

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

*Adsorption du colorant cristal violet à l'aide d'un
adsorbant peu coûteux - la silice naturelle*

Soutenu le/07/2023

Réalisé par :

BENYOUCEF Abdallah

CHERIDI Fateh

DJAREDDIR Ismail

Encadré par :

Dr : MOUMENE Abdelhak

Année Universitaire 2022- 2023

Remerciements

Avant tous nous remercions Dieu, le tout puissant de nous avoir donné la patience, la santé, la force, le courage et la volonté durant

Toutes ces années d'étude et pour terminer ce travail.

Un grand merci à notre encadreur « M. Moumen Abdelhak » pour sa disponibilité, son aide, ses conseils et sa confiance en nous.

Nous remercierons également l'ensemble des ingénieurs du laboratoire génie des procédés à l'Université de Skikda pour leurs accueils chaleureux, pour leurs aides et leurs conseils.

Nous remercions vivement les membres du jury qui nous ont fait le grand honneur pour la lecture de ce mémoire et aussi d'avoir accepté de juger notre travail.

Nous n'oublions pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur encouragement.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.



Dédicace

Je dédie ce travail à ma très chère maman

et à mon très cher père

À ma sœur et mes frères

À toute ma famille et à tous mes amis

*À mes partenaires qui m'ont aidé à accomplir
ce travail*

Abdallah



Dédicace

*Pour chaque début il y a une fin, et ce qui est beau
dans tout fin c'est la*

Réussite et l'atteinte du but Je dédie ce travail :

*À mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus
pénibles*

*De ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et m'a soutenu durant
toute*

*et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je
Suis, merci mes parents.*

À mes chers frères : Mouhamed, Oussama, Zineddine et CHouaib.

À ma sœur : chaima.

À toute ma grande famille.

*À tous mes enseignants pour le savoir et les connaissances qu'ils m'ont
Inculqué.*

À tous ce que j'amie.

Fateh



Je dédie ce travail à ma très chère maman

et à mon très cher père

À mes sœurs Ahlem et Asma

À mes frères Bilal et Youcef

à toute ma famille et tous mes amis

À tous ce que j'amie

Ismail



Résumé

L'objectif de cette étude est d'éliminer un colorant organique basique (cristal violet), présent dans le milieu aquatique, par le processus d'adsorption sur un adsorbant naturelle qui est la silice SiO_2 . L'identification des caractéristiques de la silice naturelle a été effectuée par différentes analyses à savoir, FRX, DRX et MEB, ainsi qu'en étudiant certaines Propriétés physico-chimique comme le PH, la conductivité, la porosité, la masse volumique et le taux d'humidité.

Le processus d'adsorption a été effectué en fonction de différents paramètres influant tels que le PH, la concentration initiale, la masse, la température et la vitesse d'agitation, avec un temps d'équilibre fixé à 70 minutes. Les isothermes et la cinétique d'adsorption ont été étudiées et analysée à l'aide de différents modèles mathématiques. Les résultats ont montré que l'isotherme est bien décrite par le modèle de temkin et que la cinétique d'adsorption suivait un comportement de pseudo-second ordre. De plus, nous avons constaté que la diffusion interne jouait un rôle non négligeable dans le processus d'adsorption. L'étude thermodynamique indique que le phénomène d'adsorption est spontané, endothermique et de nature Physique.

Mots-clés : adsorption, cristal violet, silice naturelle, isotherme, cinétique.

Abstract

The objective of this study is to remove a basic organic dye (crystal violet) present in aquatic environments through the process of adsorption using a natural adsorbent, silica SiO_2 . The characteristics of the natural silica were identified through various analyses such as X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM), as well as the investigation of certain physicochemical properties including pH, conductivity, porosity, bulk density, and moisture content.

The adsorption process was conducted by considering different influential parameters such as pH, initial concentration, mass, temperature, and agitation rate, with an equilibrium time set at 70 minutes. Isotherms and adsorption kinetics were studied and analyzed using various mathematical models. The results indicated that the adsorption isotherm was well described by the Temkin model and the adsorption kinetics followed a pseudo-second-order behavior. Additionally, it was observed that internal diffusion played a significant role in the adsorption process. The thermodynamic study revealed that the adsorption phenomenon was spontaneous, endothermic, and of a physical nature.

Keywords : Adsorption, cristal violet, silice naturelle, isotherm, kinetics.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو إزالة الصبغة العضوية الأساسية (البنفسج البلوري) الموجودة في البيئات المائية من خلال عملية الامتزاز باستخدام مادة امتزاز طبيعية وهي السيليكا. تم تحديد خصائص السيليكا الطبيعية من خلال تحليلات مختلفة مثل FRX، DRX، MEB بالإضافة إلى دراسة بعض الخصائص الفيزيائية وكيميائية مثل الأس الهيدروجيني، المسامية، الكثافة الظاهرية ونسبة الرطوبة.

تم إجراء عملية الامتزاز من خلال النظر في المعلمات المؤثرة المختلفة مثل الأس الهيدروجيني، التركيز الأولي، الكتلة ودرجة الحرارة، سرعة التحريض، مع تحديد وقت التوازن عند 70 دقيقة. تمت دراسة وتحليل متساوي الحرارة وحركات الامتزاز باستخدام نماذج رياضية مختلفة. أشارت النتائج إلى أن متساوي حرارة الامتزاز تم وصفه جيداً من قبل نموذج تيمكين وأن حركية الامتزاز اتبعت سلوكاً زائفاً من الدرجة الثانية. وبالإضافة إلى ذلك، لوحظ أن الانتشار الداخلي كان له دور هام في عملية الامتزاز. كشفت الدراسة الديناميكية الحرارية أن ظاهرة الامتزاز كانت عفوية وذات طبيعة حرارية داخلية وذات طبيعة فيزيائية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الكريستال البنفسجي، السيليكا الطبيعية، متساوي الحرارة، الحركية.

SOMMAIRE

Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	...1

Chapitre I : Les colorants

I.1 Historique	...3
I.2 Définition	...3
I. 3 Classification des colorants	...4
I.3.1 Classification chimique	...4
I.3.1.1 Les colorants azoïques	...4
I.3.1.2 Les colorants anthraquinoniques	...5
I.3.1.3 Les colorants triphénylméthanes	...5
I.3.1.4 Les colorants indigoïdes	...5
I.3.1.5 Les colorants xanthènes	...6
I.3.1.6 Les colorants phtalocyanines	...6
I.3.1.7 Les colorants nitrés et nitrosés	...6
I.3.2 Classification tinctoriale	...7
I.3.2.1 Les colorants réactifs	...7
I.3.2.2 Les colorants directs	...7
I.3.2.3 Les colorants dispersés	...8
I.3.2.4 Les colorants acides ou anioniques	...8
I.3.2.5 Les colorants basiques ou cationiques	...8
I.3.2.6 Les colorants à mordants	...9
I.3.2.7 Les colorants de cuve	...9
I.4 Utilisation et application des colorants	...10
I.5 Toxicité des colorants	...10
I.5.1 Toxicité sur la santé humaine	...10

I.5.2 Toxicité des milieux aquatiques11
I.6 Traitements des colorants11
I.6.1 Physique11
I.6.2 Chimique11
I.6.3 Biologique11
I.7 Colorant étudié (cristal violet)12
I.7.1 Définition12
I.7.2 Les propriétés physico-chimiques de la (CV)12

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

II.1 Historique14
II.2 Définition de l'adsorption14
II.3 Types d'adsorption15
II.3.1 Adsorption Physique (physisorption)15
II.3.2 Adsorption chimique (chimisorption)15
II.4. Mécanisme d'adsorption16
II.5 Paramètres influençant l'équilibre d'adsorption17
II.5.1 Paramètres liés à l'adsorbât17
II.5.2 Paramètres liés à l'adsorbant18
II.5.3 Conditions opératoires18
II.6 Isotherme d'adsorption18
II.6.1 Généralités sur les isothermes d'adsorption18
II.6.2 Modélisation des isothermes d'adsorption19
II.6.2.1 Modèle de Langmuir19
II.6.2.2 Modèle de Freundlich20
II.6.2.3 Modèle de Temkin21
II.6.2.4 Modèle de BET22
II.6.3 Classification d'isothermes d'adsorption24
II.6.3.1 Classification d'isothermes d'adsorption en phase liquide24
II.6.3.2 Classification d'isothermes d'adsorption en phase gazeuse26
II.7 Cinétique D'adsorption28
II.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre28
II.7.2 Modèle de pseudo-second ordre29

II.7.3	Modèle d'Elovich29
II.7.4	Modèle de la diffusion intraparticulaire30
II.8	Application et Utilisation industrielle de l'adsorption30

Chapitre III : Les adsorbants et la silice naturelle

III.1	Historique sur les adsorbants32
III.2	Définition d'un adsorbant32
III.2.1	Les adsorbants homogènes32
III.2.2	Les adsorbants hétérogènes32
III.3	Principaux types d'adsorbants33
III.3.1	Les adsorbants conventionnels33
III.3.1.1	Les Charbons actifs33
III.3.1.2	Les alumines activées34
III.3.1.3	Les zéolithes35
III.3.1.4	Les gels de silice35
III.3.2	Les adsorbants non conventionnelles :(bio adsorbants)36
III.4	Caractéristiques des principaux adsorbants industriels37
III.5	Les critères de choix d'adsorbants industriels40
III.6	Généralité sur l'adsorbants utilisé (silice)41
III.6.1	Définition41
III.6.2	Propriétés physico-chimiques de la silice42
III.6.3	Structure de la silice43
III.6.4	Application et utilisation de la silice44

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1	Matériels et produits45
IV.1.1	Produits45
IV.1.2	Matériels46
IV.1.3	Verreries et instruments47
IV.2	Préparation et conditionnement de l'adsorbant48
IV.3	Caractérisation49
IV.3.1	Spectrométrie de fluorescence X49
IV.3.2	Diffraction des rayons X49

IV.3.3 Microscopie Electronique à Balayage50
IV.3.4 Caractérisation physico-chimique de la silice51
IV.3.4.1 Le taux d'humidité51
IV.3.4.2 La masse volumique apparente51
IV.3.4.3 La porosité52
IV.3.4.4 Le PH et la conductivité52
IV.4 Dosage des solutions52
IV.4.1 Spectrophotométrie UV-Visible52
IV.4.2 La courbe d'étalonnage de Cristal violet54
IV.4.2.1 Préparation de la solution mère et les solutions fille54
IV.4.2.2 Détermination de la longueur d'onde maximale55
IV.5 Étude de l'adsorption des colorants55
II.5.1 Cinétique d'adsorption55
IV.5.2 Calcul des quantités adsorbées55
IV.5.3 Étude de l'effet des paramètres physico-chimique56
IV.5.3.1 Effet du PH56
IV.5.3.2 Effet de la concentration initiale en colorante56
IV.5.3.3 Effet de la masse d'adsorbant56
IV.5.3.4 Effet de la température56
IV.5.3.5 Effet de la vitesse d'agitation56
IV.6 Détermination des paramètres thermodynamiques57

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1 Caractérisation de l'adsorbant59
V.1.1 Spectrométrie de fluorescence X59
V.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)59
V.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)60
V.1.4 Caractérisations physicochimique de l'adsorbant60
V.2 Établissement de la courbe d'étalonnage61
V.3 Étude de la cinétique d'adsorption du CV62
V.3.1 Étude de l'effet des paramètres physico-chimique62
V.3.1 Effet du PH62
V.3.2 Effet de la Concentration63
V.3.3 Effet de la masse64

V.3.4 Effet de la température65
V.3.5 Effet de la vitesse d'agitation65
V.4 Modélisation des isothermes d'adsorption66
V.5 Étude cinétique de l'adsorption68
V.6 Les paramètres thermodynamiques71
Conclusion Générale73
Références bibliographiques75

Liste des figures

Figure I.1: Structure d'un colorant azoïque4
Figure I.2: Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique5
Figure I.3 : Structure d'un colorant triphénylméthane5
Figure I.4 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde5
Figure I.5 : Structure d'un colorant xanthène	...6
Figure I.6 : Structure d'un colorant phtalocyanine6
Figure I.7 : Structure d'un colorant nitré et nitrosé7
Figure I.8 : les groupes réactifs du colorant réactif7
Figure I.9 : structure de Colorant direct8
Figure I.10 : Structure de Colorant acide8
Figure I.11 : Structure de Colorant basique9
Figure I.12 : Exemple de Colorant à mordants9
Figure I.13 : Exemple de Colorant de cuve10
Figure I.14 : Structure chimique d'un colorant cristal violet ($C_{25}H_{30}N_3Cl$)12
Figure II.1: Phénomènes d'adsorption et désorption14
Figure II.2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain16
Figure II.3 : Modèle d'adsorption en monocouche19
Figure II.4 : Modèle d'adsorption en multicouches22
Figure II.5 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al en phase liquide25
Figure II.6 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC26
Figure III.1: Formes du charbons actifs34
Figure III.2 : alumine activée sous forme billes34
Figure III.3 : types des zéolithes : a- Zéolithe naturelle. b- Zéolithe synthétique en poudre. c- zéolithes synthétique en grain35
Figure III.4 : gel de silice35
Figure III.5 : Représentation schématique de la surface interne et externe	

d'un adsorbant38
Figure III.6 : Influence de la taille de la particule sur la surface spécifique39
Figure III.7 : Représentation schématique des différents types de pores40
Figure III.8 : silice cristalline vs amorphe43
Figure III.9 : structure de la silice43
Figure IV.1 : Protocole de préparation de matériaux47
Figure IV.2 : Le matériau étudié brut : A) avant la préparation, B) après la préparation47
Figure IV.3 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X50
Figure IV.4 : Spectrophotomètre UV/visible53
Figure IV.5 : Principe de Beer Lambert53
Figure IV.6 : Préparation de la solution mère et des solutions filles de CV54
Figure V.1 : Spectres DRX de la silice naturelle60
Figure V.2 : image MEB de la silice naturelle60
Figure V.3 : Courbe d'étalonnage du CV61
Figure V.4 : Cinétique d'adsorption du CV par silice naturel62
Figure V.5 : : Effet du pH sur l'adsorption du CV63
Figure V.6 : Effet de la concentration initial sur l'adsorption du CV63
Figure V.7 : Effet de la masse sur l'adsorption du CV64
Figure V.8 : Effet de la température sur l'adsorption du CV65
Figure V.9 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du CV66
Figure V.10 : Modélisation des isothermes d'adsorption du CV par la silice naturelle selon le modèle de Langmuir67
Figure V.11 : Modélisation des isothermes d'adsorption du CV par la silice naturelle selon le modèle de Freundlich67
Figure V.12 : Modélisation des isothermes d'adsorption du CV par la silice naturelle selon le modèle de Temkin67
Figure V.13 : Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre69
Figure V.14 : Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo deuxième ordre69
Figure V.15 : Cinétique de diffusion intraparticulaire70
Figure V.16 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$71

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : principaux groupements chromophores et auxochromes4
Tableau I.1 : Les propriétés physico-chimiques de la (CV)13
Tableau II.1 : principales différences entre l'adsorption physique et chimique15
Tableau III.1 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants36
Tableau III.2 : Déchets utilisés pour produire des adsorbants à faible coût37
Tableau III.3 : Classifications des silices41
Tableau III.4 : paramètres physico-chimiques de SiO ₂43
Tableau IV.1 : Caractéristiques des produits utilisés45
Tableau IV.2 : Matériels utilisés46
Tableau IV.3 : Verreries et instruments utilisés47
Tableau V.1 : Composition chimique du Silice naturelle59
Tableau V.2 : Quelques propriétés physicochimiques de la silice naturel61
Tableau V.3 : Comparaison des différents modèles d'isotherme d'adsorption et détermination des paramètres de chaque équation, correspondant à l'adsorption du CV68
Tableau V.4 : Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier et pseudo second ordre69
Tableau V.5 : Paramètres du Modèle de la diffusion intraparticulaire70
Tableau V.6 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption du CV sur silice naturel72

Liste des symboles et abréviation

Symboles

Symbole	Signification	Unité
1/n	Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption	/
A	La surface de l'adsorbant	(m ²)
A_m	Surface occupé par un molécule	(m ²)
A'	absorbance ou densité optique	/
C	la concentration molaire de l'espèce adsorbant	(mol /L)
C₀	Concentration initiale d'adsorbât	(mg /l)
C_e	Concentration à l'équilibre	(mg /l)
C_i	Représente la valeur de l'épaisseur de couche limite	/
C_s	Concentration du soluté en saturation	(mg/L)
d_{hkl}	Distance inter réticulaire exprime	Å ⁰
H	Le taux d'humidité	(%)
I	Intensité du faisceau émergent	/
I₀	intensité du faisceau incident	/
K₁	Constante de vitesse du premier ordre	(min ⁻¹)
K₂	Constante de vitesse de second ordre	(g/mg.min)
K_B	constante de BET	/
k_d	coefficient de partage de l'adsorbat entre la solution	(mL/g)
K_d	Coefficient de distribution	(L.kg ⁻¹)
K_f	Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption	(Lg ⁻¹)
K_{id}	La constante de la diffusion intra particulaire	(mg/g min ^{1/2})
K_L	La constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir	(l /mg) ou (bar ⁻¹)
K_T	constante de Temkin	(L/mg)
m	La masse de l'adsorbant	(g)
M	La masse du matériau	(g)
m₁	Masse du matériau avant séchage	(g)
m₂	Masse du matériau après séchage exprimée	(g)

M_{mol}	la masse molaire de l'adsorbat	(mg /mol)
N	nombre d'Avogadro	(mol ⁻¹)
n'	Nombre entre correspondant a l'ordre de réflexion	
P_e	la pression à l'équilibre	(bar)
P_s	la pression à la saturation	(bar)
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	(mg/g) ou (cm ³ /g)
q_m	Quantité (volume) d'adsorption d'un monocouche	(mg/g) ou (cm ³ /g)
q_{max}	Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée	(mg/g) ou (cm ³ /g)
q_t	Quantité adsorbée à l'instant t	(mg/g)
R	constante universelle des gaz parfaits	(J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)
R'	le pourcentage de la quantité du Cristal Violet fixée	(%)
S_{BET}	Surface spécifique de l'adsorbant	(m ² /g) ou (m ² /m ³)
S_s	La surface spécifique	(m ² /g) ou (m ² /m ³)
t	le temps	(min)
T	température absolue	(°C) ou (K)
T'	facteur de transmission ou transmittance	/
V	Volume de la solution	(L)
V'	Volume occupé par le matériau dans l'éprouvette	(cm ³)
V₁	le volume d'eau initiale	(cm ³)
V₂	le volume d'eau finale	(cm ³)
V_g	Le volume de gaz	(m ³)
V_{mol}	le volume molaire du gaz	(cm ³ /mol)
V_{total}	le volume de silice et le volume d'adsorbé par la silice	(cm ³)
V_{vide}	le volume de vide	(cm ³)
ΔG°	variation de l'énergie libre standard de Gibbs	(kJ/mole)
ΔH°	variation de l'enthalpie standard	(kJ/mole)
ΔS°	variation de l'entropie standard	(kJ/K.mole)

Symboles grecques

ρ_{app}	La masse volumique apparente	(g/cm ³)
α	le taux d'adsorption initiale	(mg/g.min)
β	la constante de désorption	(g/mg)
Θ	Angle de diffraction	(°)
λ	longueur d'onde	(nm)
λ_{max}	longueur d'onde maximal	(nm)
ε'	La porosité	/
ε	le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure	(L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)

Abréviation

Al(OH) ₃	Aluminium tri hydraté
BET	Brunauer, Emmett et Teller
Co	Cobalt
Cu	Cuivre
CV	Cristal violet
DRX	Diffraction des rayons X
D-R	Dubinin-Radushkevich
FRX	Fluorescence des rayons X
HCl	Acide Chlorohydrique
I.U.P.A.C	Union internationale de chimie pure et appliquée
MEB	Microscopie électronique à balayage
NaCl	Chlore de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
Ni	Nikel
PH	Potentielle hydrogène
Pt	Platine
PPO	Modèle cinétique de pseudo première ordre
PSO	Modèle cinétique de pseudo second ordre
UV-Vis	Ultraviolet-Visible

Introduction général

Introduction générale

L'eau joue un rôle crucial dans le développement économique et social. De plus, elle est un élément classé comme étant une source de vie et est depuis toujours une richesse irremplaçable, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Ainsi, sa gestion de manière durable est devenue aujourd'hui indispensable [1].

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [2].

L'un des importants polluants, ce sont les colorants. Une fois qu'ils sont dissous dans l'eau, ils deviennent parfois difficiles à traiter en raison de leur origine synthétique et de leur structure moléculaire complexe, qui les rendent stables et résistants à la biodégradation [2]. Ces substances sont largement utilisées dans divers secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques [3]. De plus, la plupart de ces colorants sont toxiques et peuvent devenir une menace sérieuse pour l'environnement, l'équilibre des écosystèmes aquatiques et pour la santé humaine quand ils sont rejetés sans traitement préalable dans la biosphère [4] [5].

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ... [6].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [7]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits

industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux [8].

Dans ce contexte le travail présenté dans ce mémoire, a pour objectif d'étudier la possibilité d'élimination d'un colorant basique, qui est le Crystal violet (CV) en milieu aqueux par le silice naturel (SiO_2) sans aucun traitement préalable. Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : pH, masse d'adsorbant, concentration initiale en colorant, température, vitesse d'agitation....

Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale.

La première partie consiste en une synthèse bibliographique des thèmes abordés. Cette partie est divisée en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une brève étude sur les colorants est particulièrement sur le cristal violet.

Le deuxième chapitre est consacré à une étude sur le phénomène d'adsorption.

Le troisième chapitre traite des généralités sur les adsorbants, notamment la silice naturelle.

La seconde partie expérimentale est subdivisée en deux chapitres :

Le premier chapitre est fondé sur la description du matériel et des différentes méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.

Le deuxième chapitre présente tous les résultats expérimentaux obtenus avec leurs discussions.

Enfin, Nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats de ce travail de recherche.

Chapitre I :
Les Colorants

I.1 Historique

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

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) [9].

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection. Ces rejets composés de surfactants, de composés biocides, de suspensions solides, d'agents de dispersion et de mouillage, de colorants et de métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles [10].

I.2 Définition

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant. Cette propriété de teindre résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [11].

Un colorant design un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est caractérisé par un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et des structures aromatiques conjuguées [12].

Tableau I. 1 : principaux groupements chromophores et auxochromes [13].

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

I.3 Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale).

I.3.1 Classification chimique

Est un classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. Ce classement intéresse surtout les fabricants de matières colorantes.

I.3.1.1 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène [14].

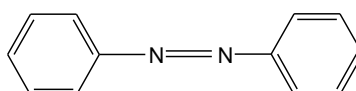


Figure I.1 : Structure d'un colorant azoïque.

I.3.1.2 Les colorants anthraquinoniques

Sont d'un point de vue commercial les plus importants après les colorants azoïques. Leurs formules générales dérivées de l'anthracène montrent que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [15].

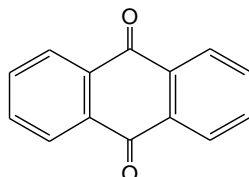


Figure I.2 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique [15].

I.3.1.3 Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [16].

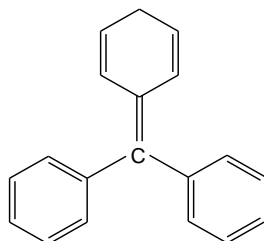


Figure I.3 : Structure d'un colorant triphénylméthane.

I.3.1.4 Les colorants indigoïdes

Leur principe actif est l'indole (composé bicyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo. Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo, provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [11].

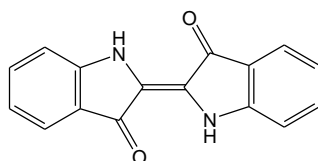


Figure I.4 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde.

I.3.1.5 Les colorants xanthènes

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression [17].

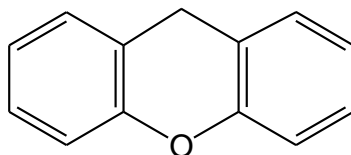


Figure I.5 : Structure d'un colorant xanthène.

I.3.1.6 Les colorants 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.) [18].

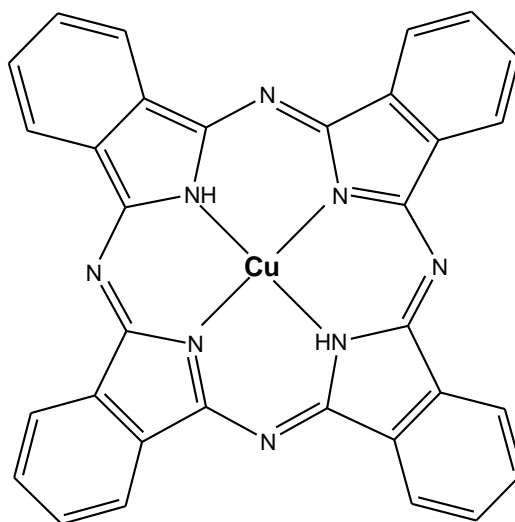


Figure I.6 : Structure d'un colorant phtalocyanine.

I.3.1.7 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) [19].

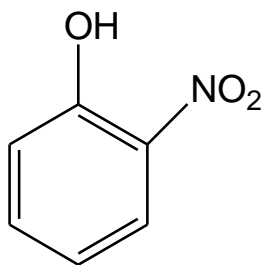


Figure I.7 : Structure d'un colorant nitré et nitrosé.

I.3.2 Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles [20].

I.3.2.1 Les colorants réactifs

Ce type de colorants est caractérisé par la présence des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes fortes avec les fibres. Ils sont capables de teindre les fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides [20].

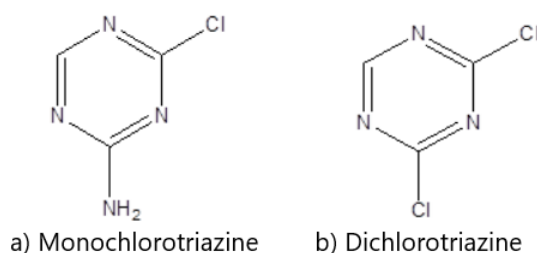


Figure I.8 : les groupes réactifs du colorant réactif.

I.3.2.2 Les colorants directs

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates), et essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc).

Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture destissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [21].

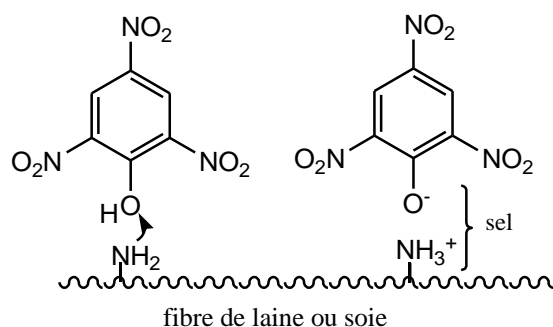


Figure I.9 : structure de Colorant direct.

I.3.2.3 Les colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs) [21].

I.3.2.4 Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonates NaSO_3^- ou carboxylates NaCOO^- . Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent, Ces colorants appartiennent aux deux principales classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques [22].

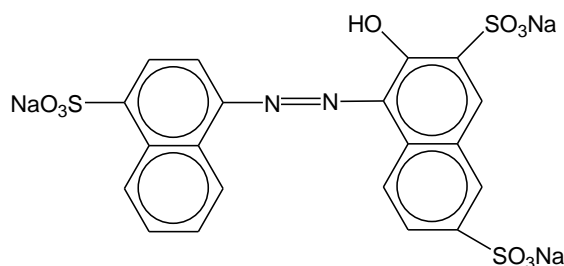


Figure I.10 : Structure de Colorant acide.

I.3.2.5 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino $-\text{NH}_2$ ou imino $=\text{NH}$, salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau.

En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné à cette classe. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane [22].

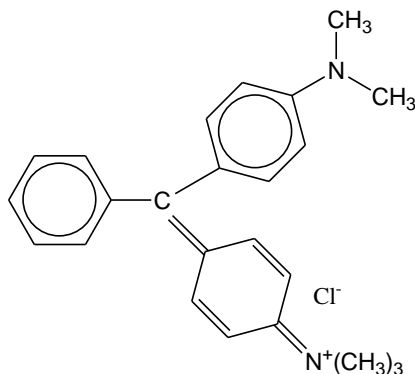


Figure I.11 : Structure de Colorant basique [22].

I.3.2.6 Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [23].

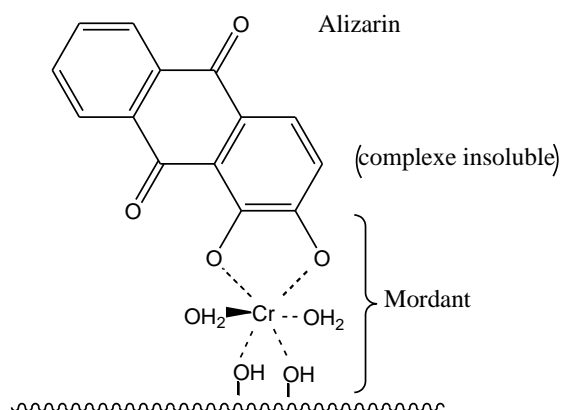


Figure I.12 : Exemple de Colorant à mordants [23].

I.3.2.7 Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants

de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [24].

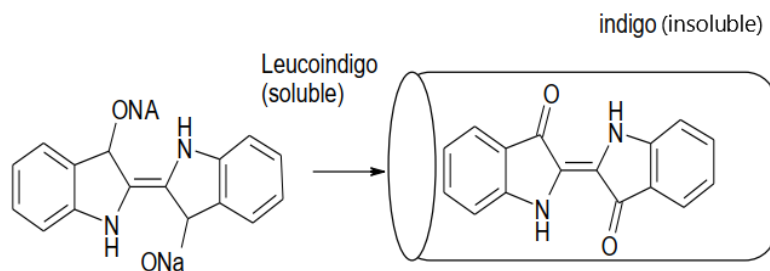


Figure I.13 : Exemple de Colorant de cuve [20].

I.4 Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [25] :

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

I.5 Toxicité des colorants

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

I.5.1 Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. Des réactions allergiques, asthme quelque fois 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) [26].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs de la vessie. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition d'hépatomes chez l'homme [27].

I.5.2 Toxicité des milieux aquatiques

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 [28].

I.6 Traitements des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants ont été développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés [29] :

I.6.1 Physique :

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ;
- Adsorption (sur charbon actif) ;
- Osmose inverse, filtration – Incinération.

I.6.2 Chimique:

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂) ;
- Réduction (Na₂S₂O₄) ;
- Méthode compleximétrique ;
- Résine échangeuse d'ions.

I.6.3 Biologique :

- Traitement aérobie ;
- Traitement anaérobie.

I.7 Colorant étudié (cristal violet)

I.7.1 Définition

Le CV est un colorant cationique synthétique. On l'appelle également Basic Violet 3, gentiane violet et violet de méthyle 10B. Il appartient au groupe des triarylméthanes. Ce colorant est employé dans différents domaines par exemple comme agent dermatologique, en médecine vétérinaire, un additif à l'alimentation de volaille pour empêcher la propagation des parasites intestinaux et du mycète. Il est également intensivement utilisé pour la coloration du textile et pour l'impression du papier [30].

Le CV est toxique et peut absorber à travers la peau provoquant une irritation. Il est nocif par inhalation et ingestion. Dans les cas extrêmes, peut conduire à une insuffisance rénale, irritation sévère des yeux conduisant à la cécité permanente au cancer. Donc, l'élimination de ce colorant de l'eau et des eaux usées est d'une grande importance [31].

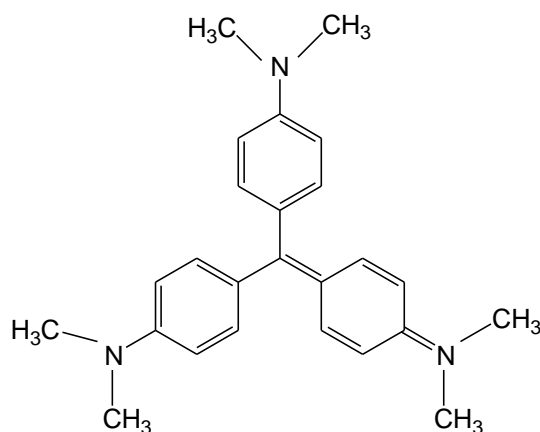


Figure I.14 : Structure chimique d'un colorant cristal violet ($C_{25}H_{30}N_3Cl$) [32].

I.7.2 Les propriétés physico-chimiques de la (CV)

On trouve quelque propriété physico-chimique de ce colorant

Tableau I.2: Les propriétés physico-chimiques de la (CV) [31] [32].

Dénomination	Crystal violet
Symbole	CV
Appellation chimique	Chloruredeméthylrosaniline-Basic violet3
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Masse molaire (g/mol)	$407,979 \pm 0,025$ g/mol (C 73,6 %, H 7,41 %, Cl 8,69 %, N 10,3 %)
Solubilité	$4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (eau, 25 °C)
Pureté (%)	>90
λ_{max}	590 nm
pH	5.9
T° fusion	215 °C (décomposition)
pKa	0.8
Couleur	forme acide (jaune) ; zone de virage (PH = 0,0 à PH = 1,8) ; PH > 1.8 forme basique (bleu-violet), pH > 9 (transparent)

Chapitre II :
phénomène d'adsorption

II.1 Historique

Depuis longtemps, les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus ou moins importants de gaz condensable. En 1777, Fontana avait remarqué que du charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différents gaz [33].

Le terme d'adsorption est apparu en 1888, utilisé par Kayser pour décrire et établir le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface. Par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans la masse solide sans interagir [34].

Enfin, le terme « sorption » a été proposé en 1909 par Mc Bain pour englober les deux phénomènes [35] mais cette dénomination n'a jamais fait l'unanimité. Le plus souvent, le terme d'adsorption est utilisé pour désigner à la condensation capillaire dans les pores et la condensation sur la surface externe [36].

II.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par où des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent sur une surface solide, dite adsorbant. C'est un processus physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [22].

L'adsorption peut être définie aussi comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité. Elle est un processus réversible. Le phénomène inverse de ce processus réversible est appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme de l'adsorption [37].

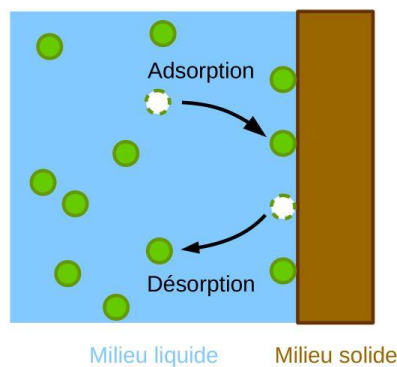


Figure II.1: Phénomènes d'adsorption et désorption [38].

II.3 Types d'adsorption

L'adsorption peut être physique (physisorption) ou chimique (chimisorption) selon les types et la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [39].

II.3.1 Adsorption Physique (physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption, s'effectue sans formation de liaisons chimiques. Les interactions entre les molécules et le solide sont de nature intermoléculaire purement physiques [37] comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu ou non spécifique. L'adsorption physique est rapide (le temps de rétention de la substance adsorbée est court [40]) et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [39]. Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies faibles de l'ordre de 2 à 10 kcal/mol [41]. La surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [40] : la désorption peut donc être totale [39].

II.3.2 Adsorption chimique (chimisorption)

Ce type d'adsorption résulte de la formation de liaisons chimiques entre le substrat et la surface d'adsorbant [42], ces liaisons peuvent être ioniques ou covalentes plus permanentes, la fixation de l'adsorbat sur des sites d'adsorption irréversible et très spécifiques [43].

La chimisorption est généralement lente (le temps de rétention de la substance adsorbée est long [40]) et produit à des hautes températures avec des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 kcal/mol contre quelques kcal/mol). La première couche liée à la surface adsorbante subit une adsorption chimique, s'il y a d'autres couches présentes, elles sont retenues par la physisorption [41]. Donc la chimisorption doit être limitée à une monocouche et la désorption est difficile [44].

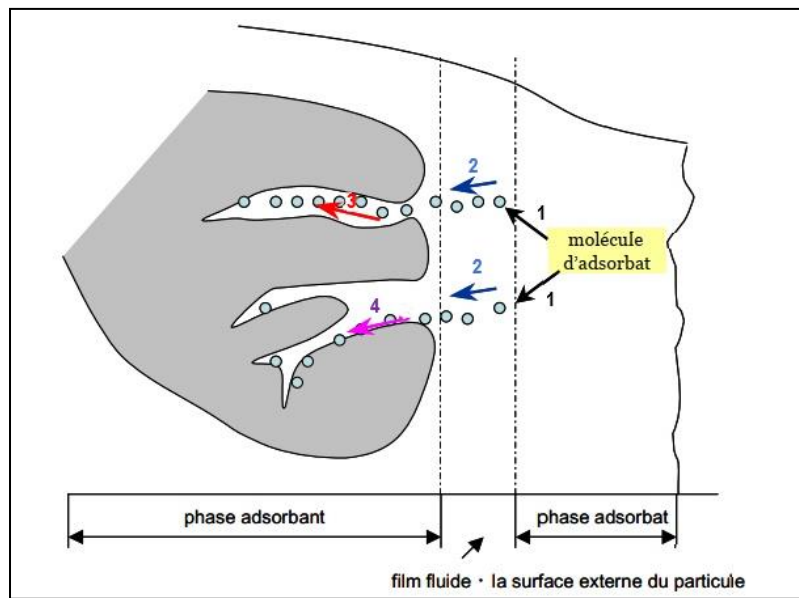
Les principales différences entre les deux types d'adsorption sont données dans le tableau I.1.

Tableau II.1 : principales différences entre l'adsorption physique et chimique [43] [45].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
<i>Type de liaisons</i>	Forces de Van der Waals	Forces de liaisons chimiques (ioniques et covalentes)
<i>Energie d'adsorption</i>	5 à 10 Kcal/mole	20 à 80 K cal/ mol
<i>Température</i>	Relativement basse	Élevée
<i>Spécificité</i>	Processus non spécifique	Processus très spécifique
<i>La cinétique</i>	Très rapide	Lente
<i>Chaleur d'adsorption</i>	Inférieure à 40 kJ/mole	Entre 20 et 200 kJ/mole
<i>La désorption</i>	Facile	Difficile
<i>Couches formées</i>	Multicouches	Monocouches

II.4. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption se déroule principalement en quatre étapes distinctes. La figure I.3 illustre un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide [46].

**Figure II.2** : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [39].

Au cours de l'adsorption, le soluté passe par les étapes suivantes [46] [47].

- **Diffusion** de l'adsorbât de la phase liquide externe vers la couche limite ou le film superficiel située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- **Diffusion externe (la diffusion dans le film)** est le transfert des molécules d'adsorbat de la solution, à travers le film liquide, vers la surface extérieure de l'adsorbant. Cette étape est relativement rapide, Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques et physicochimiques du milieu ;
- **Diffusion interne (intra-particule)** qui correspond au transfert des molécules d'adsorbat de la surface externe vers les sites actifs sur la surface interne de l'adsorbant ;
- **L'adsorption** sur les sites actifs, sur la surface interne de l'adsorbant (dans les micropores), cette étape peut être appelé réaction d'adsorption ou diffusion de surface.

II.5 Paramètres influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un couple d'adsorbât-adsorbant dépend de plusieurs paramètres. Ces derniers sont liés à la nature de l'adsorbât, à la nature de l'adsorbant ou aux conditions opératoires [48].

II.5.1 Paramètres liés à l'adsorbât

La disposition des molécules sur la surface du matériau peut avoir un impact significatif sur le processus d'adsorption. En effet, d'un point de vue purement mécanique, pour permettre une diffusion rapide de la molécule dans le volume poreux et son accès au site d'adsorption, sa taille doit être inférieure au diamètre du pore de l'adsorbant [45].

➤ **La solubilité :**

Selon la règle de Lundelius, il est établi que plus une substance est insoluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée [48].

➤ **La polarité :**

Pour une adsorption efficace, il est essentiel d'établir une certaine affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires ont une affinité préférentielle pour d'autres corps polaires, tandis que les solides apolaires ont une affinité accrue pour des substances apolaires. De plus, l'affinité pour le substrat augmente généralement avec la masse moléculaire de l'adsorbat [49].

II.5.2 Paramètres liés à l'adsorbant

Les paramètres liés à l'adsorbant sont [50] [51] :

- **Surface spécifique ;**
- **La structure de l'adsorbant ;**
- **La porosité.**

II.5.3 Conditions opératoires

- **PH :**

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas [52], l'adsorption des espèces cationiques est favorable à un PH basique [53]. Tandis que l'adsorption anionique est plus favorable à des pH faibles [54].

- **Température :**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [23]. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique. Ce qui permet d'augmenter la capacité d'adsorption [20].

II.6 Isotherme d'adsorption

II.6.1 Généralités sur les isothermes d'adsorption

D'une façon générale, tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Cette isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la concentration du soluté (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). De telles courbes sont obtenues en laboratoire à température constante [22] [55]. Une courbe d'isotherme permet essentiellement [56] :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant par un adsorbat ;

- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire ;
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

II.6.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption peut aider à caractériser les interactions entre les adsorbants et les adsorbats. Pour ce faire, de nombreux modèles mathématiques ont été développés pour représenter ces isothermes. Les modèles d'adsorption les plus sollicités sont : les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R). Dans la plupart des cas, ces modèles permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse [37].

II.6.2.1 Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption sur des solides en phase liquide et en phase gazeuse ont été proposée par Langmuir en 1916 et 1918, respectivement [46]. Ce modèle basé sur plusieurs hypothèses qui sont [57] :

- La surface d'adsorbant est uniforme ;
- tous les sites sont identiques et chaque site ne peut contenir qu'une seule molécule adsorbée ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées ;
- Les molécules adsorbées forment une monocouche et la réaction d'adsorption est réversible.

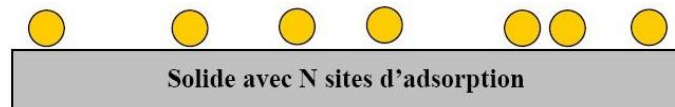


Figure II.3 : Modèle d'adsorption en monocouche [51]

Dans l'adsorption en milieu aqueux, l'équation de Langmuir s'exprime [58] :

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

Avec :

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

q_e : quantité du soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg /g).

q_{\max} : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg /g).

K_L : la constante d'équilibre d'adsorption (K_L dépendant de la température) dite constante de Langmuir en (l /mg).

La linéarisation de l'équation (I.1) conduit aux deux équations suivantes [48] :

✓ *La première version de Langmuir :*

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

En traçant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$, on obtient une droite de pente $1/(q_{\max} \cdot K_L)$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{\max}$.

✓ *La seconde version de Langmuir :*

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{I. 3})$$

En traçant C_e/q_e en fonction de C_e , on obtient une droite de pente $1/q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/(q_{\max} \cdot K_L)$.

II.6.2.2 Modèle de Freundlich

Les isothermes du type " L " ou type " H " sont les plus largement rencontrées. D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) le premier modèle est empirique et est basé sur la relation, entre la quantité adsorbée q_e et la concentration dans la solution aqueuse du soluté C_e [15].

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes [37] [46] :

- L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche ;
- Il suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène ;
- Distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface ;
- Possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées.

La forme non linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

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

Avec :

q_e : Quantité d'adsorption en (mg/g).

C_e : Concentration à équilibre du soluté en (mg/L).

K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption en (Lg⁻¹).

$1/n$: Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich peut être écrite comme suit :

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

Le tracé du graphe de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, donne une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

Une valeur de K_f élevée signifie que le pouvoir d'adsorption de la phase solide est important. Tandis qu'une valeur de $1/n$ inférieure à 1 indique que le processus d'adsorption est favorable, et quand la valeur $1/n$ est supérieure à 1, cela indique une adsorption défavorable [55].

II.6.2.3 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement, en raison des interactions entre les molécules adsorbées sur une surface uniforme. Alors que sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface.

Le modèle de Temkin est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante [59] :

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (I.6)$$

La forme linéaire de l'équation de Temkin peut être écrite comme suit :

$$q_e = B_T \cdot \ln K_T + B_T \cdot \ln C_e \quad (I.7)$$

Avec :

q_e : quantité du colorant adsorbé à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration du colorant à l'équilibre (mg/L).

R : est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T : température absolue (K).

B_T : chaleur d'adsorption (kJ/mol).

K_T : constante de Temkin (L/mg).

II.6.2.4 Modèle de BET

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller ont étendu la théorie cinétique de Langmuir à l'adsorption multi couches. Ils ont appelé la théorie du BET.

Les hypothèses de base de cette théorie sont les suivantes [60] :

- La première couche est adsorbée selon le modèle de Langmuir. Il s'agit donc de sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées ;
- Il s'agit d'une adsorption physique donc régie par les forces de van der Waals ;
- Les molécules adsorbées formant une couche donnée constituent des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante ;
- Lorsque la pression de vapeur (P) est égale à la pression de vapeur saturante (P_0), l'adsorbat se condense à la surface du solide, c'est-à-dire que le nombre de couches devient infini.

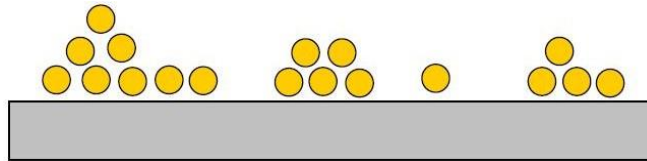


Figure II.4 : Modèle d'adsorption en multicouches [51].

Dans l'adsorption en milieu aqueux, l'équation de BET s'exprime [61]:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_B \cdot C_e}{(C_s - C_e)[1 + (K_B - 1)(C_e/C_s)]} \quad (I.8)$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorption en (mg/g).

q_m : Quantité d'adsorption d'un monocouche en (mg/g).

C_e : concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/l).

C_s : Concentration du soluté en saturation en (mg/L).

K_B : constante de BET.

La forme linéaire de l'équation de BET peut être écrite comme suit [62] :

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_m \cdot K_B} + \frac{K_B - 1}{q_m \cdot K_B} \cdot \frac{C_e}{C_s} \quad (I. 9)$$

En traçant $C_e/q_e(C_s - C_e)$ en fonction de C_e/C_s , on obtient une droite de pente $(K_B-1)/q_m \cdot K_B$ et d'ordonnée à l'origine $1/(q_m \cdot K_B)$.

Dans l'adsorption en milieu gazeuse, la concentration à l'équilibre et à saturation (C_e et C_s) sont remplacée par la pression à l'équilibre et à saturation (P_e et P_s). L'équation (I.8) devient [62] :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_B \cdot P_e}{(P_s - P_e)[1 + (K_B - 1)(P_e/P_s)]} \quad (I. 10)$$

Avec :

q_e : Quantité (volume) d'adsorption en (cm^3/g).

q_m : Quantité (volume) maximal d'adsorption en monocouche en (cm^3/g).

P_e et P_s : la pression à l'équilibre et à saturation en (bar).

La forme linéaire de l'équation de BET en milieu gazeuse s'écrit :

$$\frac{P_e}{q_e(P_s - P_e)} = \frac{1}{q_m \cdot K_B} + \frac{K_B - 1}{q_m \cdot K_B} \cdot \frac{P_e}{P_s} \quad (I. 11)$$

La localisation et l'étendue de la région linéaire BET dépendent du système étudié et de la température d'analyse. En général, elle se situe dans le domaine des pressions relatives compris entre 0,05 et 0,35. La surface spécifique peut être obtenue en appliquant la relation suivante [57] [63] :

$$S_{BET} = \frac{q_m \cdot A_m \cdot N}{V_{mol}} \quad (I. 12)$$

Où :

S_{BET} : Surface spécifique de l'adsorbant en (m^2/g).

q_m : Quantité (volume) maximal d'adsorption en monocouche en (cm^3/g).

A_m : Surface occupé par un molécule en (m^2).

N : nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

V_{mol} : volume molaire du gaz ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

II.6.3 Classification d'isothermes d'adsorption

II.6.3.1 Classification d'isothermes d'adsorption en phase liquide

Gilles et al. Ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [64]. La Classification des ces isothermes basées sur leur forme et sur leur pente initiale [65]. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [15].

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou plolymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

Les quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.6 présente cette classification.

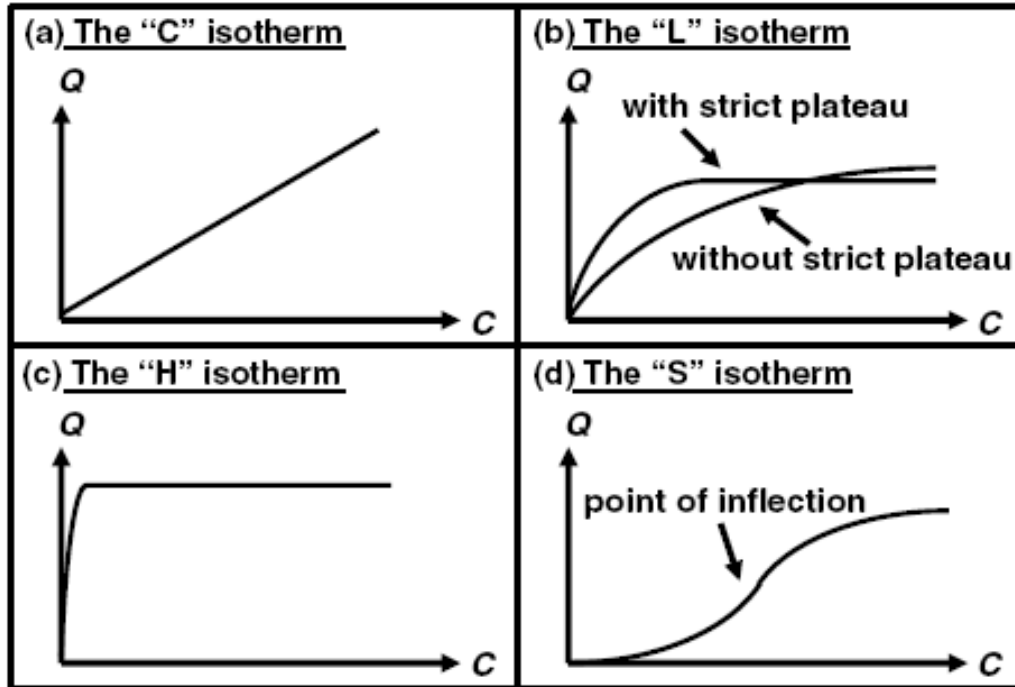


Figure II.5 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al en phase liquide [64].

➤ *Isothermes de type C :*

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($L.kg^{-1}$) [64].

➤ *Isothermes de type L :*

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [23].

➤ *Isothermes de type H :*

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini [64].

➤ *Isothermes de type S :*

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [64].

II.6.3.2 Classification d'isothermes d'adsorption en phase gazeuse

Il existe six types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Les évolutions de la quantité adsorbée en fonction de la pression sont représentées pour les différents types d'isotherme sur la figure (figure I.7) ont admet la classification suivante [46]:

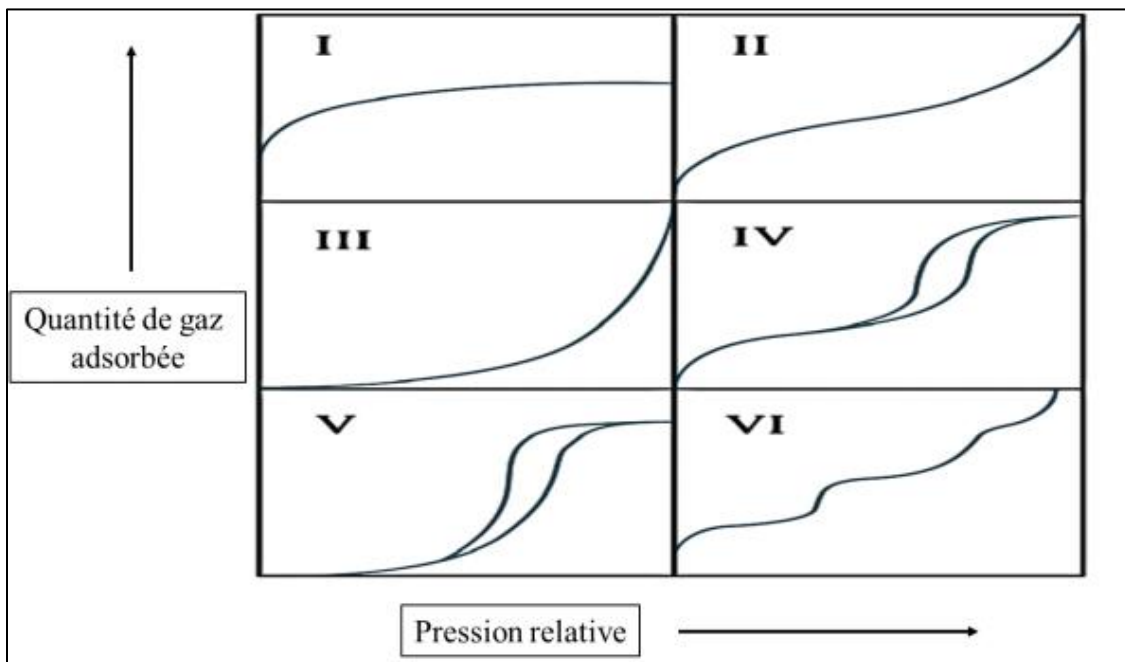


Figure II.6 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [46].

➤ *Isothermes de type I :*

Correspond à une isotherme de type Langmuir, c'est à dire à une adsorption monocouche (C'est une adsorption essentiellement mono-moléculaire) [45]. Ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type

d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes [51].

➤ *Isothermes de type II :*

Illustre l'adsorption de type BET ou multicouches. On rencontre cette forme dans le cas de solide non poreux ou macroporeux (> 50 nm) à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement lorsque la pression d'équilibre approche de la tension de vapeur saturante. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche [45].

➤ *Isothermes de type III :*

Ce type est convexe par rapport à l'axe p/p_s (pression relative) et est défavorable [61], Elles montrent une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. Cela peut être expliqué à la fois par une faible attraction entre l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi que par de fortes attractions entre les molécules adsorbées. Dans un tel cas, la condensation est atteinte pour sa pression saturante alors que l'adsorption sur la surface est encore limitée. C'est le cas par exemple de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes par exemple graphite [41].

➤ *Isothermes de type IV :*

L'isothermes de type IV est caractérisée par une hystérésis qui apparaît lorsque les pressions d'équilibre différente entre l'adsorption et la désorption. sa courbe est obtenue lorsque l'adsorbant contiennent des pores de petits diamètres appelés mésopores [41]. Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles entre molécules [38].

➤ *Isothermes de type V :*

Les isothermes de type V sont rares; Il est associé à l'isotherme de type III en ce que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est faible, mais est obtenu avec un certain adsorbant

poreux [55]. Il est représenté une adsorption multicouche avec condensation capillaire dans les pores de l'adsorbant qui indique l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption [66].

➤ *Isothermes de type VI :*

Est obtenue sur des surfaces non poreuses uniformes. Elle traduit la formation successive des couches [55].

II.7 Cinétique D'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est adapter un modèle existant pour étudier la variation de la quantité d'un soluté adsorbé sur un support solide adsorbant en fonction du temps, cela a pour but d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption. Pour cela, trois modèles sont généralement utilisés : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-articulaire [62].

II.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre a été établi par Lagergren en 1898 [67]. Pour l'adsorption en phase liquide. Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [68]. Autrement dit ce modèle n'est applicable que pour les premières minutes de l'adsorption [69].

Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{I. 13})$$

Avec :

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

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

K_1 : constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation I.13 pour les conditions aux limites : ($q_t = 0$ à $t = 0$, et $q_t = q_t$ à $t = t$), nous donne l'équation (I.14) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I. 14})$$

Le tracé du graphe de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t , donne une droite de pente $-K_1$ et d'ordonnée à l'origine $\ln q_e$.

II.7.2 Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante [70].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I. 15})$$

Avec :

K_2 : constante de vitesse de second ordre (g/mg.min).

En intégrant l'équation (I.15) entre les instants initiaux (à $t=0$, $q_t = 0$) et finaux ($q_t = q_t$ à $t = t$), on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I. 16})$$

Le traçage de $1/q_t$ en fonction du temps t donne une courbe linéaire avec une pente de $1/q_e$ et une ordonnée à l'origine de $1/K_2 \cdot q_e^2$.

II.7.3 Modèle d'Elovich

L'équation d'elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, L'équation d'Elovich est généralement exprimée comme suit [71].

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{(-\beta \cdot q_t)} \quad (\text{I. 17})$$

Où :

α : le taux d'adsorption initiale (mg/g.min) ;

β : la constante de désorption (g/mg) liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

Pour les conditions aux limites : ($q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$), et avec $\alpha \cdot \beta \gg 1$, l'équation (I.17) devient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{I. 18})$$

II.7.4 Modèle de la diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que la migration de la molécule s'effectue par diffusion dans le liquide (les 4 étapes de cette diffusion sont expliquées dans mécanismes d'adsorption de la figure I.6). Aussi, ils établissent expérimentalement que l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-articulaire, la fraction de solut é adsorbée (q_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (K_{id}) [72].

Le modèle de diffusion intra- particulaire est représenté par l'équation suivante [73] :

$$q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + C_i \quad (\text{I. 19})$$

Avec :

q_t : capacité d'adsorption au temps t (mg/g) ;

K_{id} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min^{1/2}) ;

C_i : est l'ordonnée à l'origine ; représente la valeur de l'épaisseur de couche limite.

II.8 Application et Utilisation industrielle de l'adsorption

Les techniques d'adsorption sont largement répandues dans l'industrie. Les procédés d'adsorption trouvent des applications aussi bien dans le domaine du traitement des liquides que dans celui des gaz. Les traitements les plus importants concernent [74] :

Le séchage, La déshumidification et la désodorisation de l'air, Le traitement des eaux, Les purifications des divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales, Le raffinage des produits pétroliers, La décoloration des liquides [75]. Ils sont également utilisés dans les industries chimique et pharmaceutique [74].

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

➤ **Séparations gazeuses :**

Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils, désulfuration du gaz naturel, production d'oxygène et d'azote à partir de l'air [74][75].

➤ **Séparations liquides :**

Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, l'élimination d'odeurs et des goûts, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre [75].

Chapitre III :
Les adsorbants et la silice
naturelle

III.1 Historique sur les adsorbants :

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A côté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et pouvant atteindre quelques milliers de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm [76].

III.2 Définition d'un adsorbant :

Un adsorbant est une substance solide et poreuse utilisée pour recueillir les molécules de soluté à partir d'un liquide ou d'un gaz. L'adsorption est souvent utilisée pour extraire les polluants en les mettant en cause à des adsorbants. Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition du gaz à traiter...). Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte : résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité thermique...

Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [74] [77]. Les adsorbants peuvent être classés en deux catégories selon leur structure :

III.2.1 Les adsorbants homogènes :

Constitués d'un seul matériau ayant une structure poreuse qui s'étale sur toute l'échelle d'un grain. L'exemple le plus connu d'adsorbants homogènes est les charbons actifs [78].

III.2.2 Les adsorbants hétérogènes :

Constitués de microparticules d'adsorbant homogène agglomérées grâce à un liant souvent inerte et de composition différente de celle de l'adsorbant, formant ainsi un plus gros

grain. L'exemple le plus connu d'adsorbants hétérogènes est les zéolithes, souvent mises en forme de bâtonnets ou de billes [79].

III.3 Principaux types d'adsorbants :

Plusieurs matériaux conventionnels et non conventionnels ont été utilisés à petite et grande échelle. Les meilleurs adsorbants sont ceux qui présentent des surfaces spécifiques significatives ; ce sont des matériaux poreux s'existants sous plusieurs formes grain poudre ou morceau ...etc. La diversité des adsorbants dépend de quelques critères, à commencer par sa capacité d'adsorption pour les composants à retenir la sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer ainsi que la cinétique d'adsorption...etc. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption. Le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant. Ainsi, pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques, on opte pour des adsorbants à grande surface et porosité et montrant une cinétique d'adsorption rapide [37]. Il existe différents adsorbants soit des adsorbants naturels soit des adsorbants artificiels, pour cela les chercheurs ont classifié les adsorbants selon deux groupes qui sont les suivants :

III.3.1 Les adsorbants conventionnels :

Ce sont fabriquées dans l'industrie chimique et caractérisées par des critères qui jouent leur rôle de l'intérêt pratique. Ils se présentent sous une forme pulvérulente ou granulaire ou poudre. Ce sont d'origine organique (animal ou végétale) soit de nature minérales (inorganiques). Tous ces adsorbants sont utilisés pour traiter les effluents industriels pollués (par des polluants organiques et/ou inorganiques), plus efficaces et répondant aux exigences d'un développement durable [80]. Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées.

III.3.1.1 Les Charbons actifs :

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc [81] [82].

Après traitement, le charbon actif dispose d'une surface spécifique de l'ordre de 500 à 1000 m²/g avec des pores de 10 à 60 °A, une faible densité apparente (0.5 Kg/l) et surtout deux propriétés principales : un pouvoir adsorbant et un pouvoir catalyseur.

Ce sont des adsorbants hydrophobes, leur vaste domaine d'application s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets notamment dans les traitements de eaux. Ils se présentent généralement sous la forme de poudres ou de granulés [83].



Granulé



Morceau



Poudre

Figure III.1: Formes du charbons actifs [84].

III.3.1.2 Les alumines activées :

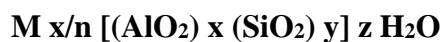
Cet adsorbant possède une structure poreuse d'oxyde d'aluminium de formule chimique $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. La surface de ce solide est encore plus polaire que celle du gel de silice et du fait du caractère amphotère de l'aluminium moyennement polaires et hydrophiles [47], présente des propriétés acido – basiques. La fabrication industrielle est réalisée par déshydratation thermique ou activation de l'aluminium tri hydraté ($Al(OH)_3$ ou gibbsite). La gibbsite est activée sous air à 400 °C pour former l'alumina qui possède une surface spécifique autour de 250 m²/g. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène L'alumine activée est principalement utilisée pour la déshydratation de gaz et de l'air, où éliminer certain acides ou bases alcool et hydrocarbures mais elle a été remplacée par des matériaux zéolitiques dans différentes applications commerciales [85].



Figure III.2 : alumine activée sous forme billes [86].

III.3.1.3 Les zéolithes :

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux de formule chimique globale :



Où **M** représente un cation échangeable de valence **n**, **x** est le nombre d'atomes d'aluminium, **y** le nombre d'atomes de silicium ($y/x \geq 1$) et **z** est le nombre de molécules d'eau par maille. Ces matériaux existent à l'état naturel mais la plupart des applications industrielles utilisent des zéolithes synthétiques. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes qui diffèrent par la valeur de **n** et de la structure cristallographique [87]. Les zéolithes sont utilisées comme échangeurs d'ions mais également comme adsorbants, comme catalyseurs ou comme tamis moléculaire où seules les molécules de certaines tailles et formes peuvent passer à travers la structure zéolitique [88].



Figure III.3 : types des zéolithes : **a-** Zéolithe naturelle. **b-**Zéolithe synthétique en poudre.

c- zéolithes synthétique en grain [89] [90].

III.3.1.4 Les gels de silice :

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m^2/g [91].



Figure III.4 : gel de silice [92].

Ces adsorbants sont caractérisés par certain nombre de propriétés physiques principales illustrées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.1 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants [93].

Adsorbants	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
<i>Charbon actif</i>	400-2000	1.0-4.0	0.4-0.8
<i>Alumine activé</i>	200-400	1.0-6.0	0.3-0.6
<i>Zéolithe</i>	500-800	0.3-0.8	0.3-0.4
<i>Gel de silice</i>	600-800	2.0-5.0	0.4-0.5

III.3.2 Les adsorbants non conventionnelles :(bio adsorbants) :

Bien que les adsorbants conventionnels soient les préférés pour la décontamination des eaux, leur utilisation industrielle généralisée est limitée en raison du coût élevé. À ce titre, d'autres adsorbants non conventionnels alternatifs, principalement des produits biologiques, d'origines industrielles, agricoles et issues des industries forestières, ont été proposés, étudiés et utilisés comme adsorbants peu coûteux et efficaces [94] [95].

Étant donné que la gamme d'adsorbants non conventionnels proposés dans la littérature est extrêmement vaste, il serait irréaliste de tenter de fournir une liste complète de documents efficaces potentiels. Par exemple, les déchets agricoles et les sous-produits des industries forestières comprennent les déchets de thé, café, coquilles de noisettes, coque d'arachide, sciure de bois, écorces, cosse de palmiste, cosse de noix de coco, coquilles d'amande, feuilles de cactus, feuilles de maïs et autres sous-produits. L'adsorption sur ces bioadsorbants a fait l'objet de beaucoup d'attention, et des données abondantes sur leur performance peuvent être trouvées dans la littérature. Tous ces matériaux non conventionnels sont intéressants en raison du fait qu'ils sont abondants dans la nature, disponibles en grandes quantités, peu coûteux, et peuvent avoir un potentiel en tant que matériaux complexes en raison de leurs caractéristiques physicochimiques et une structure particulière [97].

Les différents déchets utilisés pour la production d'adsorbants à faible coût sont donnés dans le tableau II.2 :

Tableau III.2 : Déchets utilisés pour produire des adsorbants à faible coût [97].

<i>Déchets ménagers</i>	Déchets de fruits
	Coquille de noix de coco
	Pneus usés
<i>Déchets agricoles</i>	Écorce et autres matériaux riches en tannins.
	Sciure de bois.
	Balle de riz
<i>Matériaux de mer</i>	Déchets de transformation des fruits de mer
	Algues
	Mousse de tourbe
<i>Déchets industriels</i>	Déchets de pétrole
	Déchets d'engrais
	Cendres volantes
	Déchets d'industrie sucrière
<i>Matériaux de sol et de minerais</i>	Argiles
	Boue rouge
	Zéolites
	Minerais

III.4 Caractéristiques des principaux adsorbants industriels :

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques [98] :

- Porosité interne ;
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac ;
- Masse volumique apparente de la couche en vrac ;
- Masse volumique de la particule ;
- Masse volumique vraie, surface des pores ;
- Rayon moyen des pores ;
- Capacité théorique d'adsorption correspondante à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbé dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

➤ **Surface spécifique :**

la surface spécifique (S_s) appelée aussi « Aire massique » d'un adsorbant est définie comme étant sa surface (A) par unité de masse (m). elle est généralement exprimée en mètres carrés par gramme (m^2/g) :

$$S_s = A/m \quad (\text{II. 1})$$

On peut éventuellement l'exprimer en surface par unité de volume (V_g), c'est-à-dire en (m^2 / m^3) [50].

$$S_s = A/V_g \quad (\text{II. 2})$$

La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (figure II.5). La première est La surface interne ou la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La deuxième est La surface externe ou la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores [51].

Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est directement proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. en d'autres termes, Plus la surface est importante, plus il sera capable retenir une plus grande quantité de molécules adsorbées [45].

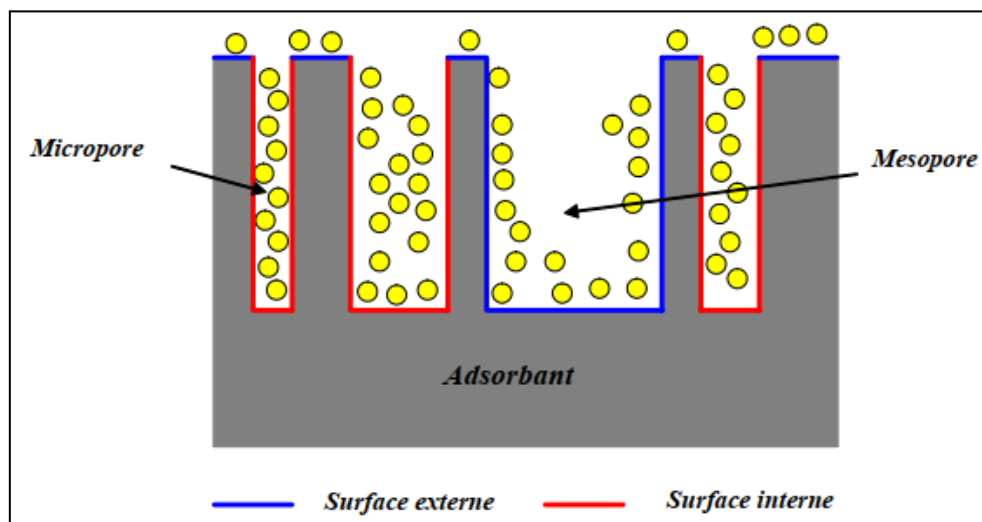


Figure III.5 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [51].

➤ **La structure de l'adsorbant :**

L'adsorption d'une substance augmente avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si les molécules sont plus grandes que le diamètre des pores, l'adsorption de ce composé sera négative, même si l'affinité entre la surface de l'adsorbant et la substance est élevée. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [52].

Puisque la relation entre la surface spécifique et la capacité d'adsorption est directe, La surface spécifique augmente avec la diminution de la taille des particules d'adsorbant (figure II.6) [47].

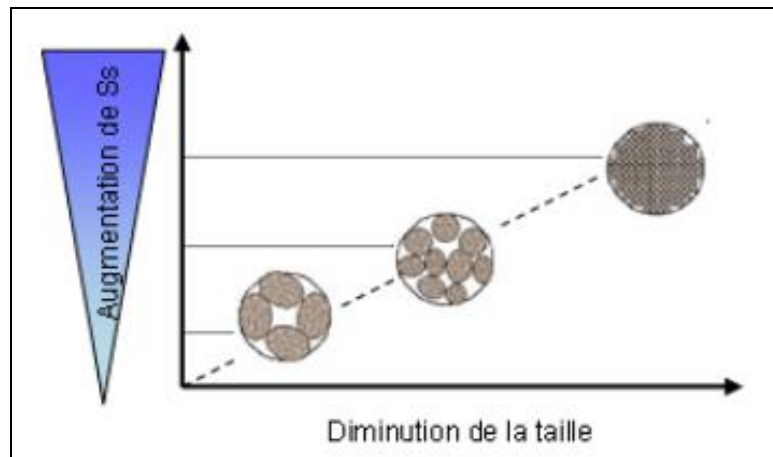


Figure III.6 : Influence de la taille de la particule sur la surface spécifique [50].

➤ **La porosité**

La porosité d'un solide poreux peut être déterminée à partir de la quantité de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts présents dans un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (figure II.7). Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 catégories [47] :

- Les micropores, de largeur inférieure à 2 nm ;
- Les mésopores, de largeur comprise entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores, de largeur supérieure à 50 nm.

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est significativement augmentée par la présence de micropores. Les champs de force qui se créent le long des parois des nanopores accroissent

le potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités, ce qui conduit à une adsorption considérablement supérieure à celle sur la surface des méso-pores. L'adsorption sur la surface des macro-pores est souvent insignifiante en comparaison de celle dans les nano et méso-pores [99].

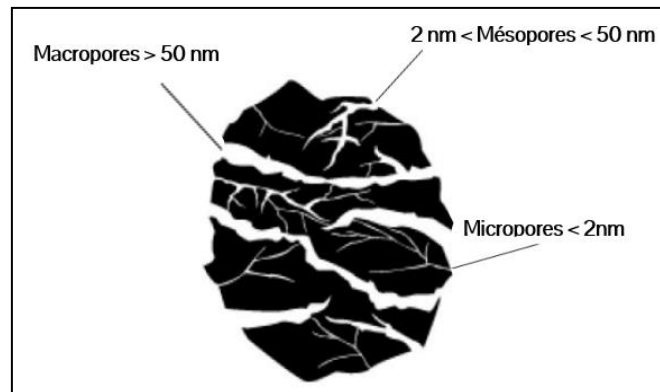


Figure III.7 : Représentation schématique des différents types de pores [99].

III.5 Les critères de choix d'adsorbants industriels :

L'utilisation d'un adsorbant est liée à son coût et à son abondance dans la nature, et également aux résultats des études sur son efficacité et ses performances, en vue de disposer d'un matériau qui répondra aux besoins en matière de protection de l'environnement [100]. Le choix d'un matériau adsorbant adéquat pour effectuer une séparation dépend de la structure interne des adsorbants. La différence de structure, donc des propriétés adsorbants est simplement liée à la nature de l'adsorbant et à la différence de la méthode de préparation. Les adsorbants doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont [98] :

- Haute capacité d'adsorption ;
- Grande efficacité ;
- Sélectivité élevée ;
- Résistance physique ;
- Inertie chimique ;
- Aptitude à être régénéré facilement ;
- Prix peu élevé.

III.6 Généralité sur l'adsorbants utilisé (silice naturelle) :

III.6.1 Définition :

Les silices désignent des substances de formule (SiO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (silices hydratées avec une quantité non-stœchiométrique d'eau qui est chimiquement liée) qui entre dans la composition de nombreux minéraux. Elles existent à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes, et combinée avec d'autres éléments tels que l'aluminium, le magnésium, le fer, le calcium, le sodium, le potassium (Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , etc.) Ce qui forme un groupe de minéraux appelés silicates [101]. Les silices peuvent être classées selon leur composition (fonctionnalisées ou non), leur structure (cristallines ou amorphes) et leur texture (poreuses ou non).

Le Tableau II.3 présente les types de silice bien connus [102].

Tableau III.3 : Classifications des silices.

<i>Cristallines</i>	<u>Naturelles</u> : Tridymite, Cristobalite, Stishovite, Coésite, Quartz.
	<u>Synthétiques</u> : Zéolithes purement Siliciques
<i>Amorphes</i>	<u>Synthèse à haute température</u> : Verre de silice, fibre de verre, silice pyrogénée
	<u>Synthèse par voie chimie douce</u> : <ul style="list-style-type: none"> • Voie sol-gel : xérogels, aérogels de silice • Silices précipitées : nanoparticules de silice agrégées de taille jusqu'à 40 μm
	<u>Naturelles</u> : Opale, squelette de diatomée (N.B. formes semi-cristallines existent aussi)
<i>Fonctionnalisées</i>	<u>Organofonctionnalisées</u> : <ul style="list-style-type: none"> • Chimisorption : greffage en surface avec liaisons covalentes ou ionocovalentes ($\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ ou $\equiv\text{Si-C}\equiv$ ou $\equiv\text{Si-N}=\text{}$) • Physisorption : molécules, polymères, enzymes... • Synthèse directe : co-condensation à partir d'organosilanes

<i>Silices poreuses</i>	<u>Porosité texturale</u> : silices formées d'agrégats denses de nanoparticules
	<u>Porosité interne</u> : Silices dont les parois délimitent un système de pores de tailles variables (1 – 104 nm) générant une surface interne élevée (amorphes majoritairement)
<i>Solutions</i>	<u>Suspension colloïdale</u> : Oligomères ou nanoparticules de silice en suspension dans une solution
	<u>Solution vraie</u> : Acide silicique, silicate de sodium ou potassium, alcoolate de silicium

Les silices cristallines naturelles sont la tridymite, la cristobalite, la coésite et le quartz [103] [104]. Il existe également des silices cristallines synthétiques telles que les zéolithes purement siliciques [105]. Les différentes silices amorphes sont obtenues en changeant les conditions de synthèse (en particulier la température de synthèse). Les verres de silice et fibres de verre sont des silices amorphes obtenues par synthèse à haute température. Les synthèses par voie de chimie douce à basses températures conduisent aux xérogels et aérogels de silice, mais aussi à des particules siliciques et leurs agrégats de grande taille. Des silices amorphes naturelles existent également (opale, squelette diatomée). Les silices fonctionnalisées, en particulier par des groupements organiques, sont appelées silices hybrides ou silices organofonctionnalisées et se distinguent par la nature de l'interaction entre les groupements fonctionnels et la surface silicique : classe I dans le cas d'interactions faibles (van der Waals, liaison hydrogène) ou classe II dans le cas d'interactions fortes (liaisons covalentes ou ionocovalentes). Les silices hybrides classées comme silices fonctionnalisées contribuent fortement à développer la variété des matériaux siliciques [102].

III.6.2 Propriétés physico-chimiques de la silice naturelle :

Ce matériau présente des particules grossières vitreuses ou translucides ainsi qu'une structure microporeuse hautement active, renouvelable et dotée d'une stabilité thermique élevée. Il possède une forte capacité d'adsorption pour les substances en phase liquide et gazeuse.

Tableau III.4 : paramètres physico-chimiques de SiO₂ : [106] [107] [108].

<i>Formule chimique</i>	SiO ₂ : dioxyde de silicium
<i>Masse molaire</i>	60.08 g/mol
<i>Densité</i>	2,648 g/cm ³
<i>Point de fusion de dioxyde de silicium</i>	1713 °C
<i>Point d'ébullition de dioxyde de silicium</i>	2,950 °C
<i>Solubilité dans l'eau</i>	Insoluble
<i>Apparence</i>	Solide incolore inodore
<i>Condition de stockage</i>	A température ambiante
<i>Conductivité thermique</i>	0.01 W/cm.K (en vrac)
<i>Diffusivité thermique</i>	0.009 cm ² /sec
<i>Coefficient de dilatation thermique</i>	0.5 ppm/ K
<i>Indice de réfraction</i>	1.46
<i>Conductivité électrique</i>	Varie considérablement

III.6.3 Structure de la silice :

Selon les conditions de sa formation (pression et température), la silice se présente sous diverses variétés. La silice, qu'elle soit ou non cristalline, est constituée d'un arrangement tridimensionnel d'unités tétraédriques [SiO₄]. La structure tridimensionnelle consiste à des unités tétraédriques SiO₄⁻ reliées entre-elles. Chaque deux atomes de silicium partagent un atome d'oxygène « Si – O – Si ». Dans le cas de la silice cristalline, cet arrangement est régulier. Dans le cas de la silice amorphe, cet arrangement est aléatoire [109].

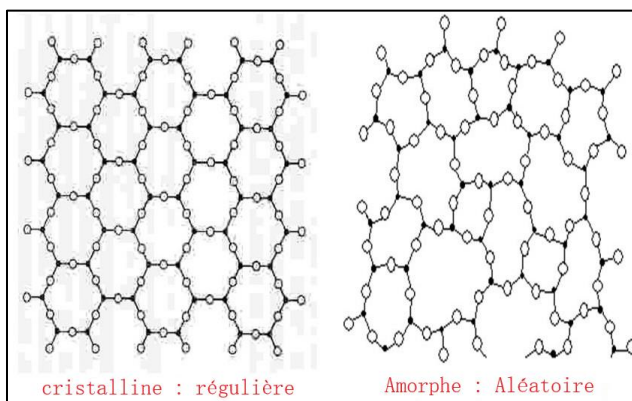


Figure III.8 : silice cristalline vs amorphe [110]. [111].

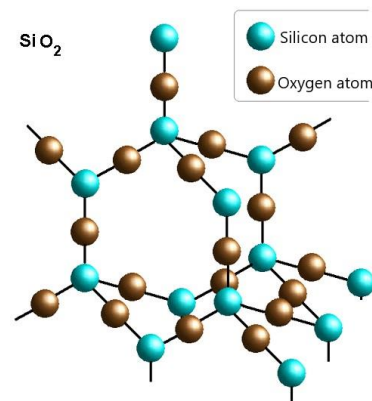


Figure III.9 : structure de la silice

III.6.4 Application et utilisation de la silice :

La silice est une substance dure et chimiquement inerte, elle a un point de fusion élevé et elle joue le rôle de semiconducteur des caractéristiques qui lui confèrent de nombreuses applications industrielles en pharmaceutique et agroalimentaire. La silice est principalement utilisée par les secteurs de la métallurgie, du ciment/de la construction, de la fabrication du verre, du traitement des eaux et de la céramique ainsi que par le secteur chimique. Elle constitue en outre la matière première nécessaire à la production du Ferro silicium et du silicium métal. Les dioxydes de silicium sont considérés comme des adsorbants forts (à forte capacité d'adsorption). Les silices est principalement utilisé pour séparer des composés neutres contenant un ou deux groupes fonctionnels. Ils peuvent être à usage industriel ou domestique [112] :

a) Usages industriels :

- Complexation des hydrocarbures, dont les halogénés et les colorants ;
- Séparation des mélanges de gaz de constituants de pétrole ;
- Absorption d'encre pour un certains types de papier d'imprimante en utilisant un coating qui se compose de silice ;
- Chromatographie liquide sur colonne ;
- Protection de marchandises (appareils électronique, chaussures...) ;
- Usage médical/dermatologique car il ralentit le vieillissement ;
- Dessiccation (dans le dessiccateur) pour dessécher des matières en laboratoire ;
- Conservation des aliments sensibles à l'humidité tels que les biscuits, le chocolat... ;
- Protection des oeuvres d'art dans les musées.

b) Usage domestique

- Séchage de plantes pour la constitution de bouquets de fleurs et d'herbier ;
- Assèchement de l'air en tant qu'absorbant d'humidité ;
- Constitution de litière animale.

Chapitre IV : Matériels et méthodes





Dans ce chapitre, nous exposons les moyens (produits et matériels) qui ont été utilisés dans notre étude, ainsi que le mode de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse pour la préparation et la caractérisation des échantillons d'adsorbants, ainsi que les protocoles expérimentaux concernant les capacités d'adsorption de silice naturelle, en l'utilisant comme adsorbant d'un colorant organique le Cristal Violet (CV).

IV.1 Matériels et produits

IV.1.1 Produits

Les produits utilisés ainsi que leurs propriétés et leurs images sont représentés sur le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Caractéristiques des produits utilisés.




produit	Formule chimique et Propriétés physiques	image
<i>Cristal violet</i>	$C_{25}H_{30}ClN_3$ $M : 407.979 \text{ g/mol}$ $Pureté > 90 \%$	
<i>Acid chlorhydrique</i>	HCl $M : 36.46 \text{ g/mol}$ $Pureté : 36 \%$ $Densité : 1.19 \text{ g/cm}^3$	
<i>Hydroxyde de sodium</i>	NaOH $M : 40 \text{ g/mol}$ $Pureté : 98\%$ $Densité : 2.1 \text{ g/cm}^3$	
<i>Chlore de sodium</i>	NaCl $M : 58.44 \text{ g/mol}$ $Pureté : 99.99 \%$ $Densité : 2,2 \text{ g/cm}^3$	

IV.1.2 Matériels

Les matériels utilisés, ainsi que leurs images, sont représentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Matériels utilisés.

Matériels	Type	Photo
<i>Une balance analytique</i>	Shimadzu AUW220D	
<i>Agitateur magnétique</i>	DLAB MS-H-S	
<i>Étuve</i>	DIGITHEAT - TFT	
<i>Centrifugeuse</i>	DLAB DM0412	
<i>Spectrophotomètre UV-visible</i>	SHIMADZU UV-1900 i	
<i>pH-mètre</i> et <i>Conductivité mètre</i>	inolab PH 7110 et inolab cond 7110	

<i>Analyseur fluorescence X</i>	ARL Thermo Scientific Perform X.	
<i>Diffractomètre de Rayons X</i>	PW1710 Philips	
<i>Microscope électronique à balayage</i>	Philips XL30	

IV.1.3 Verreries et instruments

Les verreries et instruments utilisés sont représentés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Verreries et instruments utilisés.

Verreries et instruments
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bêchers de (50, 100, 500, 1000 ml) ✓ Fioles jaugées de (50, 250, 1000 ml) ✓ Pipettes (graduée, jaugée) ✓ Eprouvettes graduées ✓ Tubes à essais et support tube à essais ✓ Entonnoir ✓ Verre de montre et spatule ✓ Seringue ✓ Mortier et pilon ✓ Papier filtre ✓ Fiole à vide

IV.2 Préparation et conditionnement de l'adsorbant

La préparation de la silice naturelle se repose sur les étapes suivantes : lavage et Filtration, séchage, broyage et tamisage (figure IV.1).

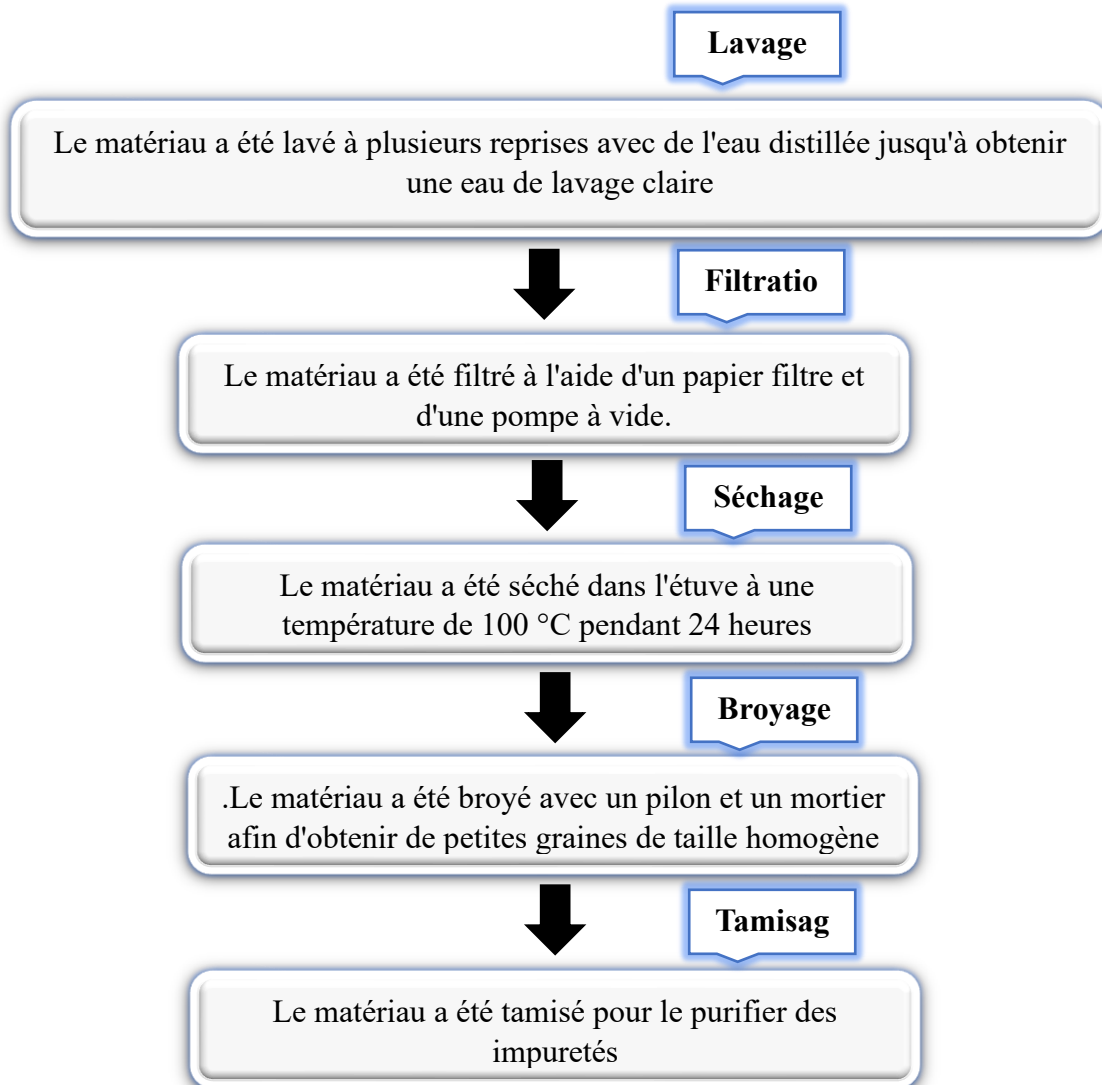


Figure IV.1 : Protocole de préparation de matériaux.

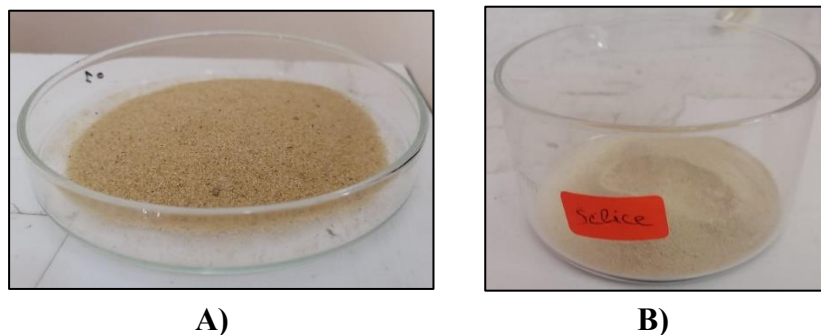


Figure IV.2 : Le matériau étudié brut : A) avant la préparation, B) après la préparation.

IV.3 Caractérisation

Les échantillons préparés, ont été caractérisés par plusieurs techniques telles que : Spectrométrie de fluorescence X, Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et des analyses physico-chimiques (le taux d'humidité, la masse volumique apparente, la porosité, le pH et la conductivité).

IV.3.1 Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon. Le principe de cette méthode consiste à bombarder la matière à analyser par un faisceau de rayons X, ce qui aboutit à une émission secondaire des rayons X. On obtient donc un spectre de rayons X émis qui présente les pics caractéristiques des différents éléments existant dans l'échantillon [20].

La fluorescence X permet la caractérisation chimique de plusieurs matières comme les céramiques, les argiles, les aluns, les minéraux, les métaux, les huiles... Dans le cadre de ce travail, on a utilisé cette technique pour déterminer la composition chimique de la silice naturelle. Cette analyse a été effectuée à l'aide de l'appareil (ARL Thermo Scientific Perform X).

IV.3.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. C'est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins, à l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètre de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues) [99].

La structure cristalline du silice a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) (modèle PW1710 Philips) en utilisant le rayonnement de cuivre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5460 \text{ \AA}$),

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Cette loi est exprimée par l'équation suivante [20] :

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

Avec :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

n' : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.

θ : Angle de diffraction (°).

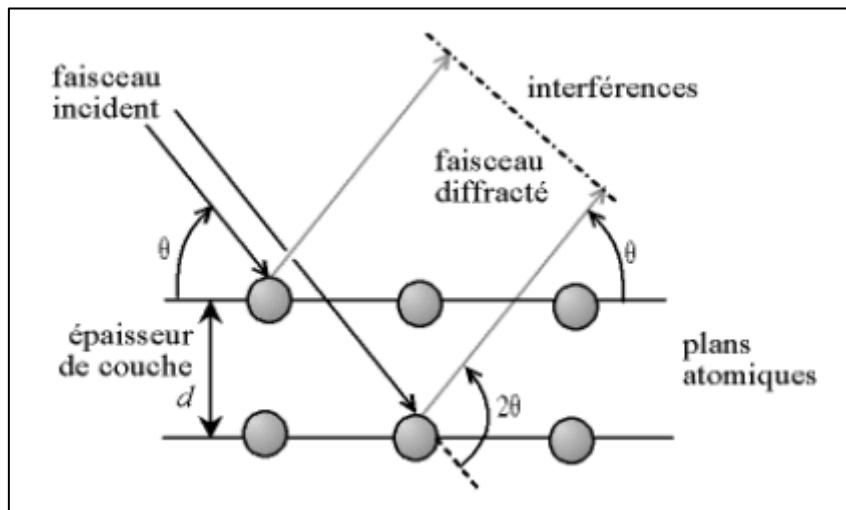


Figure IV.3 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X [20].

IV.3.3 Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe de MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui. En réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs

proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre² et 20 nanomètre² [113].

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de type Philips XL30. Les échantillons sont préparés en déposant la poudre sur une pastille recouverte d'une fine couche de graphite dont la surface est adhésive.

IV.3.4 Caractérisation physico-chimique de la silice

IV.3.4.1 Le taux d'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve [8]. Trois grammes d'échantillon ont été déposés dans un creuset. Par la suite, il a été soumis à un processus de séchage dans une étuve à une température de 100 °C pendant une durée de 24 heures. Une fois retiré de l'étuve, l'échantillon a été refroidi à température ambiante avant d'être pesé à nouveau.

Le taux d'humidité (H%) peut être calculé par la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{IV. 2})$$

Avec :

m_1 : Masse du matériau avant séchage (g).

m_2 : Masse du matériau après séchage exprimée en (g).

IV.3.4.2 La masse volumique apparente

La masse volumique apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. Elle est déterminée par la méthode de l'éprouvette graduée [114]. Une masse de silice (3 g) a été placée dans une éprouvette après séchage, puis le volume observé a été enregistré.

La masse volumique apparente est donnée par la formule suivante :

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m}{V'} \quad (\text{IV. 3})$$

Avec :

m : La masse du matériau en (g).

V' : Volume occupé par le matériau dans l'éprouvette (cm³).

IV.3.4.3 La porosité

La porosité est une des propriétés essentielles des adsorbants. Elle est due à la présence de pores, de canaux et de cavités de différentes dimensions dans la structure des solides. La porosité influence la diffusion des molécules à l'intérieur du solide [115]. Dans une éprouvette de 10 ml, une quantité déterminée de solide a été placée. Un volume connu d'eau (V_1) a été ajouté pour saturer l'échantillon. Ensuite, le volume restant dans l'éprouvette (V_2) a été mesuré. À partir de ces mesures, il a été possible de déduire que le volume de vide correspond à la différence entre V_1 et V_2 , soit ($V_{\text{vide}} = V_1 - V_2$).

La porosité est donnée par la formule suivante :

$$\epsilon' = \frac{V_{\text{vide}}}{V_{\text{total}}} = \frac{V_1 - V_2}{V_{\text{total}}} \quad (\text{IV. 4})$$

Avec :

V_1 : le volume d'eau initiale en (cm^3).

V_2 : le volume d'eau finale en (cm^3).

V_{total} : le volume de silice et le volume d'adsorbé par la silice en (cm^3).

IV.3.4.4 Le PH et la conductivité

Le pH est une notion qui permet de façon commode et précise de désigner le caractère acide, basique ou neutre d'une solution. La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité lorsque le matériau est en contact avec la solution [116]. On a introduit 1g de matériau dans 100 ml d'eau distillée, de manière à les mouiller complètement. Le mélange a été agité pendant 24 heures, puis laissé en repos pendant 20 minutes. Ensuite, le pH de la solution (surnageant) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à température ambiante.

La conductivité caractérise la résistance au passage du courant en solution contenant les porteurs de charge ou ions : cation et anion y compris les protons H^+ et les hydroxydes OH^- apportés par le changement de pH de la solution. La conductivité est réalisée par un conductimètre sur le même filtrat que le PH [116].

IV.4 Dosage des solutions

IV.4.1 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique utilisée pour étudier le changement d'intensité de la lumière lorsqu'elle traverse une solution colorée. Cette technique

couvre une plage de longueurs d'onde allant de 200 nm à 800 nm. Elle est particulièrement utilisée pour déterminer les concentrations des substances absorbantes dans la solution.

Le résultat de la spectrophotométrie UV-visible se présente sous la forme de spectres d'émission ou d'absorption. Ces spectres représentent les variations d'absorption en fonction de la longueur d'onde. La spectrophotométrie utilise une lumière essentiellement monochromatique, où le chromophore, présent dans la structure de l'élément étudié, a la capacité d'absorber les photons UV-visible. Le spectre est caractérisé par la longueur d'onde à laquelle l'absorption est maximale (λ_{max}), ainsi que par l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde [117].



Figure IV.4 : Spectrophotomètre UV/visible.

➤ 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 ℓ l'épaisseur de la cuve [118].

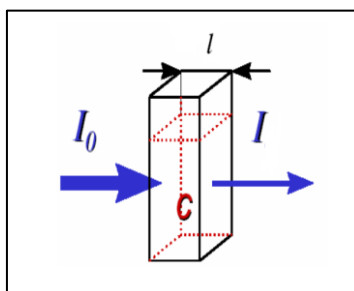


Figure IV.5 : Principe de Beer Lambert.

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

$$A' = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{T'} \right) = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{IV. 5})$$

Avec :

T' : facteur de transmission ou transmittance. Où : $T' = (I / I_0)$.

A' : absorbance ou densité optique.

C : la concentration molaire de l'espèce adsorbant (mol /L).

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergent.

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).

IV.4.2 La courbe d'étalonnage de Cristal violet

IV.4.2.1 Préparation de la solution mère et les solutions fille

Dans une fiole jaugée de 1000 ml, la solution mère de CV de concentration 1g/l a été préparée par dissolution de 1g de CV dans l'eau distillée. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation d'environ 5 min. par la suite, des solutions filles de concentrations plus faibles (2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 mg/l) ont été préparées dans des fioles de 250 ml par dilution de la solution mère dans l'eau distillée.



Figure IV.6 : Préparation de la solution mère et des solutions filles de CV.

IV.4.2.2 Détermination de la longueur d'onde maximale

La longueur d'onde maximale d'adsorption (λ_{\max}), a été déterminée par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution fille de concentration de 10 mg/L en colorant et on a tracé la courbe $A = f(\lambda)$.

IV.5 Étude de l'adsorption des colorants

IV.5.1 Cinétique d'adsorption

Pour estimer le temps d'équilibre de l'interaction entre le colorant CV et l'adsorbant (Silice), à une température ambiante nous avons procédé comme suit : une masse de 0,4 g d'adsorbant a été mise en contact avec 250 ml d'une solution de colorant à une concentration de 20 mg/L. Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant plus de 100 minutes à une vitesse d'agitation de 250 tours/min. les échantillons de solutions ont été prélevés à intervalles de temps bien définis (chaque 5 min) jusqu'à l'obtention de l'équilibre. A la fin du temps, la suspension a été séparée par centrifugation à 3000 tr/min pendant 10 min. Le surnageant a été analysé par spectroscopie UV-Vis à la longueur d'onde correspondante. et la quantité adsorbée est calculée en utilisant la formule (IV.6).

IV.5.2 Calcul des quantités adsorbées

La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (q_e), appelé aussi capacité d'adsorption, est donnée par l'équation suivante [47] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (\text{IV. 6})$$

Avec

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

C_0 : Concentration initiale d'adsorbât (mg/L).

C_{eq} : Concentration d'adsorbât à l'équilibre (mg/L).

V : Volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

On peut également estimer la capacité d'adsorption en pourcentage d'adsorption ($R\%$) qui est le rendement d'élimination des colorants donné par la relation suivante :

$$R' (\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV. 7})$$

R' : est le pourcentage de la quantité du Cristal Violet fixée.

IV.5.3 Étude de l'effet des paramètres physico-chimique

IV.5.3.1 Effet du PH

Nous avons étudié l'influence du pH en utilisant différentes valeurs (2, 4, 6, 8). Dans chaque cas à une température ambiante, nous avons ajouté une masse de 0,2 g de silice à 400 ml d'une solution de cristal violet (CV) dans un bécher, qui avait une concentration de 20 mg/L. Le pH a été ajusté en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 M pour abaisser le pH ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,1 M pour augmenter le pH. Après cela, nous avons agité le mélange à une vitesse constante de 250 tr/min pendant 90 minutes.

IV.5.3.2 Effet de la concentration initiale en colorante

Dans le cadre de cette étude, nous avons examiné l'effet des concentrations initiales en colorante en utilisant un agitateur magnétique. Nous avons agité à une vitesse de 250 tr/min un volume de 400 ml de solution de colorant mélangé avec 0,4 g de silice à température ambiante et au pH optimal. Les concentrations initiales étudiées étaient de 5, 10, 20 et 30 mg/l.

IV.5.3.3 Effet de la masse d'adsorbant

Pour déterminer la quantité d'adsorbant nécessaire pour éliminer le maximum de colorant, nous avons introduits des masses variables de 0, 2 g, 0,4 g, 0,6 g et 0,8 g dans une série de béchers. Chaque bécher contenait 400 ml d'une solution de cristal violet (CV) avec une concentration optimale de 30 mg/L, à pH optimale et à température ambiante. Le mélange a été agités magnétiquement à une vitesse de 250 tr/min jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption.

IV.5.3.4 Effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur la quantité de CV adsorbée a été réalisée à différentes températures (25, 35, 45 et 55 °C), par la mise en contact de 400 ml de solution colorante de concentration de 30 mg/L, avec une masse d'adsorbant de 0,2 g et avec un ph optimal. La vitesse d'agitation du mélange a été maintenue à 250 trs/min.

IV.5.3.5 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre crucial dans le processus d'adsorption. Afin d'étudier l'effet de la vitesse d'agitation, nous avons mis en contact de solution de concentration

de 30 mg/L, d'un volume de 400 mL et contenant 0,2 g de CV. Le Ph optimal a été maintenu et la température à 55 °C. Nous avons varié la vitesse d'agitation de 250 à 1000 tr/min.

Remarque : après chaque expérience nous avons mesuré l'absorbance des solutions à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

IV.5.3.6 Détermination des paramètres thermodynamiques

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques telles que la variation de l'entropie (ΔS), de l'enthalpie (ΔH) et de l'enthalpie libre (ΔG). Celles-ci nous renseignent respectivement, sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption et de préciser la spontanéité ou non du processus d'adsorption. 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 [119] :

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{IV. 8})$$

L'énergie libre de Gibbs est déterminée à partir de l'équation de Gibbs selon l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(k_d) \quad (\text{IV. 9})$$

En outre, L'énergie libre de Gibbs est généralement composée de deux grandeurs thermodynamiques, l'enthalpie et l'entropie comme le montre l'équation suivant :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{IV. 10})$$

En combinant les deux équations (IV.9) et (VI.10), l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption peuvent alors être déterminées à partir de l'équation (IV.11) qui traduit la relation de Van't Hoff.

$$\ln(k_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{IV. 11})$$

Avec :

ΔG° : variation de l'énergie libre standard de Gibbs (kJ/mole).

ΔH° : variation de l'enthalpie standard (kJ/mole).

ΔS° : variation de l'entropie standard (kJ/K.mole).

k_d : coefficient de partage de l'adsorbat entre la solution (mL/g).

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/K.mole).

T : température absolue (K).

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer les valeurs de ΔS° , ΔH° et ΔG° du processus d'adsorption [120].

Chapitre V :
Résultats et discussions

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux de manière méthodique. Dans un premier temps, nous avons caractériser notre adsorbant par quelques techniques à savoir la fluorescence des rayons X ; Diffraction des rayons X (DRX) ; le microscope électronique à balayage (MEB) ; une caractérisation de la silice naturelle afin de mieux appréhender l'adsorption du cristal violet comme polluant organique sur ce matériau. Ensuite, nous décrivons une étude expérimentale complète qui explore l'influence de divers paramètres sur la capacité d'adsorption du colorant, tout en déterminant la nature de l'isotherme d'adsorption et en analysant la cinétique d'adsorption. Enfin, nous examinons l'aspect thermodynamique de l'adsorption.

V.1 Caractérisation de l'adsorbant

V.1.1 Spectrométrie de fluorescence X

L'analyse de la composition chimique de la silice naturelle est présentée dans le tableau 1. Les résultats montrent que la silice est riche en dioxyde de silice SiO_2 (93,32%) et les autres oxydes étant présents en petites quantités.

Tableau V.1 : Composition chimique du Silice naturelle.

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	MgO	P_2O_5	Fe_2O_3	CaO	MnO
% (en masse)	93,32	1,35	1,34	0,33	0,56	0,26	1,01

V.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Le spectre DRX de notre échantillon (Fig. V.1) présente un pic important à 2θ (26,9) qui indique la présence de SiO_2 . D'autres pics à 2θ (36,8 ; 39,9 ; 50,07 ; 55,71 ; 60,09 et 68,93) peuvent être attribués à des phases contenant de l'oxyde de silicium comme le quartz.

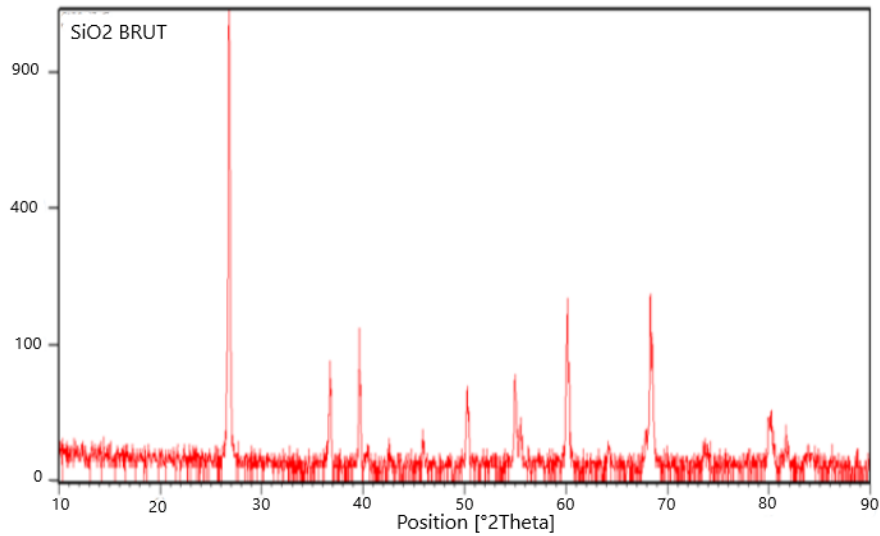


Figure V.1 : Spectres DRX de la silice naturelle.

V.1.3 Microscopie électronique a balayage (MEB)

La figure V.2 montre le résultat de l'étude MEB de la silice naturelle. Ce dernier contient des morphologies de particules irrégulières, comme on peut le voir sur la photo MEB à 10 μm de dimension. Avec une tension accélération de 10 KV. En outre, cette image révèle que la surface de la silice naturelle est poreuse.

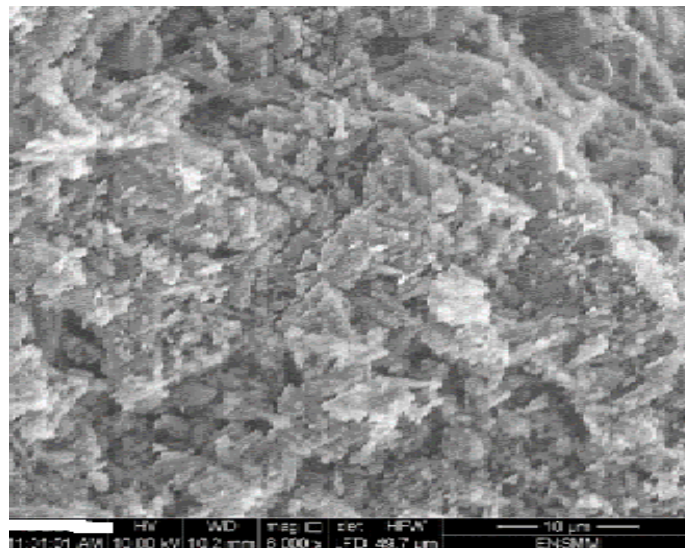


Figure V.2 : image MEB de la silice naturelle.

V.1.4 Caractérisations physicochimique de l'adsorbant

Les différentes propriétés physicochimiques de la silice naturel regroupent dans Le tableau V.2.

Tableau V.2: Quelques propriétés physicochimiques de la silice naturel.

Propriété	Valeur
<i>Le taux d'humidité (%)</i>	2,76
<i>La masse volumique apparente (g/cm³)</i>	1,6
<i>La porosité</i>	0,33
<i>Le PH</i>	7,4
<i>la conductivité (μs/cm)</i>	44,1

V.2 Établissement de la courbe d'étalonnage

Avant de tracer la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré la longueur d'onde maximale par spectrophotométrie et nous avons trouvé qu'elle était de 582 nm. A cette longueur d'onde λ_{\max} nous avons utilisé d'une série de solutions de concentrations variant de 2 à 10 mg/L. Les valeurs d'absorbance correspondantes en fonction de la concentration sont présentées sur la Figure V.3.

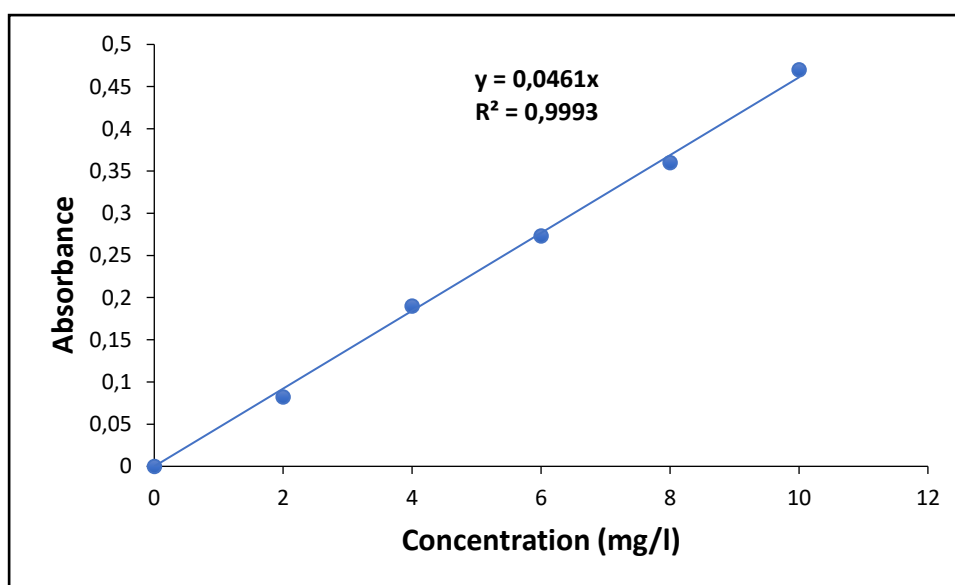


Figure V.3 : Courbe d'étalonnage du CV.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du cristal violet est : $Abs = 0.0461 \times C$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0.9993$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire.

cette équation sont utilisées pour calculer la concentration à l'équilibre (C_e) d'une solution donnée.

V.3 Étude de la cinétique d'adsorption du CV

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre. Nous avons réalisé notre étude en 100 min.

La Figure V.4 présente la courbe illustrant l'évolution du rendement d'élimination du CV en fonction du temps.

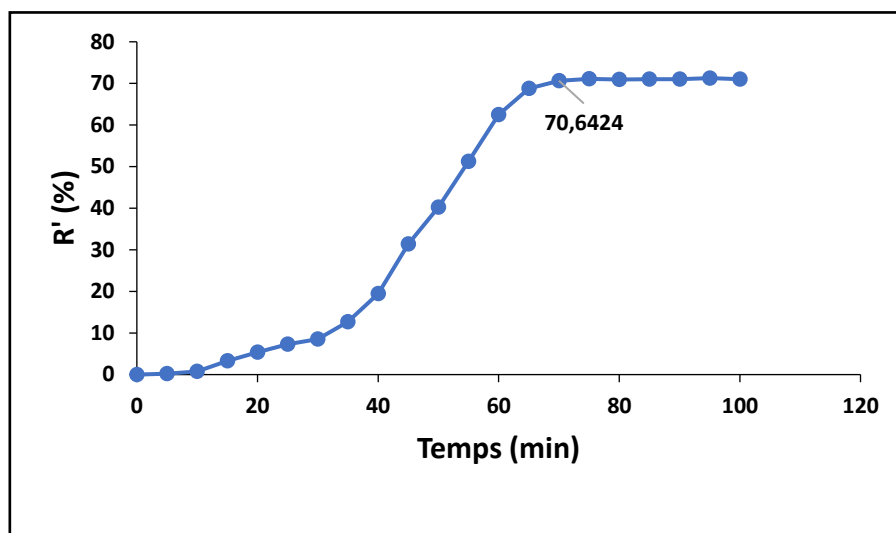


Figure V.4 : Cinétique d'adsorption du CV par silice naturelle. (PH = 5,9 ; C = 20 mg/l ;

m = 0,4 g ; ω = 250 trs/min ; T = 25 °C).

D'après les résultats présentés dans la figure ci-dessus, il est observé que le rendement d'élimination de la solution de CV en présence de la silice augmente progressivement avec le temps jusqu'à atteindre une valeur de 70.6424 % après une durée de contact de 70 minutes, après quoi il y a une légère élimination parce que tous les sites adsorbants disponibles sont entièrement occupés par le colorant CV. Le temps de contact optimal choisi de 70 minutes est maintenu constant dans les expériences ultérieures.

V.3.1 Étude de l'effet des paramètres physico-chimique

V.3.1.1 Effet du PH

L'un des paramètres les plus cruciaux dans l'élimination des colorants est le pH car il peut affecter la densité de la charge de surface de l'adsorbant, affectant ainsi l'efficacité de l'élimination de colorant. Le pH a été étudié dans une plage de 2 à 10 pour étudier son impact sur l'élimination du CV par la silice.

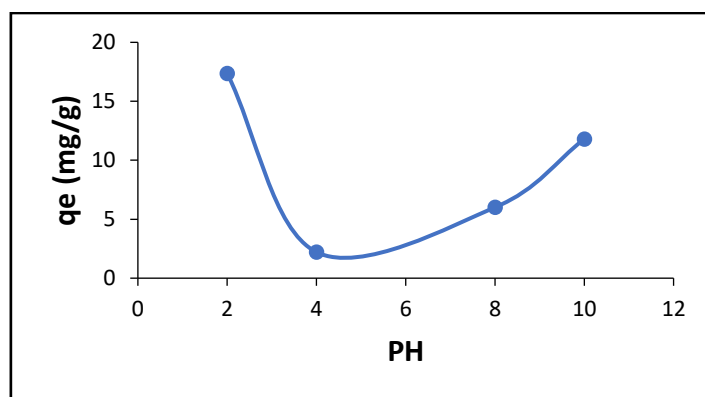


Figure V.5 : Effet du pH sur l'adsorption du CV. ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $m = 0,4\text{ g}$;
 $C_0 = 20\text{ mg/l}$; $\omega = 250\text{ trs/min}$; $t_e = 70\text{ min}$)

D'après les résultats de La figure V.5 la quantité d'adsorption du colorant sur la silice diminue après $\text{pH} = 2$. Ceci peut être dû à l'absence de compétition entre les ions H^+ et le CV pour occuper les sites actifs de la silice à un $\text{pH} 2$. D'autre part, la quantité d'adsorption était légèrement croissante dans une plage de pH de 4 à 8 et lorsque le pH passe de 8 à 10, l'efficacité de l'élimination augmente en raison de la précipitation de CV à la concentration élevée d' OH^- . En résumé le pH acide de colorant a favorisé leur adsorption sur la silice.

V.3.1.2 Effet de la Concentration

La concentration initiale en CV à une influence importante sur la capacité d'adsorption de la silice naturel. Les essais ont été réalisés pour différentes concentrations initiales du colorant (5, 10, 20 et 30 mg/l). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.6.

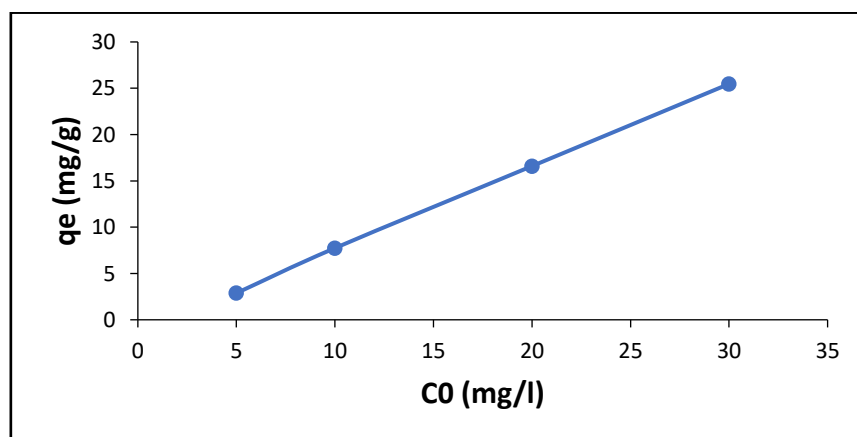


Figure V.6 : Effet de la concentration initial sur l'adsorption du CV. ($\text{PH} = 2$; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $m = 0,4\text{ g}$;
 $\omega = 250\text{ trs/min}$; $t_e = 70\text{ min}$).

D'après la figure V.6, nous constatons que la capacité d'adsorption du CV en solutions par la silice naturel augmente de 2,8807 jusqu'à 25,4664 mg/g avec l'augmentation des concentrations initiales en CV de 5 jusqu'à 30 mg/L. Cette augmentation peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en colorant entre la solution et la surface de l'adsorbant [117].

V.3.1.3 Effet de la masse

Pour étudier l'effet de la masse sur la quantité de CV adsorbée. Nous avons varié la dose de 0,2 à 0,8 g. Les résultats sont représentés sur la figure V.7.

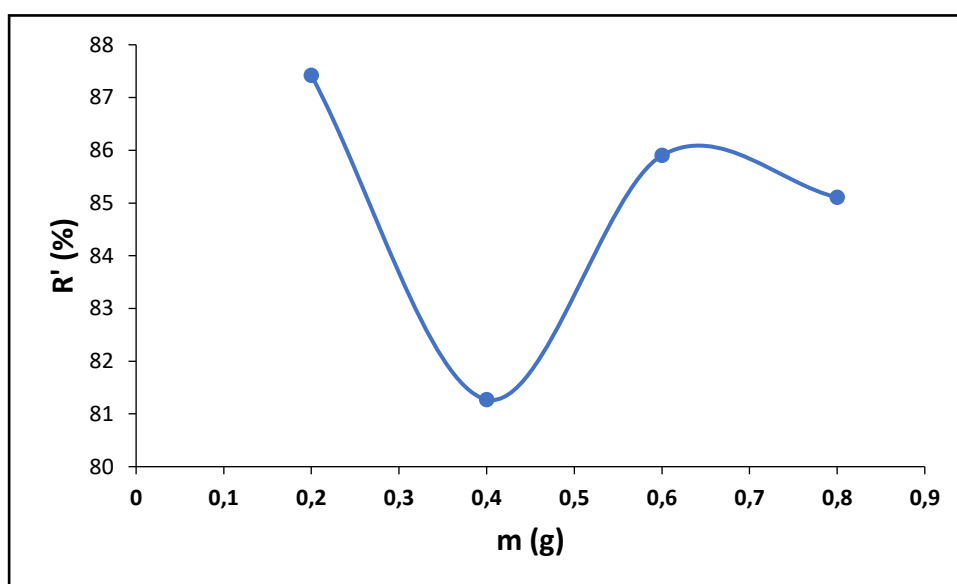


Figure V.7 : Effet de la masse sur l'adsorption du CV. (PH = 2 ; T= 25 °C ; C₀ = 30 mg/l ; ω = 250 trs/min ; t_e = 70 min).

La figure V.7 illustre le rendement d'élimination de CV en fonction de la dose d'adsorbant. L'augmentation de la dose de la silice de 0,2 g à 0,4 g a entraîné une diminution du rendement d'élimination de la CV adsorbée. Cependant, la quantité de CV adsorbée a augmenté lorsque la dose d'adsorbant a été augmentée au-delà de 0,4 g. En résumé, l'augmentation de la dose d'adsorbant au-delà de 0,4 g a augmenté le nombre de sites actifs ; à mesure que la quantité adsorbée, des agglomérations de particules peuvent se produire, réduisant la surface totale d'adsorption, et donc la quantité de CV adsorbée.

V.3.1.4 Effet de la température

L'effet de la température sur la quantité de CV adsorbée est représenté sur la figure V.8.

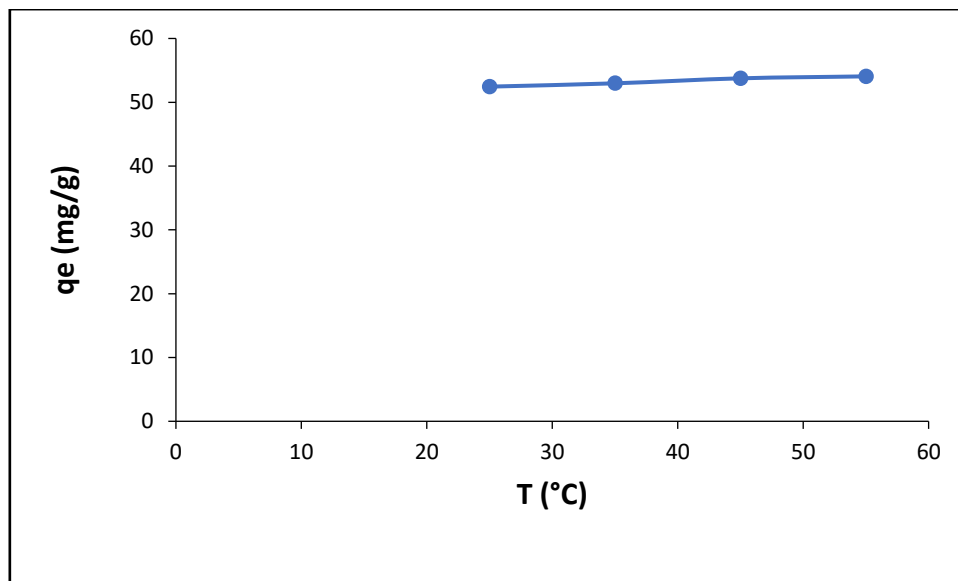


Figure V.8 : Effet de la température sur l'adsorption du CV.

(PH = 2 ; $C_0 = 30$ mg/l ; $m = 0,2$ g ; $\omega = 250$ trs/min ; $t_e = 70$ min).

La figure V.8 présente l'influence de la température sur le taux d'adsorption du CV. Il est observé que l'augmentation de la température n'a pas une grande influence sur la quantité adsorbée de CV sur SiO₂. On remarque une légère augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la température. Aux températures 25 ; 35 ; 45 et 55 °C, les quantités adsorbées sont respectivement de 52,4512 ; 52,9718 ; 53,7527 et 54,0607 mg/g. cette relation direct entre la température et la quantité adsorbée indique que le processus est endothermique.

V.3.1.5 Effet de la vitesse d'agitation

Pour étude L'effet de la vitesse d'agitation sur la quantité de CV adsorbée. Nous avons varié la vitesse d'agitation de 250 à 1000 trs/min. Les résultats sont représentés sur la figure V.9.

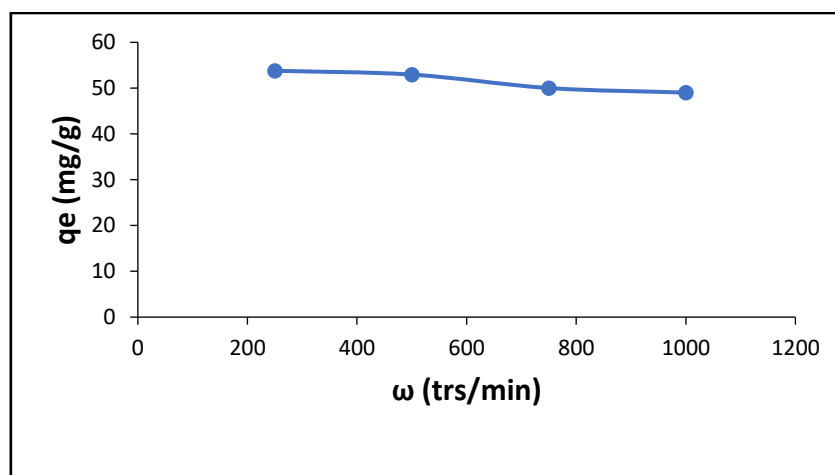


Figure V.9 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du CV. (PH = 2 ; $C_0 = 30$ mg/l ; $m = 0,2$ g ; $T = 55$ °C ; $t_e = 70$ min).

Selon les résultats obtenus, nous notons que la plus grande capacité d'adsorption pour le CV est à la vitesse d'adsorption de 250 tr/min, qui est estimée à 53,8004 mg/g. Cette vitesse assure une bonne diffusion du CV vers la silice. Dans le cas des vitesses d'agitation élevées, nous notons une diminution de la capacité d'adsorption. Il atteint 49,0238 mg/g à une vitesse d'agitation de 1000 tr/min.

Pour expliquer cet effet, nous pouvons dire que pour les vitesses d'agitation faibles, la résistance diffusionnelle de l'adsorbant est importante. En revanche, pour les vitesses d'agitation élevées, les grains de l'adsorbant sont entraînés et le CV n'a pas suffisamment de temps pour se fixer à la surface de la silice.

V.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. Ils sont souvent exploités pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification le mode d'adsorption (monocouche ou multicouche) [117].

Dans cette étude, on s'intéressera aux modèles d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les résultats expérimentaux selon ces modèles sont donnés par les représentations graphiques suivantes :

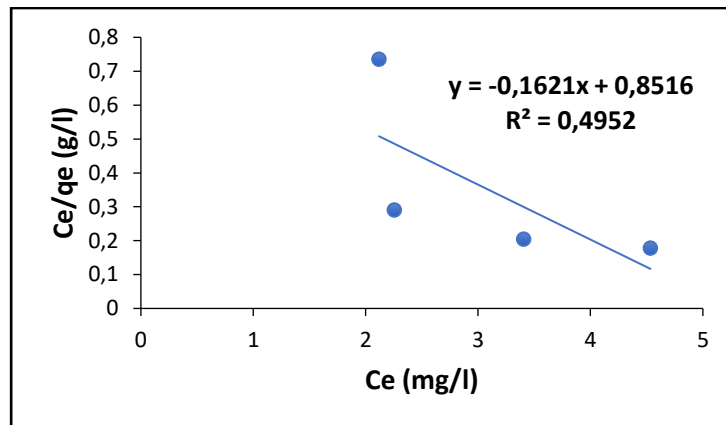


Figure V.10 : Modélisation des isothermes d'adsorption du CV par la silice naturelle selon le modèle de Langmuir.

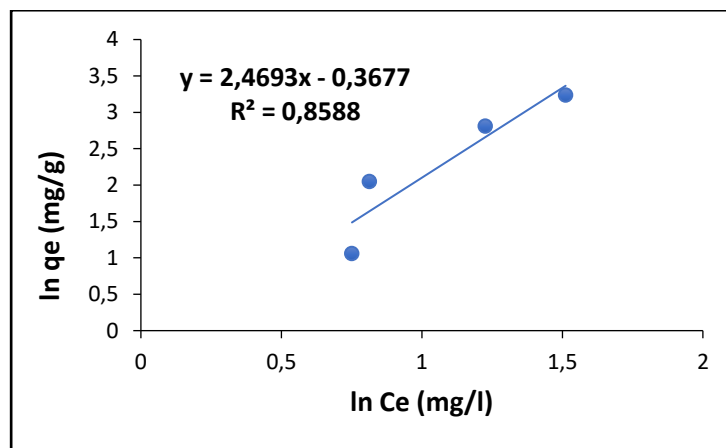


Figure V.11 : Modélisation des isothermes d'adsorption du CV par la silice naturelle selon le modèle de Freundlich.

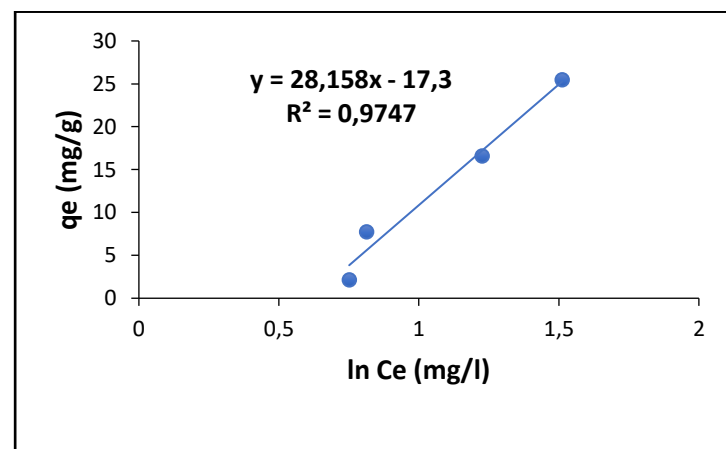


Figure V.12 : Modélisation des isothermes d'adsorption du CV par la silice naturelle selon le modèle de Temkin.

Les différentes paramètres de chaque modèle sont regroupés dans le tableau suivante :

Tableau V.3 : Comparaison des différents modèles d'isotherme d'adsorption et détermination des paramètres de chaque équation, correspondant à l'adsorption du CV.

Modèles	Paramètres		
<i>Langmuir</i>	q_{\max} (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2
	-6,1690	-0,1903	0,4952
<i>Freundlich</i>	n	K_F	R^2
	0,4049	0,6923	0,8588
<i>Tamkin</i>	B_T	K_T	R^2
	28,158	0,5409	0,9747

Après la modélisation des isothermes, et à partir des paramètres et des coefficients de corrélation R^2 des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, montre que l'équilibre d'adsorption du CV sur la silice naturelle est suivi par l'isotherme de Temkin $R^2 = 0.9747$ est mieux que Freundlich et Langmuir respectivement.

Nous remarquons que la valeur de $1/n$ de modèle de Freundlich est supérieure de 1 ($1/n > 2.4693$) montrant que l'adsorption physique est défavorable [55].

La valeur des quantités adsorbées ($q_{\max} = -6,1690$) calculées par le modèle de Langmuir est très différente de celle déterminée expérimentalement ($q_{\text{exp}} = 25,4664$). Par conséquent, l'adsorption du CV par la silice naturelle n'obéit pas au modèle de Langmuir.

V.5 Étude cinétique de l'adsorption

L'analyse des données d'adsorption dans cette étude a permis d'étudier le mécanisme d'adsorption en utilisant différents modèles cinétiques, à savoir le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire. Ces modèles cinétiques sont utilisés pour comprendre la cinétique d'adsorption et déterminer le type de mécanisme impliqué dans le processus d'adsorption.

La modélisation de la cinétique d'adsorption du CV sur la silice naturelle en utilisant l'équation de Lagergren et du pseudo second ordre pour différentes concentrations initiales en colorant sont présentées sur les Figures V.13 et V.14 respectivement.

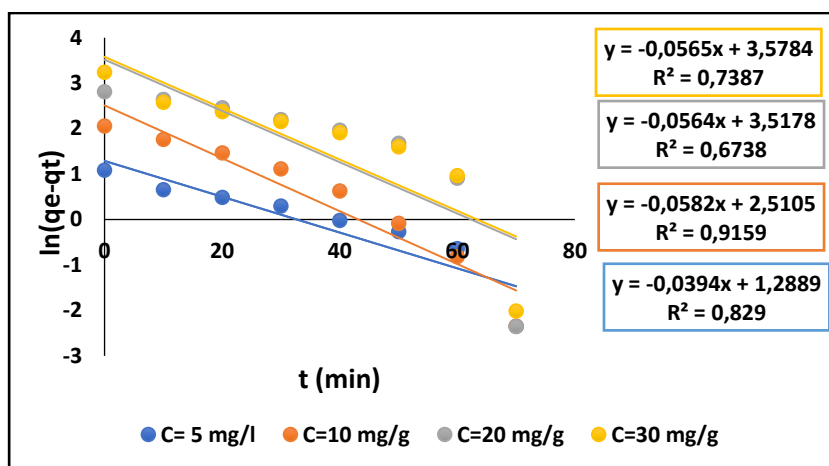


Figure V.13 : Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre.

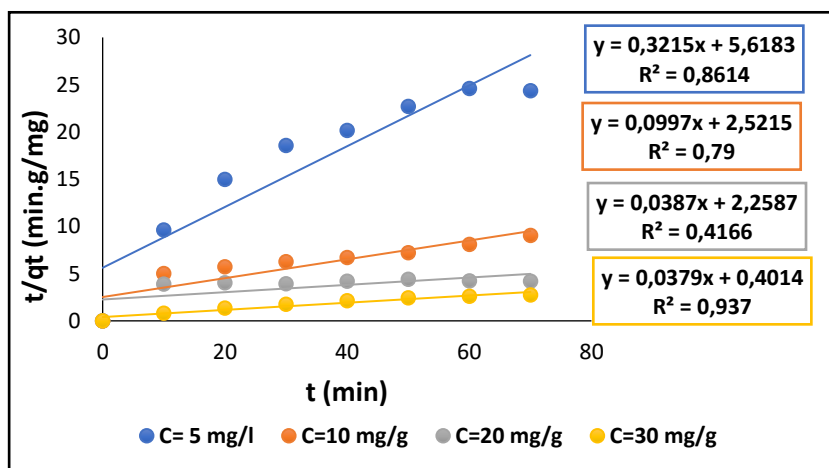


Figure V.14 : Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo deuxième ordre.

Les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier et pseudo second ordre.

Concentration Initiale (mg/l)	q _{e exp} (mg/g)	Modèle pseudo 1 ^{er} ordre			Modèle pseudo 2 ^{ème} ordre		
		K ₁ (min ⁻¹)	q _{e cal} (mg/g)	R ²	K ₂ (g/mg.min)	q _{e cal} (mg/g)	R ²
5	2,8807	0,0394	3,6288	0,829	0,0198	2,9985	0,8614
10	7,744	0,0582	12,3111	0,9159	0,0039	10,0301	0,79
20	16,5943	0,0564	33,7102	0,6738	0,0007	25,8398	0,4166
30	25,4664	0,0565	35,8162	0,7387	0,0036	26,3852	0,937

Selon les résultats obtenus dans le tableau V.4, on observe que les valeurs des coefficients de corrélation pour les deux modèles (ppo et pso) sont proches et inférieures à **0,937**. De plus, les valeurs de la capacité d'adsorption calculées ($q_{e,cal}$) sont proches de celles déterminées expérimentalement ($q_{e,exp}$) pour le modèle pso. En revanche, pour le modèle ppo, les quantités adsorbées expérimentales ($q_{e,exp}$) et calculées ($q_{e,cal}$) ne sont pas proches, ce qui indique que le modèle pso est plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption.

Le tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ est illustré par la figure V.15 décrivant le modèle de diffusion interne ou intraparticulaire.

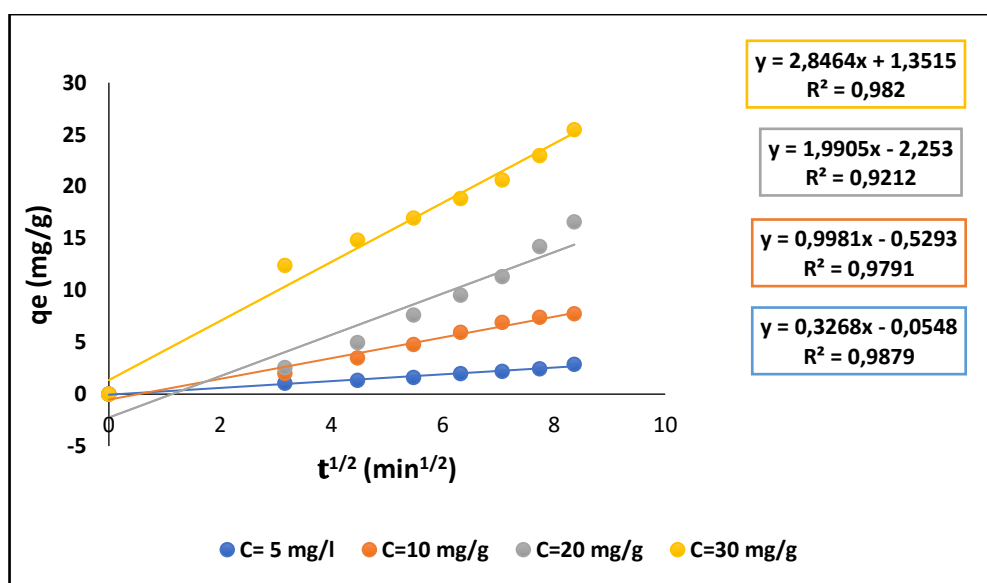


Figure V.15 : Cinétique de diffusion intraparticulaire.

Les paramètres obtenus pour le modèle de diffusion interne sont regroupés dans le tableau V.5.

Tableau V.5 : Paramètres du Modèle de la diffusion intraparticulaire.

Concentration Initiale (mg/l)	Modèle de la diffusion intraparticulaire		
	K_{id}	C_i	R^2
5	0,3268	-0,0548	0,9879
10	0,9981	-0,5293	0,9791
20	1,9905	-2,253	0,9212
30	2,8464	1,3515	0,982

Selon les résultats obtenus dans le tableau V.5, nous constatons que les valeurs de coefficient de corrélation sont très acceptables ($> 0,92$) et aussi les valeurs de la constante de vitesse augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

En ce qui concerne la figure V.15 nous observons que les deux droites qui représentent les concentrations 20 et 30 mg/l respectivement. Ils ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire existe, mais elle n'est pas l'étape dominante dans le processus.

V.6 Les paramètres thermodynamiques

La variation de la quantité adsorbée en fonction de la température a permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de l'adsorption. Les grandeurs ΔH° et ΔS° sont obtenues à partir du tracé de $\ln(k_d)$ en fonction de $1/T$, selon l'équation (IV.11). La grandeur ΔG° est déduite à partir de l'équation (IV.9) ou de l'équation (IV.10).

A partir du graphe $\ln K_d = f(1/T)$, on obtient une droite de pente ($-\Delta H^\circ/R$) et d'ordonnée à l'origine ($\Delta S^\circ/R$).

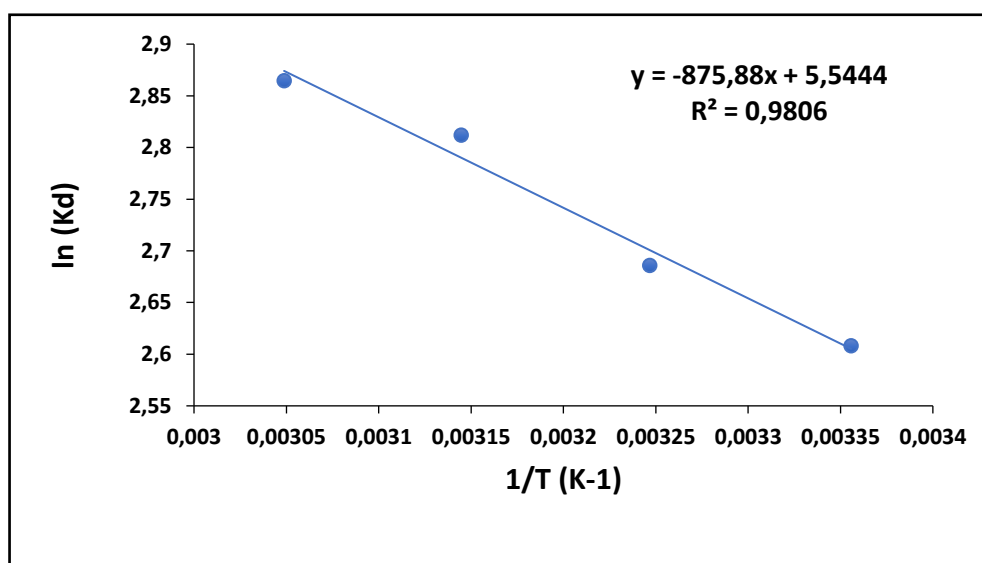


Figure V.16 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

(PH = 2 ; C = 30 mg/l ; m = 0,2 g ; ω = 250 trs/min ; t_e = 70 min).

L'ensemble des paramètres thermodynamiques calculés est regroupé dans le tableau suivant :

Tableau V.6 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption du CV sur silice naturel.

T(K)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/K.mol)	ΔG° (KJ/mol)	R ²
298	7,28206632	46,0961416	-6,46156979	0,9806
308			-6,87756707	
318			-7,43395114	
328			-7,81119309	

Les résultats montrent que la nature endothermique du processus est confirmée par la valeur positive de ΔH° , cette dernière est inférieure à 40 kJ/mol, ce qui implique que l'adsorption est physique. La valeur positive de ΔS° signifie l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que l'adsorption du CV sur la silice est spontanée.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude est d'évaluer la capacité d'adsorption de la silice naturelle pour éliminer le colorant organique cationique cristal violet. Le procédé d'adsorption a été choisi en raison de sa large utilisation et de sa facilité d'application pour l'élimination des colorants.

Dans la première étape, nous avons préparé le matériau naturel en suivant plusieurs étapes (lavage, séchage, broyage et tamisage). L'objectif était d'effectuer certaines caractérisations telles que la fluorescence X (FRX), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que d'autres caractérisations physico-chimiques.

La deuxième étape consiste à étudier l'influence de plusieurs paramètres sur l'adsorption, ainsi que d'autres aspects tels que l'isotherme, la cinétique et les propriétés thermodynamiques de l'adsorption.

L'ensemble des résultats obtenus nous a conduit aux conclusions suivantes :

- ❖ L'étude de la caractérisation effectuée sur la silice naturelle par différentes méthodes d'analyses a montré que :
 - ✓ Les résultats de L'analyse de la composition chimique de la silice naturelle par FRX indiquent que la silice est principalement composée d'oxydes de silice (SiO_2) avec une proportion élevée de 93,32%.
 - ✓ Le spectre DRX de notre échantillon (Fig. V.1) présente des pics qui indique la silice naturelle est cristalline.
 - ✓ L'observation microscopique au MEB a montrée que La silice naturelle contient des morphologies de particules irrégulières et sa surface est poreuse
 - ✓ la silice naturelle a un pH neutre, une porosité importante, de taux d'humidité faible et d'une conductivité relativement faible.
- ❖ Il ressort des résultats des tests d'adsorption que :
 - ✓ L'équilibre d'adsorption est atteint plus rapidement à **70 min**.
 - ✓ L'étude de l'effet du pH montre que l'adsorption se produit efficacement dans le milieu acide **pH = 2**.
 - ✓ La concentration initiale de CV a une influence importante sur la capacité d'adsorption. Cette dernière augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.
 - ✓ La masse optimale de l'adsorbant pour une meilleure adsorption est de **0,2 g**.

- ✓ Une augmentation de la température entraîne une légère augmentation de la capacité d'adsorption du CV, ce qui indique que la réaction est endothermique.
- ✓ La relation entre la vitesse d'agitation et la capacité d'adsorption est inversement proportionnelle.
- ✓ L'application des modèles d'adsorption Langmuir, Freundlich et Temkin montre que ce dernier est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption étudié.
- ✓ Les résultats obtenus à partir des modèles cinétiques prouvent que la cinétique d'adsorption suit parfaitement le modèle de **pso**. Avec la présence du modèle de diffusion intraparticulaire.
- ✓ L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption du CV sur la silice naturelle, est endothermique, de nature physique et spontanée. Avec l'augmentation du désordre moléculaire à l'interface solide-liquide.

Enfin, à travers les résultats précédents qui montrent la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination de divers paramètres, nous concluons que la silice naturelle est efficace pour éliminer le colorant cristal violet.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. Khaoulani, Traitement d'eaux usées par adsorption sur des polymères de cyclodextrine et développement de capteurs chimiques à base de membranes de verres de chalcogénures destinées à la détection des ions Hg^{2+} . Thèse doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale. 2015. France.
- [2] V. K. Gupta, Suhas, Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review. *Journal of Environmental Management*. 2009, 90, 2313-2342.
- [3] F. A. Batzias, D.K. Sidoras, Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 1208-1217
- [4] A. Hamdoud, A. Salhi, Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant. Mémoire de mastert. Université Kasdi-Merbah Ouargla, 2020. Algeria.
- [5] W. Lemlikchi, Élimination De La Pollution Des Eaux Industrielles Par Différents Procèdes D'oxydation Et De Co-Precipitation. Thèse doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2012. Algeria.
- [6] S. Rangabhashiyam, N. Anu, & N. Selvaraju, Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013, 1(4), 629-641.
- [7] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan, Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid phase equilibria*, 2012 ,317, 9-14.
- [8] S. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de master, Université Ferhat Abbas Setif-1, 2014. Algeria.
- [9] A. Welham. The theory of dyeing (and the secret of life). *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 2000, 116(5), 140-143.
- [10] E. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse doctorat, Université de Marne-La Vallée, 2004. France.
- [11] S. Aliouche, Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO_2/UV et ZnO/UV). Cas de la transformation photocatalytique du Jaune d'alizarine sur un support transformé: $ZnO-Bi_2O_3/UV$. Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri Constantine, 2017. Algeria.
- [12] R. Fghire, H. EL Bouhali, M. Esshaimi, A. Khouhaddou. « Caractérisation d'un colorant naturel LP GAMU : Model TEUI ». Mémoire de magister, université de Cadi Ayyad Marrakech, 2006. Maroc.

- [13] A. Benaissa, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif .Thèse doctorat. Université Mentouri Constantine, 2011. Algeria.
- [14] A. Hadj, Synthèses d'argiles anioniques ($MgFeCO_3$) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles . Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie USTO « Mohamed Boudiaf » , 2015. Algeria.
- [15] N. Bouanimba, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO_2 . Thèse de doctorat, Université constantine 1, 2014. Algeria.
- [16] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, ».Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar, 2008. France et Tunisia.
- [17] E. R. Nestmann, G. R. Douglas, T. I. Matula, C. E. Grant, & D. J. Kowbel, Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in Salmonella and DNA damage in Chinese hamster ovary cells. Cancer research, 1979 ,39(11), 4412-4417.
- [18] R. Becader. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un matériau naturel et par dégradation photocatalytique. Thèse Université Ibn zohr Agadir, 2006. Maroc.
- [19] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté. Thèse de doctorat, Université Ibn zohr Agadir, 2008. Maroc.
- [20] Y. Bentaher, Caractérisation Physico-Chimique Des Argiles Marocaines : Application À L'adsorption De L'arsenic Et Des Colorants Cationiques En Solution Aqueuse. Thèse doctorat, Université Abdelmalek Essaâdi Tétouan, 2016. Maroc.
- [21] C. Laoubi, La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO_2 /Ultraviolet), mémoire master, Université larbi ben m'hidi oum el bouaghi, 2017. Algeria.
- [22] B. Meroufel, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes. Thèse doctorat, Université de Lorraine, 2015. France.
- [23] E. Errais, Réactivité de surfaces d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse doctorat, Université de Strasbourg, 2011. France.
- [24] I. Khir, R. Zebar, Elimination des micropolluants organiques par l'adsorption sur les argiles. Mémoire de master académique. Université mohamed boudiaf m'sila, 2021. Algeria.
- [25] A. Agoudjil, S. Agoudjil, & A. Bendada, Adsorption d'un colorant bleu de methylene en solution aqueuse sur un bioadsorbant issu de dechets agricoles ecorce d'orange. Mimmoire de master, Université l'arbi ben m'hidi oum el bouaghi, 2020. Algeria.
- [26] D.M. Young, D. Maridassoug, Cinétique des réactions hétérogènes, Ed Masson, 1982.

- [27] K. E. Noll, V. Gouranis, W. S. Hou. "Adsorption Technology for Air and water Pollution Control" Lewis Publishers Ed., INC, USA, 1992, 21-22.
- [28] A. Manceau, M. A. Marcus, & N. Tamura. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 2002, 49(1), 341-428.
- [29] D. R. Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA). These doctorat. Université des sciences et technologies de lille 1 et Université abdelhamid ibn badis de mostaganem, 2011. France et Algeria.
- [30] A. Adak, M. Bandyopadhyay, & A. Pal. Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina. *Separation and purification technology*, 2005, 44(2), 139-144.
- [31] M. A. Ahmad, N. A. A. Puad, O. S Bello. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. *Water Resour. Ind*, 2014, 6, 18-35.
- [32] S. Aga, Elimination des systèmes complexe polluants par un procédé physique en batch. Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas setif 1, 2022. Algeria.
- [33] S. J. Gregg, Kenneth S.W. Sing - Adsorption, surface area, and porosity-Academic Press, 1982.
- [34] J. Lynch, Analyse physico-chimique des catalyseur industriels : manuel pratique de caractérisation. Edition Technip, 2001. P 6.
- [35] V. Bernardet, Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 2005. France.
- [36] J.W. McBain, *Z. Phys Chem*, **1909**, 38, 471.
- [37] N. Berkane, développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2019. Algeria.
- [38] <https://souslemicroscope.com/adsorption/>.
- [39] C. M Creangă, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). thèse doctorat, L'institut National Polytechnique De Toulouse, 2007. France.
- [40] M. El Azzouzi, Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, 1999. Morocco.
- [41] F. Belkacemi, ATayebi, Étude, caractérisation et application des monocouches auto-assemblées pour la détection des traces des métaux. Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de master académique, Université Mohamed Boudiaf - m'sila, 2020. Algeria.
- [42] L. Deliere, Adsorption et séparation des gaz rares sur des adsorbants dopés à l'argent. Thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2006. France.

- [43] M^{me} Z. Berbara, M^{me} N. Karali, Élimination du Chrome (Vi) par adsorption sur la coque d'arachide(CACAOUETTES) traité, Mémoire de fin d'étude pour l'obtention de diplôme de master, Université M'Hamed Bougara –Boumerdes, 2018. Algeria.
- [44] A. W. Adamson, A. P. Gast, physical chemistry of surfaces. 6th Edition Copyright, 1997. 599 – 600.
- [45] T. Masmoudi, Incidence de la minéralisation sur l'élimination du mercure par deux procédés physico-chimiques. Application à deux effluents résiduaire. Thèse doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2018. Algeria.
- [46] B. Belhamdi, Mécanisme d'adsorption des acides aminés sur charbon actif – régénération in situ du charbon actif par voie chimique. Thèse doctorat, université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene _ USTHB, 2018. Algeria.
- [47] N. J. Krou, Étude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2010. France.
- [48] D. Louragini, Élimination du cuivre en solution par la sciure de bois. Mémoire présenté à l'école de technologie supérieure, 2016. Canada.
- [49] N. Bougdah, Étude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Université 20 Août 55, Skikda, 2007. Algeria.
- [50] F. Valancia, Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. Thèse doctorat, Université Laval, 2008.
- [51] M. A. Slasli Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse doctorat, université de Namur, 2002.
- [52] R. Baara, A. Mechri, Étude d'adsorption de la Fuchsine sur la biomasse Pleurotes mutilus calcinée. Mémoire master, École Nationale Polytechnique, 2020. Algeria.
- [53] K. Kabra, R. Chaudhary, R. L. Sawhney, Effect of pH on solar photocatalytic reduction and deposition of Cu (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II): Speciation modeling and reaction kinetics. J. Hazard materiels, 2007, 149 (3), 680-685. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.028>.
- [54] M. Aden, Adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) sur des particules de silice fonctionnalisées déposées sur des biopolymères naturels pour le traitement des eaux usées. Thèse Doctorat, Université Bourgogne Franche-Comté, 2020.
- [55] K. S. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure and applied chemistry, 1985, 57(4), 603-619.
- [56] D. Frah, Adsorption d'un polluant pharmaceutique (Spiramycine) sur charbon actif. Mémoire de master, Ecole Nationale Polytechnique, 2022. Algeria.

- [57] W. Bencheikh Talhi, étude des propriétés D'adsorption Des Précurseurs Locaux Activés et non Activés. Thèse doctorat, université des sciences et technologie Houari Boumediene, 2018. Algeria.
- [58] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American chemical society. 1918, 40 (9), 1361-1403.
- [59] M. I. Temkin, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. Acta physiochim. URSS, 1940, 12, 327-356.
- [60] G. P. Atheba, Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. Thèse doctorat, université Paul Verlaine, Metz, 2009. France.
- [61] B. K. Dutta, Principles of mass transfer and separation processes. PHI Learning Pvt. Ltd. 2007. P 622.
- [62] Y. Chergui, Séquestration De Polluants Organiques Et Minéraux Par Des Bio-Adsorbants Modifiés: Effet Du Traitement Chimique. Thèse doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2020. Algeria.
- [63] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, & E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases. Journal of the American Chemical society. 1940. 62(7), 1723-1732.
- [64] G. Limousin, J. P, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, & M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied geochemistry, 2007. 22(2), 249-275.
- [65] C. H. Gilles, D. Smith, & A. Huiston, general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of colloid and interface science. 1940. 47(3), 755-765.
- [66] V. Mouton-Chazel, Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation. Thèse doctorat, Université Montpellier II, 1994. France.
- [67] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar. 1898. 24, 1-39.
- [68] H. Zeghache, Étude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux «charbon actif».Thèse doctorat, Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi, 2019. Algeria.
- [69] T. F de Oliveira Penalver, Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse Doctorat, Université D'orleans, 2011.
- [70] Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process biochemistry. 1999. 34, 451-465.
- [71] I. S. McLintock, The Elovich equation in chemisorption kinetics, Nature. 1967. 216, 1204-1205.

- [72] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*. 1963. 89, 31-60.
- [73] L. Deng, Z. Shi, Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution, *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. 637, 188-196.
- [74] N. Etlili, Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. France.
- [75] A. Khoualdi, A. Medjani, Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile. Mémoire De Master, Université Larbi Ben M'hindi Oum El Bouaghi, 2017. Algeria.
- [76] F. Nadjemi, A. Harma, A. Iddou, Comparaison des capacités d'adsorption des divers matériaux Mémoire de Master en Génie chimique. Mémoire de master, Université d'Adrar Ahmed Draya, 2020. Algeria.
- [77] P. Llewellyn, J. Rouquerol, L. Luciani, R. Denoyel, & F. Rouquerol. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Ed. Techniques Ingénieur. 2003, 2(1050), 1050-1.
- [78] T. Maibeche, A.N. Bezzi, A. Hammar, Adsorption de colorants et de métaux lourds par des bioadsorbants : Etude bibliographique. Mémoire de Master, Université Tasdawit n'Bgayet Béjaia, 2020. Algeria.
- [79] M. Wael Aboussaoud, Etude du rôle d'adsorbants aluminosilicates dans un procédé d'ozonation d'eaux usées pétrochimique, Thèse de doctorat de l'institut national Polytechnique de Toulouse, 2014. France.
- [80] D. Chebli, traitement des eaux usées industrielles/dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique . Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, 2012. Algeria.
- [81] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak. «Adsorption of phenol by Activated carbons», a critical review. *Chemosphere*. 2005, 58, 1049-1070.
- [82] T.N. Phan, M. Bacquet, M. Morcellet, The removal of organic pollutants from Water using new silica supported beta-cyclodextrin and their sorption capacities towards organic compounds», *Journal of Inclusion Phenomena. Macrocyclic Chemical*. 2000, 38, 345-359.
- [83] N. Abdeslem, K. Tadjine, Etude de la capacité d'adsorption d'un matériau naturel vis avis de certains polluants organiques, Mémoire de Master. Université Yahia Fares De Medea, 2018. Algeria.
- [84] R. Noël, Etude et développement de substrats microporeux pour l'adsorption du radon et son application en physique du neutrino. Thèse de doctorat, Université D'Aix-Marseille, 2015. France.

- [85] A. O, Sanches, Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux à la séparation de gaz modélisation, caractérisation et méthodologie de sélection. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2019. France.
- [86] F. Latrech, M. Ali Moussa, Elimination Par Adsorption D'un Polluant Organique Sur Différentes Matrices. Mémoire de Master, Université Yahia Fares De Medea, 2021. Algeria.
- [87] S. Kesraoui-ouki, C. R. Cheeseman, & R. Perry, Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 1994 ,59(2), 121-126.
- [88] M. Khatamian, M. Irani, Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolite using kaolin and investigation of kaolin content, crystallization time and temperature changes on the size and crystallinity of products. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2009, 6, 187-194.
- [89] Y. Lalili, K. Roula, Synthèse et caractérisation de la zéolite A de type LTA. Mémoire de master, Université Mohamed Seddik Benyahia Jijel, 2022. Algeria.
- [90] S. FAFA, S. Dehmen, Etude de l'adsorption du Crystal violet par le feldspath d'ain Barbar (Annaba). , Université Mohamed Seddik Benyahia Jijel, 2021. Algeria.
- [91] S. Babel, T.A. Kurniawan. « Low-cost adsorbents for heavy métal up take from contaminated water », a review. *Journal of Hazardous Materials*. 2003, 97 (1-3), 219-243.
- [92] <https://www.geldesilice.com/>
- [93] A. Boucif, Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuronet Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, Mémoire de magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, 2009. Algeria.
- [94] G. M, Gadd, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 2009, 84(1), 13-28.
- [95] G. Crini, P. M. Badot. (Eds.), Sorption processes and pollution: conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters. Presses Univ. Franche-Comté. 2010. France.
- [96] G. Crini, E. Lichtfouse, L. D. Wilson, & N. Morin-Crini. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17 (1), 195-213.
- [97] S. J. T. Pollard, G. D. Fowler, C. J. Sollars, Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *Science of the total environment*, 1992, 116 (1-2), 31-52.

- [98] S. Messeaouda, Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Thèse de doctorat, Université de Mustapha Stambouli, Mascara, 2015. Algeria.
- [99] Z. Ghaddab, C. E. Ghaddab, Étude de l'adsorption d'un polluant sur la surface d'un adsorbant préparé à partir de la sciure de bois. Mémoire De Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2021. Algeria.
- [100] F. Boumediene, Traitement des effluents industriels par adsorption sur différentes matrices solides (biomasse). Thèse doctora, Université Hassiba Benbouali de Chlef, 2022. Algeria.
- [101] D. Boschel, M. Janich, & H. Roggendorf, Size distribution of colloidal silica in sodium silicate solutions investigated by dynamic light scattering and viscosity measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 267(2), 360-368.
- [102] Le, Huu. Nghia, Synthèse et caractérisation de silices poreuses pour une fonctionnalisation par polymérisation plasma. Thèse doctorat, Université De Haute Alsace Et Université De Strasbourg, 2020. France.
- [103] A. Said, H. Nouali, L. Limousy, P. Dutournité, L. Josien, J. Toufaily, T. Hamieh, T. J. Daou. Synthesis of mono-and bi-layer zeolite films on alumina substrates. *Comptes Rendus Chimie*. 2016, 19(4), 486-495. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.09.018>.
- [104] Li. Y, & J, Yu, New stories of zeolite structures: their descriptions, determinations, predictions, and evaluations. *Chemical Reviews*, 2014, 114(14), 7268-7316. <https://doi.org/10.1021/cr500010r>.
- [105] C. Martinez, A. Corma, Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, 255 (13-14), 1558-1580. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.03.014>.
- [106] Silicon dioxide | 7631-86-9 (chemicalbook.com).
- [107] Silicon dioxide | 7631-86-9 (chemicalbook.com).
- [108] Physical and Mechanical Properties of Silicon (SiO₂) by Insaco (azooptics.com).
- [109] E. G. Degremont, Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique: Application au traitement des eaux: Etude préliminaire. Thèse doctorat, Université Des Sciences Et Technologies De Lille, 1996. France.
- [110] <https://slideplayer.fr/slide/1293931/>.
- [111] <https://socratic.org/questions/553cddf0581e2a30db7efd75>.
- [112] N. Gougam, Les différents adsorbants utilisés dans la décoloration des effluents liquides. Mémoire de Master, Ecole Nationale Polytechnique Laboratoire de La Valorisation des Energies Fossiles, 2016. ALGERIA.

- [113] D. Samake, Traitement des eaux usées de tanneries à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse doctorat, Université Joseph Fourier De Grenoble 1 et De L'université De Bamako, 2008. France et Mali.
- [114] M. Benhamida, C. Belkacem, Mesure des performances des charbons actifs à base de résidus agricoles visant à l'élimination des polluants en solutions aqueuses. Mémoire de master, Université Mohamed Kheider de Biskra, 2022. Algeria.
- [115] S. AGA, Elimination des systèmes complexes de polluants par un procédé physique en batch. Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas - Setif1, 2022. Algeria.
- [116] F. Bensalah, W. Bensalah, Contribution à la valorisation des noyaux des dattes pour la décoloration des eaux. Mémoire de master, Université D'adrar, 2016. Algeria.
- [117] D. Azouzi, R. Kifadji, Adsorption du cristal violet sur un adsorbant naturel et modifié par un oxyde binaire de Fe-Ca. Mémoire de master, Université De 20 Aout 1955 Skikda, 2022. Algeria.
- [118] M. Belghoul, H. Berrahmoune, Etude et caractérisation d'un biosorbant pour l'élimination d'un polluant organique. Mémoire de master, Université Abdel Hamid Ibn Badis – Mostaganem, 2022. Algeria.
- [119] Y. Onal, C. Akmil-Bas, C. Sarici-Ozdemir, Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. Journal of Hazardous Materials. 2007, 146, 194–203.
- [120] N. Amsseli, R. Meziani, Elimination d'un Colorant (Rouge Azucryl) Par Adsorption Sur Le Marc De Café. Mémoire de master, Université A. Mira de Bejaïa. 2018. Algeria.