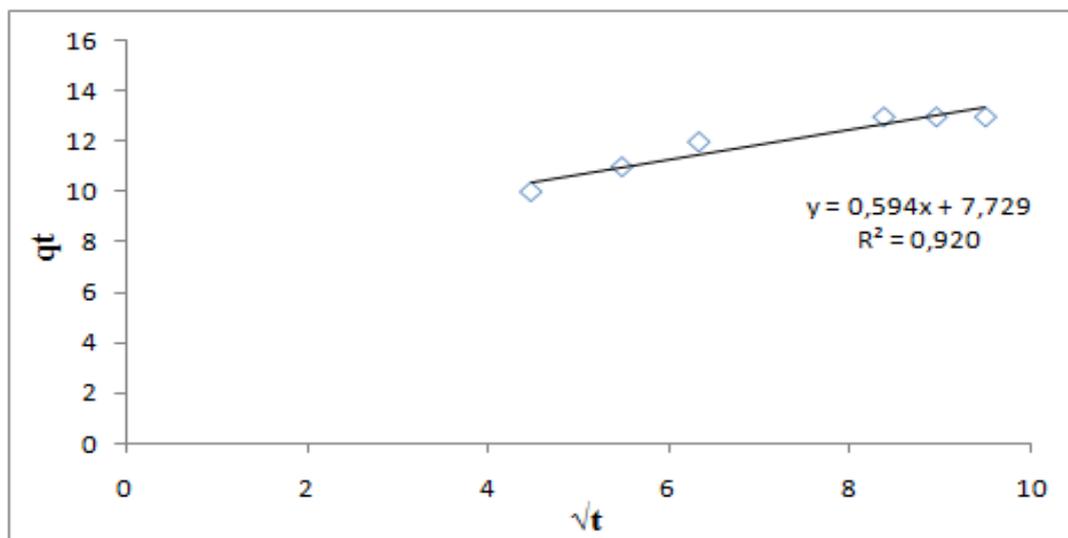


Figure V.8 : Courbe du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire

La courbe (figure V.8) présente des multilinéaires insinuant l'existence de plusieurs étapes, indiquant que la diffusion des molécules de MV vers la surface de la zéolithe s'effectue en différentes étapes. Une étape, très courte, correspond à une limitation de l'adsorption par la diffusion externe. Une étape correspond à l'adsorption progressive du soluté, le phénomène étant alors limité par la diffusion intraparticulaire. Une autre étape correspond à l'obtention d'un état d'équilibre : la concentration en soluté dans la solution devient très faible, ralentissant le phénomène de diffusion.

Les paramètres expérimentaux calculés à partir de ce modèle sont regroupés dans le tableau V.3

La valeur de C est comparable ce qui suggère que la diffusion externe s'effectue probablement de façon semblable pour les deux solides

Tableau V.3 : Résultats de différents modèles de cinétique de l'adsorption.

Modèle	Paramètres du modèle	
Pseudo-premier ordre	q_e	12.30
	K_1	0.063
	R^2	0.991
Pseudo-second ordre	q_e	14.49
	K_2	0.069
	R^2	0.999
Diffusion intraparticulaire	C	7.729
	K_i	0.549
	R^2	0.920
Elovich	α	14.743
	β	0.478
	R^2	0.96

D'une façon générale on peut conclure que les modèles cinétiques utilisés à savoir, de premier ordre, de second ordre et le modèle d'Elovich et diffuse interparticulaire ont été appliqués aux données expérimentales d'adsorption du MV sur la zéolithe utilisée. Les résultats montrent que le processus de la réaction d'adsorption est une chimisorption selon le modèle d'Elovich et que la réaction est du second ordre.

La réaction de surface de pseudo-ordre 1 et pseudo-ordre 2, sont suivis au pH étudié (coefficients de corrélation supérieurs à 0,99). Les constantes de vitesse sont presque les mêmes, ce qui suppose que la fixation des molécules de MV sur la zéolithe s'effectue plus rapidement en début d'adsorption sur les premiers types des sites d'adsorption et, avec le temps et plus lentement, les molécules du soluté se fixent sur les deuxièmes types de sites (figure ci-dessous).

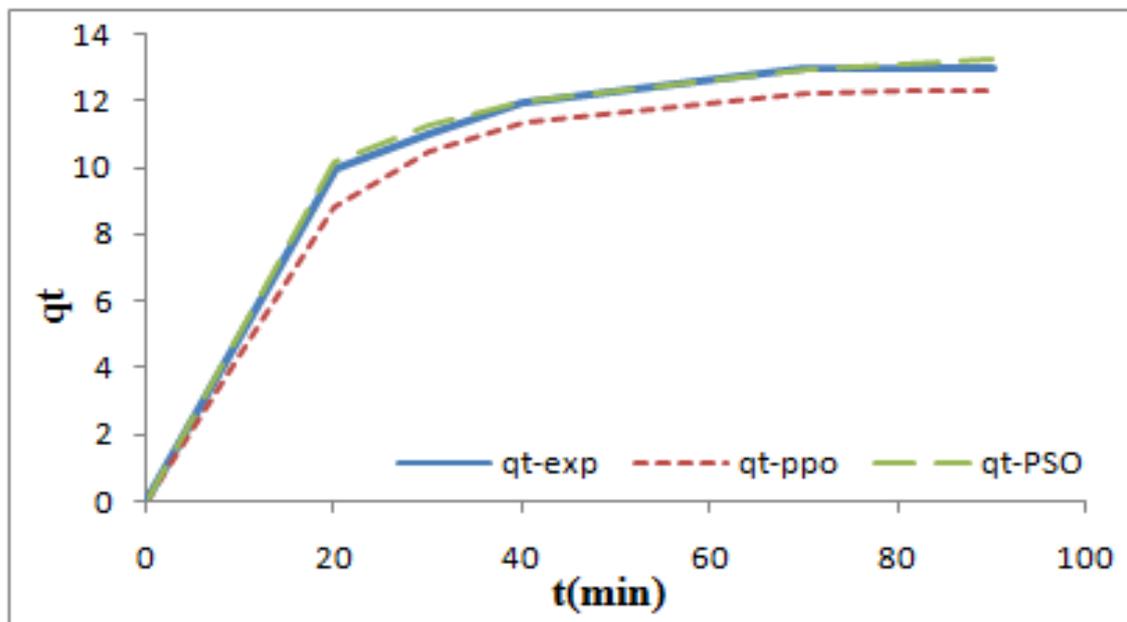


Figure V.9 : Courbe illustre la cinétique selon les différents modèles cinétiques.

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif l'étude de l'élimination du Méthyle Violet (B2) par adsorption sur la zéolithe. En première partie, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques du Méthyle Violet, ses principaux domaines d'application. Nous avons aussi indiqué les problèmes posés et les risques associés à son emploi. Ensuite, nous avons cité un rappel sur le support utilisé et l'adsorption.

L'étude préliminaire de l'influence du temps de contact permis de montrer que l'adsorption dépend largement de ce facteur.

L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet on a appliqué quatre modèles cinétiques, le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre le model de diffuse inter-particulaire et le modèle d'Elovich. Par comparaison des coefficients de régression des courbes on peut donc dire que la cinétique de la réaction d'adsorption est fort probablement du second ordre.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Bacha Faiza, Etude de l'élimination du méthyle violet par deux biosorbants, Mémoire de master en génie des procédés option : Eau, Environnement et Développement Durable, université de Blida, 2014, p 67
- [2] **TICHOUDAD, A.TAMOUM,F.** (2019). Préparation et caractérisation d'une argile modifiée.Memoire de master, université de Tissemsilt.69P.
- [3] Marcelo L. Mignoni, Diego I. Petkowicz ,Nádia R.C. Fernandes Machado b, Sibeles B.C. Pergher, Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source, Applied Clay Science 41 (2008) 99–104]
- [4] **Dr Robert C. R.**1992.SOMEZ. [En ligne] date de mise à jour 2018.Disponible sur : <https://somez.fr/faq>
- [5] **Breck et Donald W.** (1974). Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. John Wiley & Sons, New-York.
- [6] **YAHIAOUI, N.** Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 2012.
- [7] GENERAL SOURCES OF INFORMATION, U.S. Geological Survey Publication; Zeolites in sedimentary rocks. Ch. in United States Mineral Resources, Profession, P820, 1973.
- [8] **BENSADEK, SM.** Conception d'électrode modifiée à base de zéolithe/nickel
Application en hydrogénation électrocatalytique. Mémoire de Magister, Université de Mohamed Boudiaf-Oran, 2010.
- [9] **Julien, R.** (2007). Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Docteur de l'université de Toulouse.
- [10] **Scott, M.A., Kathleen, A.C., Dutta, P.K.:** Handbook of zeolite science and technology.CRC Press, New York (2003). ISBN 0-8247-4020-3
- [11] Mineralogy Database. <http://www.webmineral.com>. Accessed 04 Sept 2015
- [12] **Kim, W., Seung, H., Ahn, B.J.:** Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash. J. Indus. Eng. Chem. 3(3), 185–190 (1997)

- [13] **Wang, J.:** Thermodynamic dehydration and hydration in Natrolite and Analcyme. A thesis presented to the graduate school of the University of Florida in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science, University of Florida (2006)
- [14] **Kumar, P., Mal, N., Oumi, Y., Yamanaa, K., Sanoc, T.:** Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source. *J. Mater. Chem.* 11, 3285–3290 (2001)
- [15] **Jha, B., Singh, D.N.:** A review on synthesis, characterization and industrial application of fly ash zeolites. *J. Mater. Edu.* 33(1–2), 65–132 (2011)
- [16] **Inada, M., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J.:** Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition. *Fuel* 84, 299–304 (2005)
- [17] **Molina, A., Poole, C.:** A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. *Miner. Eng.* 17, 167–173 (2004)
- [18] **Jha, Bhagwanjee, and Devendra Narain Singh.** *Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions.* Vol. 78. Springer, 2016.
- [19] **Berkhaut, V., Singer, A.:** High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. *App. Clay. Sci.* 10, 369–378 (1996)
- [20] **Chung, S.H., Kim, S.S., Nam, Y.M., Kim, S.M., Lee, B.J.:** Synthesis and application of fly ash derived zeolites for pyrolysis of polyolefins. *J. Indus. Eng. Chem.* 9(2), 181–187 (2003)
- [21] **Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez, A.E., Garcia-Sánchez, A., Cam, J., Ayora, C., Simon, M.:** Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62, 171–180 (2006)
- [22] **Zeng, R., Umana, J.C., Querol, X., Lopez, S.A., Plana, F., Zhuang, X.:** Zeolite synthesis from a high Si-Al fly ash from east China. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 267–273 (2002)
- [23] **Scott, J., Guang, D., Naeramitarnasuk, K., Thabuot, M., Amal, R.:** Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 63–69 (2001)

Références bibliographiques

- [24] **Brigitte DONNIER.** La pollution chimique en méditerrané. Laboratoire. C. E. R.B.O.M Nice. France.
- [25] **Gattardi, G.:** Crystal chemistry of natural zeolites. *Pure Appl. Chem.* 58, 343–349 (1986)
- [26] **Jakubinek, M.B., Zhan, B.Z., White, M.A.:** Temperature dependent thermal conductivity of powdered zeolite NaX. *Micropor. Mesopor. Mater.* 103, 108 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.040>
- [27] **Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska, Z.J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V.M., Ryczkowski, J.:** Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 87, 243–254 (2006)
- [28] **Chung, S.H., Kim, S.S., Nam, Y.M., Kim, S.M., Lee, B.J.:** Synthesis and application of fly ash derived zeolites for pyrolysis of polyolefins. *J. Indus. Eng. Chem.* 9(2), 181–187 (2003)
- [29] **Inada, M., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J.:** Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition. *Fuel* 84, 299–304 (2005)
- [30] **Tanaka, H., Fujii, A., Fujimoto, S., Tanaka, Y.:** Microwave-assisted two-step process for the synthesis of a single-phase Na-A zeolite from coal fly ash. *Adv. Powder Technol.* 19, 83–94 (2008)
- [31] **Mishra, T., Tiwari, S.K.:** Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash. *J. Hazard. Mater.* B137, 299–303 (2006)
- [32] **Zeolites.** <http://www.encyclopedia.com>. Accessed 20 June 2012.
- [33] **Kolay, P.K., Singh, D.N.:** Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from a ash lagoon. *Cem. Conc. Res.* 31(4), 539–542 (2001)
- [34] **Kim, Y. H.; Park, E. D.; Lee, H. C.; Lee, D.; Lee, K. H.,** Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts. *Catal. Today* FIELD Full Journal Title: *Catalysis Today* 2009, 146, (1-2), 253-259.
- [35] **C. Baerlocher, L. B. McCusker,** <http://www.iza-structure.org/databases>.
- [36] **C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson,** *Atlas of Zeolite Framework*

Types

(formerly Atlas of Zeolite Structure Types), Elsevier, Amsterdam (2001).

- [37] **L. M. Sun, F.Meunier**, Adsorption. Aspects théoriques, J 2 730 Techniques de l'Ingénieur, (2007) 1-20).
- [38] **T. Maesen**, Studies in Surface Science and Catalysis 168, Elsevier, 2007, p: 3, 4
- [39] **P. Payra and P. K. Dutta**, Handbook of zeolite science and technology, Marcel Dekker, 2003.
- [40] **J. Weitkamp and M. Hunger**, Studies in Surface Science and Catalysis 168, Elsevier, 2007, p: 788.
- [41] **J. H. C. van Booff' and J.W. Roelofsen**, Studies in Surface Science and Catalysis 58,Elsevier, 1991, p: 263, 268.
- [42] **M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro**, Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse, édition EDP Sciences, 2006, p : 1, 5, 8, 29, 30, 32, 45, 46, 50.
- [43] **C.Bernardon**, 2016, LES ZEOLITHES COMME CATALYSEURS « VERTS » POUR LA SYNTHÈSE ORGANIQUE : de leur synthèse à façon à leurs applications en chimie organique, Docteur de l'université se Strasbourg, p : 280.
- [44] **M. C. Nourrdine**, 2011, thèse de magister, Élimination des polluants organiques par des zéolithes modifiées, p : 92.
- [45] **Houda, T.** (2017). Elaboration et étude des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de PbS incorporées dans la zéolithe Y.
- [46] **WELHAM A.**, (2000). The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour, Vol 116, p140-143.
- [47] **N. Barka**. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [48] **M. Capon, V. Courilleu, C. Valette**. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [49] **A. F .Strickland, W.S. Perkins**, Textile Chemist and Coloris, 27 (1995) 11-15.

- [50] **R. Perrin, J.P. Sharff**, "Chimie Industrielle", Masson Sciences, 2 ieme Edition, Dunod, Paris (1999) 661-678.
- [51] **ROBERT D., PARRA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J.V.**, (2000). Appl. Surf. Sci, Vol 167, p51-58
- [52] **GUILLARD C ., LACHHEB H ., HOUAS A., KSIBI M., ELALOUI M., HERRMANN J.M.**, (2003).Photochem.Photobiol. A: Chem, Vol 158, p27-36.
- [53] **BARKA. N**, (2008).L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65.
- [54] **AMALRIC L**, (1996). Water Res,Vol 30, p 1137-1142.
- [55] **CHEN J P**, (2004). Chemosphere, Vol 54, p397-404.
- [56] **ERRAIS E.**, (2011).Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
- [57] **WEBER JR W J**,(1980). Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment. In: Suffet, I.H., McGuire, M.J. (Eds.), Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A.
- [58] **Suzuki, M.** (1990). Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam.
- [59] **BENAISSA A.**, (2012). Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, p 15-36.
- [60] **ABOUZAID A.**, (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62.
- [61] **DESOILLE .H**, (1987).Précis de médecine du travail, 5ème Edition Masson, p838-845.
- [62] **BLIEFERT .C**, (2004). Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. Editions de boeck, Bruxelles, p10.
- [63] **HAN R., DING D., XU Y., ZOU W., WANG Y., LI Y., ZOU L.**, (2008). Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode, Bioresour. Technol, Vol 99, p2938–2946.

Références bibliographiques

- [64] **NORSETH T.**, (1981). The carcinogenicity of chromium, Environ. Health prespect, Vol 15,p 255-270.
- [65] **CHATTERJEE S., CHATTERJEE B P., GUHA A K.**, (2007). Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics, Colloids Surf, A: Physicochem. Eng, p146–152.
- [66] **RAIS A., RAJEEV K.**, (2010). Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon , Applied Surface Science, Vol 257, p1628–1633.
- [67] **KEBICHE O.**, (1996). Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couverte de Ain.DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine, p22-29.
- [68] **WALSH G .E**, (1980).Env. Pollut. Ser, Vol 21, p169-179.
- [69] **BAGHRICHE O.**, (2005).Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, Thèse de Magister, Université mentouri constantine, p 24-35.
- [70] **MEINK .F**, (1977).Les eaux résiduaires industrielles, Masson 2ème édition, p14-15.
- [71] **MILANO J C.**, (1995). Environ. Technol, Vol 16, p329-341.
- [72] **CHOWDHURY A K., SARKAR A D., BANDYOPADHYAY A.**, (2009). Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, Clean, Vol 37, p581–591.
- [73] **BOUAFIA S.**, (2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels, Thèse Université PARIS-EST, p75-101.
- [74] **Nouzha BOUZIANE.** ELIMINATION DU 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE PAR VOIE PHOTOCHEMIE ET PAR ADSORPTION SUR LA BENTONITE ET LE CHARBON ACTIF EN POUDRE. Mémoire de MAGISTER EN CHIMIE

- ANALYTIQUE, Ingénieur d'Etat en chimie pharmaceutique Diplômée de l'Institut National des hydrocarbures (INH), université de Boumerdes, 2007, 187p.
- [75] **S.E.Chitour**, 'physicochimie des surface' Ed.OPU, 1992.
- [76] **Mohamed Ali DJEBIRET**. Etude de faisabilité d'un climatiseur solaire adapté à la région de Biskra. diplôme de Magister en : Génie mécanique, Université Biskra, 2012, 84p.
- [77] **Dorra LOURAGINI**. ÉLIMINATION DU CUIVRE EN SOLUTION PAR LA SCIURE DE BOIS . LA MAÎTRISE : EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT M. Sc. A, ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE UNIVERSITÉ DU QUÉBEC, 2016, 83p.
- [78] **A.K. Patil, V.S. Shrivastava**, Alternanthera bettzichiana plant powder as low cost adsorbent for removal of congo red from aqueous solution, Int. J. Chemtech Res. 2 (2010) 842-850.
- [79]] **M. Dogan, M. Alkan, O. Demirabas, Y. Ozedemie, C. Ozemetin**. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 124 (2006) 89-101.
- [80] **H. Y. Erbil**, Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, Blackwell Publishing, 2006, p: 294,295.
- [81] **F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing**, Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, 1999, p: 18-21.
- [82] **A. Dabrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak**, Adsorption of phenol compounds by activated carbon: a critical review, Chemosphere 58 (2005) 1049–1070.
- [83] **G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès , M. Krimissa**, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, Applied Geochemistry 22 (2007) 249–275.
- [84] **J. Lyklema**, Interface and colloid science volume II: solid-liquid interfaces, Academic Press, 1995, p: 2.65.
- [85] **D.M. Young**, D. Maridassoug, Cinétique des réactions hétérogènes, Ed Masson, (1982).
- [86] **Slejko, F.L.**(1985). Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York.

Références bibliographiques

- [87] **R.J.Argauer,G.R.Landolt** , US Patent 3702886, Mobil Co.1972.
- [88] **SKOOG, HOLLER, NIEMAN**, « principe d'analyse instrumentale », édition de boeck, 956p.
- [89] **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, (2006).

Annexe

Annexe 01 :**1. PAR SPECTROPHOTOMETRIE**

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion de d'intensité lumineuse absorbé par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

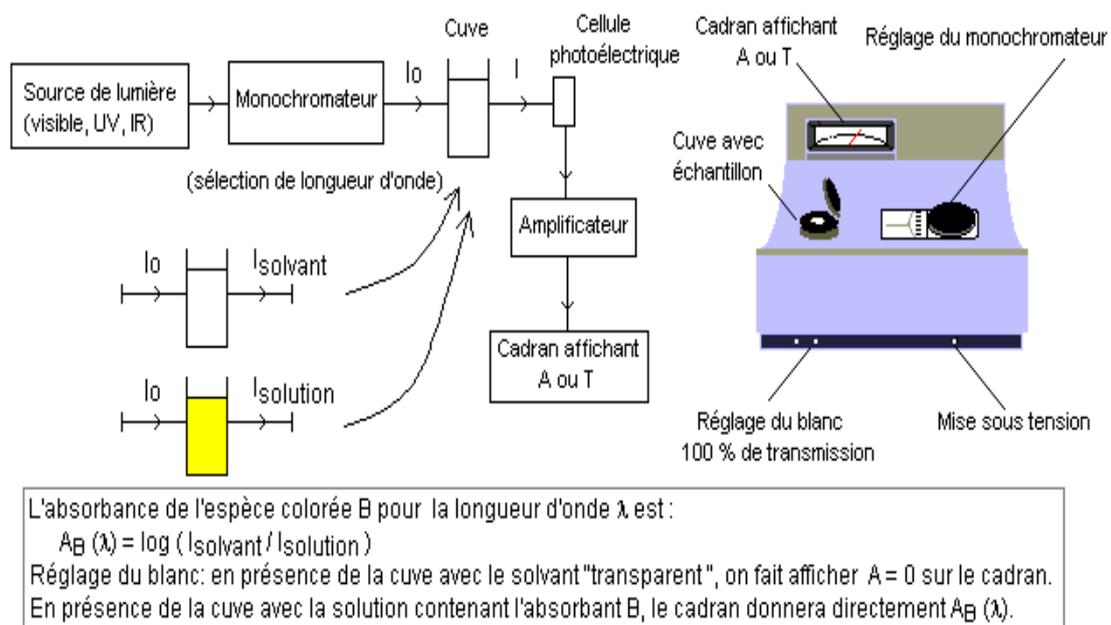


Figure 1: Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.

1. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultra violet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

2. Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur L de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ϵ l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer- Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log (I_0 / I) = \log (1/T) = \epsilon.L.C$$

Avec:

T: Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I₀: Intensité du faisceau émergent et incident

ε: Coefficient d'extinction moléculaire.

Annexe 02 :

La courbe d'étalonnage :

C (g/l)	Abs
0	0
0,02	2,75
0,04	4,755
0,06	6,679
0,08	9,81

L'étude cinétique (effet du temps) 20mg, 50ml, 50mg/l

t (min)	R%	Q _t	C ₀	C _t
0,000001	0	0	50	50
20	20	10	50	40
30	22	11	50	39
40	24	12	50	38
70	26	13	50	37
80	26	13	50	37
90	26	13	50	37

Pseudo second ordre $t/q_t = 1/k_2 * q_e^2 + t/q_e$

t (min)	t/Q _t	
0		K ₂ = 0,008
20	2	Q _e = 14,493
30	2,7272727	
40	3,3333333	
70	5,3846154	
80	6,1538462	
90	6,9230769	

Pseudo premier ordre $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 \cdot t$

t (min)	Ln (Q _e -Q _t)	
0	2,5649494	K ₁ = 0,063
20	1,0986123	Q _e = 12,30
30	0,6931472	
40	0	
70	#####	
80	#####	
90	#####	

Model de diffuse interparticulaire

$$Q_t = K_i \cdot \sqrt{t} + C$$

	√t	Q _t		
	0	0		
	4,472136	10		
	5,4772256	11		
	6,3245553	12		
	8,3666003	13		
	8,9442719	13		
	9,486833	13		
t (min)	Q _t -exp	Q _t -ppo	Q _t -PSO	
0	0	0	0	
20	10	8,8105996	10,126165	
30	11	10,441453	11,256742	
40	12	11,310088	11,922298	
70	13	12,150423	12,903172	
80	13	12,220331	13,08256	
90	13	12,257566	13,225571	

Model d'Elovich $Q_t = (1/\beta) \ln t + (1/\beta) \ln(\alpha\beta)$

t (min)	Ln t	Q_t
0	#####	0
20	2,9957323	10
30	3,4011974	11
40	3,6888795	12
70	4,2484952	13
80	4,3820266	13
90	4,4998097	13

$$1/\beta = 2,054 \quad \beta = 0,487 \quad \alpha = 14,743$$