

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté de Technologie

Département de chimie industrielle



MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : TECHNOLOGIE DES MATÉRIAUX

Thème

*Adsorption des colorants textiles sur charbon actif et zéolithe
ZSM-5 :
Cas du Bleu cibacette, du Brun solophenyle et du Rouge cilylon*

Réalisé par :

M^{elle}. CHERFOUF saliha

Encadré par :

Dr. BENMAAMAR Zoubir

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents

À mes frères et sœurs

À tous ce qui me sont chers



Je remerciée d'abord notre dieu le tout puissant de m'avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail

Ce travail à été réalisé au laboratoire 306 au niveau de
Département de chimie industrielle de l'Université de SAAD
DAHLAB à BILDA

Mes reconnaissances s'adresse à Mr BENMAAMAR mon promoteur de m'avoir suggéré ce travail et d'avoir suivi son élaboration; je tiens à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements

Mon vif remerciement est adressé aux membres du jury qui m'ont honoré en acceptant de juger ce modeste travail.

Je remercier RACHIDA et tout mes collègues qui m'ont aidé de près au loin à la réalisation de ce mémoire.

Merci à ma famille qui m'a soutenu tout au long de cette période et merci à tous ceux que j'ai malheureusement oubliés.

A tous les techniciens et les administrateurs de l'institut de chimie industrielle.

RESUME

L'objectif de cette étude est l'adsorption de trois colorants dispersés sur le charbon actif et la zéolithe ZSM-5.

L'étude comparative de l'adsorption entre une zéolithe ZSM-5 et le charbon actif commerciale montre des résultats satisfaisante avec des taux d'adsorption importantes; pour une concentration initial du colorants $C_0 = 10$ mg/l les taux d'adsorption de la zéolithe ZSM-5 et le charbon actif sont respectivement égale a 82,5 % et 98,1 %. L'étude des déférents résultats d'adsorption a montré que l'adsorption dépend fortement de la structure d'adsorbant et de l'affinité adsorbant-adsorbat.

Les isothermes d'équilibre ont été déterminées selon les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Mots clés : Zéolithe ZSM-5, colorant, charbon actif, adsorption.

SUMMARY

The objective of this study is the adsorption of three dyes dispersed on the activated carbon and zeolite ZSM-5.

The comparative study of adsorption enters a zeolite ZSM-5 and the activated carbon commercial satisfactory watch of the results with important rates of adsorption; for a concentration initial of the dyes $C_0 = 10$ mg/l the rates of adsorption of zeolite ZSM-5 and the activated carbon are respectively equal has 82,5% and 98,1%, the study of deferent the results of adsorption have to show that adsorption strongly depends with the structure of adsorbent and affinity adsorbent-adsorbate.

The isotherms of balance were given according to the models of Langmuir and Freundlich.

Key words: Zeolite ZSM-5, dye, activated carbon, adsorption.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو امتصاص ثلاثة أصبغة اصطناعية على فحم منشط والزيوليت (ZSM-5) الدراسة المقارنة بين الفحم المنشط و الزيوليت (ZSM-5) بحيث تظهر نتائج مرضية مع معدلات كبيرة من امتصاص , لتركيز الأولي للصبغة $C_0 = 10$ ملغ/ لتر مع معدل امتصاص الفحم و الزيوليت بـ 98% و 82% على التوالي .

دراسة نتائج الامتصاص يبين أنه يعتمد بشكل كبير على بنية الممتص و الانجذاب بين الماص و الممتص

حددت نماذج التوازن حسب نموذجي Langmuir و Freundlich

الكلمات الرئيسية : الزيوليت , صبغ, امتصاص, الفحم المنشط.

Sommaire

Introduction
Générale

Chapitre I
Matériaux
adsorbants

Chapitre II
Adsorption

Chapitre III

Colorants

textiles

Chapitre IV

*Matériels et
méthodes
expérimentales*

Chapitre V

Résultats

Et

Discussions

Conclusion Générale

Annexes

Liste des symboles et abréviation

BC : Bleu cibacette

BS : Brun solophenyle

RC : Rouge citylon

CA : Charbon actif

R^2 : Coefficient de corrélation

Min : Minute

Mg : Milligramme

ml : Millilitre

pH : Potentiel Hydrogène

% : Pourcentage

λ : Longueur d'onde

PZC : point de charge nulle

Abs : Absorbance

IR : infrarouge

Liste de figure

Figure. I.1 le charbon actif en poudre.....	2
Figure I.2 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif.....	4
Figure I.3 Représentation schématique de la surface interne est externe du charbon actif ...	6
Figure.I.4. Localisation des sites géométriques de la zéolithe ZSM5	9
Figure. I.5 Mécanismes de sélectivité de forme.....	10
Figure I.6 Domaines d'application des zéolithes.....	11
Figure II-3 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	12
Figure II.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	17
Figure III.1 structure moléculaire d'un colorant anthraquinoniques.....	21
Figure III.2 structure moléculaire d'un colorant indigoïde.....	22
Figure III.3 structure moléculaire d'un colorant xanthène.....	22
Figure III.4 structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.....	23
Figure III.5 structure moléculaire d'un colorant nitrés et nitrosés.....	23
Figure III.6 structure moléculaire d'un colorant de cuve.....	24
Figure III.7 structure moléculaire d'un colorant direct.....	25
Figure III.8 structure moléculaire d'un colorant mordant.....	25
Figure III.9 Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques dans un cours d'eau.....	28
Figure.IV.1 : Photo du pH mètre de mesure.....	36
Figure V.1 : Résultats de l'acidité totale obtenus sur les deux matériaux adsorbants	41
Figure V.2 Détermination du PZC des adsorbants par titrage de masse.....	42
FigureV.5. Courbe d'étalonnage de bleu cibacette.....	44

FigureV.6. Courbe d'étalonnage de brun solophényle.....	44
FigureV.7. Courbe d'étalonnage de rouge citylon.....	45
Figure V.8 : Cinétique d'adsorption du brun solophényle, du rouge citylon, et du bleu cibacette sur la zéolithe ZSM-5	45
Figure V.9 : Cinétique d'adsorption du brun solophényle, du rouge citylon, et du bleu cibacette sur le charbon actif	46
Figure V.10 : Application du modèle de pseudo premier ordre de la (A) : bleu cibacette et la (B) : brun solophényle et la (C) : rouge citylon pour la zéolithe ZSM-5.....	49
Figure V.11: Application du modèle de pseudo premier ordre de la (A) : bleu cibacette et la (B) : brun solophényle et la (C) : rouge citylon pour le charbon actif.....	50
Figure V.12 : Application du modèle de pseudo-deuxième ordre de la (A) : bleu cibacette et la (B) : brun solophényle et la (C) : rouge citylon pour la zéolithe ZSM-5.....	52
Figure V.13 : Application du modèle de pseudo-deuxième ordre de la (A) : bleu cibacette et la (B) : brun solophényle et la (C) : rouge citylon pour le charbon actif.....	53
FigureV.14. Isotherme d'adsorption des trois colorants sur la zéolithe ZSM-5.....	55
FigureV.15. Isotherme d'adsorption des trois colorants sur le charbon actif	55
Figure V.16 : Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par le modèle de Langmuir sur la zéolithe ZSM-5	57
Figure V.17 : (A, B, C) : Linéarisation par le modèle de Langmuir d'adsorption du charbon actif	58
Figure V.18 : (A, B, C) : Linéarisation par le modèle de Freundlich d'adsorption	60
Figure V.19 : (A, B, C) : Linéarisation par le modèle de Freundlich d'adsorption du charbon actif.....	61
Figure V.20. Effet du pH de la solution sur la capacité de rétention de la ZSM-5	62
Figure V.21. Effet du pH de la solution sur la capacité de rétention du charbon actif ...	63

Liste de tableau

Tableau II.1 Applications de certains adsorbants	18
Tableau III-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	21
Tableau IV-4 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile	29
Tableau IV-2: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.....	39
Tableau V.2 : Temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre de l'adsorption pour les deux matériaux.....	
Tableau V.2 : constantes des cinétiques d'adsorption des trois adsorbats pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.....	54
Tableau V.3 : les constantes de Langmuir et les coefficients de corrélations des différents colorants pour le charbon actif et la ZSM-5 sont donné dans le tableau.....	59
Tableau V.4 : les constantes de Freundlich des différents colorants pour le charbon actif et le ZSM-5.....	62

Table de matière

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I

I Les matériaux adsorbants.....	2
I.1 Charbon actif	2
I.1.1 Préparation du charbon actif	2
I.1.1.1 La carbonisation (ou la pyrolyse)	3
I.1.1.2 L'activation.....	3
I.1.2 Structure chimique de la surface du charbon actif.....	4
I.1.2.1 Microstructures du charbon actif.....	4
I.1.2.2 Les fonctions de surfaces.....	4
I.1.3 Propriétés	5
I.1.3.1 Le volume poreux et la taille des pores	5
I.1.3.2 La surface spécifique	5
I.1.4 Les différentes formes du charbon actif.....	6
I.1.5 Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption	7
I.2 Les Zéolithes.....	7
I.2.1 Propriétés des zéolithes.....	9
I.2.1.1 L'échange ionique	9
I.2.1.2 L'activité catalytique	10
I.2.1.3 Porosité et sélectivité de forme.....	10
I.2.1.4 L'adsorption.....	11
I.2.2 Application des zéolithes	11

Chapitre II

II .1. Introduction	12
II.2 .Définition.....	12
II.3.Description du mécanisme d'adsorption	12

II.4. Cinétique de l'adsorption.....	13
II.4.1 Les modèles cinétiques d'adsorption.....	13
II.5. Isotherme d'adsorption.....	14
II.5.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption.....	14
II.5.2. Modèles mathématiques.....	15
II.5.2.1. modèle de LANGMUIR.....	15
II.5.2.2. modèle de FREUNDLICH.....	15
II.5.3 Classification des isothermes d'adsorption.....	16
II.8. Facteurs influençant l'équilibre l'adsorption.....	18
II.7. Applications industrielle de l'adsorption.....	19

Chapitre III

III.1. Généralités.....	20
III.2. classification des colorants textile	21
III.2.1. classification chimique.....	21
III.2.2. classification tinctoriale	23
III.3. problèmes environnementaux issus de l'industrie textile	26
III.4. LE DANGER DES REJETS TEXTILES.....	26
II.4.1. Les dangers évidents.....	26
II.4.2. Les dangers à long terme.....	27
III.5. Procédés de traitements des colorants	30
III.5.1. Méthodes physiques de traitement.....	30
III.5.2. Méthodes physico- chimiques de traitement des textiles.....	30
III.5.3. Méthodes chimiques de traitement des textiles.....	31
III.5.4. Méthode biologiques	31
III.5.4.1. Traitements aérobies	32
III.5.4.2. Traitements anaérobies	32

Chapitre IV

IV.1 PRODUITS ET APPAREILLAGE.....	34
IV.1.1 Produits chimiques.....	34
IV.2.2 Appareillage.....	34
IV.2.Modification de charbon actif	34
IV.2.1.Lavage	35
IV.3 Techniques de caractérisation.....	35
IV.3.1 Titrage de Boehm.....	35
IV.3.1.1 Définition et concept	35
IV.3.1.2 Mise en œuvre.....	35
IV.3.2 Les titrages de masse.....	36
IV.3.2.1 Principe.....	36
IV.3.2.2 Mise en œuvre.....	36
IV.4. Application à l'adsorption.....	37
IV.4.1. Cinétique d'adsorption.....	37
IV.4.1.1. Mode opératoire.....	38
IV.4.2. Détermination des isothermes d'adsorption.....	38
IV.4.2.1. Mode opératoire.....	38
IV.4.2.2. Calcul des quantités adsorbées	38
IV.5 Effet du pH.....	39
IV.6. Propriétés physico-chimiques des colorants.....	39

Chapitre V

V.1. Caractérisation physicochimique des charbons actifs.....	41
V.1.1. Titrage de Boehm.....	41

V.1.2. Titrage de masse.....	41
V.2. Application de l'adsorption.....	43
V.2.1 La courbe d'étalonnage.....	44
V.2.2. Cinétique d'adsorption.....	45
V.2.2.1 Evolution de la cinétique d'adsorption en fonction du temps.....	45
V.2.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	47
V.2.2.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	48
V.2.2.2.2.Modèle de la cinétique du deuxième ordre.....	51
V.2.2.3.Isothermes d'adsorption.....	54
V.2.2.3.1.Modélisation des isothermes d'adsorption.....	56
V.2.3 Effet du pH.....	62
Conclusion.....	64

Introduction

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier, les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait les eaux de rejets se trouvent fortement concentrés en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés entre autres la coagulation-floculation [1], l'adsorption sur charbon actif et tout dernièrement l'électrocoagulation [2] se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbon actif.....) et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leurs faible coûts [3,4].

Dans ce travail, on a essayé d'évaluer l'efficacité d'élimination des colorants présents dans les effluents des usines textiles et de la tannerie par adsorption sur la zéolithe ZSM-5 et le charbon actif. L'étude a porté sur l'élimination de trois colorants (bleu cibacette, brun solophenyle, rouge citylon) en fonction des différents facteurs susceptibles d'affecter le rendement d'élimination des ces polluants.

Ce travail, s'articule autour de Cinq chapitres :

- Chapitre I : est consacré à l'étude du phénomène d'adsorption et des différents modèles de cinétique et d'isotherme d'adsorption.
- Chapitre II : présentation des différents matériaux adsorbants utilisés dans cette étude.
- Chapitre III : est consacré à l'étude bibliographique sur les colorants synthétiques, leur classification, leur impact sur l'environnement et les différentes techniques de traitement.
- Chapitre IV : décrit les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.
- Chapitre V : est consacré à la présentation des différents résultats obtenus, leur discussion et on termine par une conclusion générale.

I Les matériaux adsorbants

I.1 Charbon actif

Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très développée et un haut degré de porosité. Ce sont des carbones que l'on a activés afin d'accroître leur pouvoir adsorbant [5].



Figure. I.1 : le charbon actif en poudre

I.1.1 Préparation du charbon actif

Le charbon actif peut être produit à partir de tout matériau, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe... La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important [6].

Le principe est de créer une structure rigide et poreuse: on calcine le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et on réalise une "activation" pour dégager un réseau de pores.

Deux étapes sont nécessaires lors de leur fabrication :

I.1.1.1 La carbonisation (ou la pyrolyse)

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 600°C. Cette étape permet l'élimination d'une partie des hétéro éléments (oxygène, hydrogène et azote) sous forme de gaz, ainsi que la formation préliminaire d'une structure poreuse (surface spécifique d'environ 10 m²/g). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation [7].

I.1.1.2 L'activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique. L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.

Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique [8].

➤ L'activation physique permet, grâce à l'action d'un oxydant (eau, oxygène, le dioxyde de carbone ...) à haute température (850-1100°C), de développer la structure microporeuse en éliminant les résidus de la carbonisation contenus dans les micropores.

➤ L'activation chimique est un procédé d'obtention du charbon actif. Elle consiste à imprégner le matériau de départ à partir d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou hydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc). Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Le matériau est ensuite pyrolysé, entre 400°C et 800°C, lavé et séché.

I.1.2 Structure chimique de la surface du charbon actif

I.1.2.1 Microstructures du charbon actif

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs.



Figure I.2 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif [9]

I.1.2.2 Les fonctions de surfaces

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupements cycliques ou fonctions de surface générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent oxydant. Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés, mais l'activation peut aussi former des groupements azotés, soufrés ou halogénés. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution.

I.1.3 Propriétés

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif :

I.1.3.1 Le volume poreux et la taille des pores

Le volume poreux total des charbons actifs est de 0,5 à 1 cm³.g⁻¹ (50 à 70% en volume). La classification d'IUPAC définit trois types de porosité [10] :

- Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores ;
- Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mesopores ;
- Les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

I.1.3.2 La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (m²/g) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Elle comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 (m²/g) environ [11].

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe.

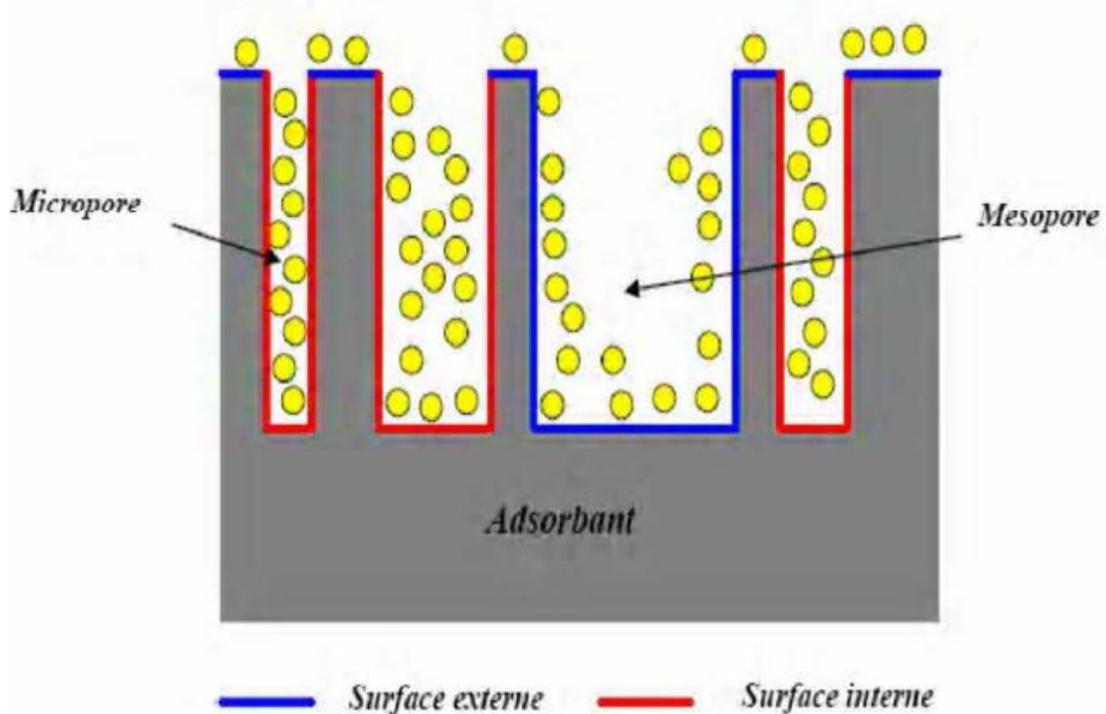


Figure I.3 : Représentation schématique de la surface interne et externe du charbon actif [12]

I.1.4 Les différentes formes du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres [14]. Les charbons actifs en poudre (CAP) présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide.

De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

La forme granulaire du charbon actif (CAG) est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont

préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau.

Depuis quelques années, les fibres de charbon suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre.

Dans des applications plus spécifiques, les charbons actifs peuvent subir des traitements supplémentaires : imprégnation de substituant variés à des fins catalytiques, recouvrement par un polymère biocompatible pour donner un revêtement lisse et perméable sans bloquer les pores ou mise en œuvre sous forme de tissus.

I.1.5 Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption

Dans le cas des charbons actifs, l'adsorption en surface est très rapide. Si la vitesse de la phase fluide est suffisamment élevée, la vitesse globale d'adsorption est alors limitée par l'étape de diffusion interne (dans les pores et/ou de surface). Ce phénomène permet d'expliquer l'influence de la taille des particules sur la dynamique de l'adsorption. Plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide. La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées.

Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses [15].

I.2 Les Zéolithes

Les zéolithes sont également des matériaux adsorbants microporeux. Le nom de zéolithe lui-même est dérivé de la capacité de conserver les molécules d'eau bien au delà de la température d'ébullition. Quand les molécules d'eau sont libérées des cages de zéolithes sous l'effet de la température, le cristal semble bouillir. Le nom « zéolithe » vient du grec « zein »-bouillir et « lithos »-pierre.

Structuralement, une zéolithe est un assemblage cristallin de cages d'aluminosilicates cristallisées. La maille élémentaire est un assemblage de tétraèdres associant, dans des proportions variables, des complexes d'oxydes d'aluminium $[AlO_4]^{5-}$ et

d'oxyde de silicium $[\text{SiO}_4]^{4-}$, et partageant les atomes d'oxygène. Les charges anioniques sont équilibrées par la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux (Na, K, Li, Ca).

L'organisation cristalline en anneaux de plusieurs tétraèdres élémentaires confère au matériau des propriétés poreuses spécifiques. En effet, les anneaux ont des ouvertures de taille définie, ce qui entraîne des effets de tamis moléculaire. La taille des pores ainsi définie est variable selon la taille et la nature du cation compensant la valence des tétraèdres de départ.

Actuellement, plus de 120 types de structures élémentaires naturelles ou synthétiques ont été signalées. Elles sont classées selon un code par l'International Zeolite Association [16]. La zéolithe examinée dans ce travail est la zéolithe ZSM-5. C'est une zéolithe de topologie MFI (Mobil type Five). Sa charpente correspond à un arrangement d'unités «pentasilés», elles-mêmes constituées d'un assemblage de tétraèdres SiO_4 ou AlO_4 .

L'association de ces unités pentasilés forme des chaînes. La porosité de cette zéolithe est constituée par des canaux droits parallèles, interconnectés à des canaux sinusoïdaux. La maille élémentaire est constituée de 4 canaux droits (sites II), 4 canaux sinusoïdaux (sites I) et 4 intersections (sites III). Une unité de cavité est définie par une portion de canal droit, une portion de canal sinusoïdal et une intersection (Figure 5). Les dimensions sont données approximativement par :

Sites I: $0.51 \times 0.55 \times 0.66$ nm

Sites II: $0.54 \times 0.56 \times 0.45$ nm

Sites III : diamètre de l'ordre de 0.8 à 0.9 nm [17].

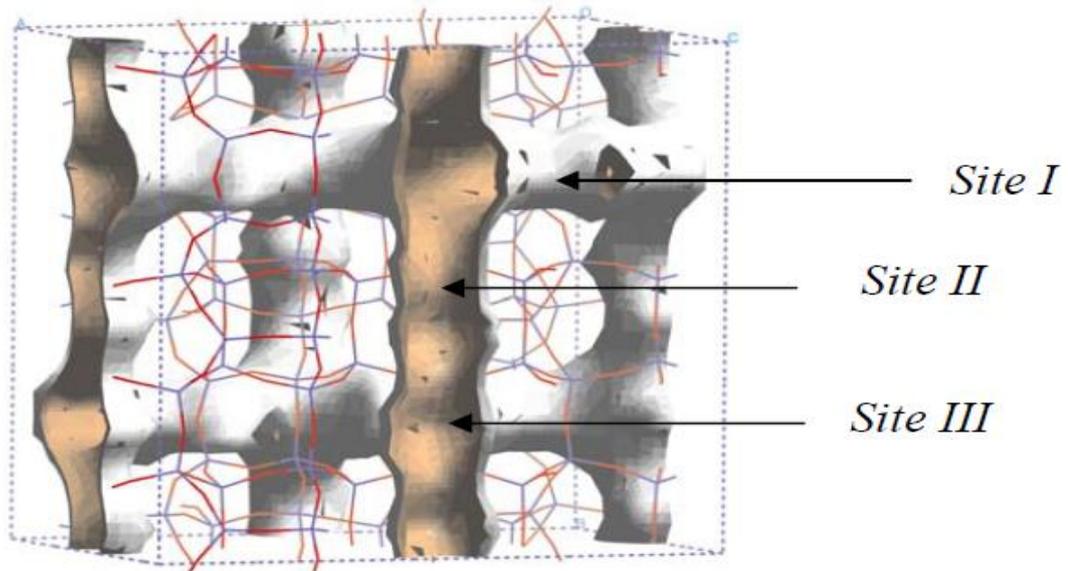


Figure.4 : Localisation des sites géométriques de la zéolithe ZSM5

I.2.1 Propriétés des zéolithes

I.2.1.1 L'échange ionique

Jusqu'à un passé récent, l'hypothèse d'un échange binaire, entre un cation métallique et un cation métallique sortant, était incontestée. Or, de nombreuses études [12] [13] ont montré que le processus d'échange n'est pas une opération aussi simple et qu'il y a également intervention d'un proton.

L'obtention de Zéolithes échangées s'effectue de diverses manières :

- Echange au contact d'une solution saline aqueuse (échange hydrothermal) ou dans un solvant non aqueux [14].
- Echange au contact d'un sel fondu : exemple de Ca-A au contact de nitrates de Li, Na, K et Rb fondus vers 350°C [14].
- Echange au contact d'un composé gazeux : exemples de H-Y , Na-Y , H-M et Na-M au contact de HCl anhydre ou NH₄Cl vers 250 °C [15].

L'échange hydrothermal est le procédé le plus utilisé, dans le cas des zéolithes.

I.2.1.2 L'activité catalytique

L'activité catalytique est l'une des propriétés la plus importante qui est proportionnelle au taux de substitution de l'ion alcalin (Na,..). L'une des causes de l'activité catalytique est la réaction du champ électrostatique qui est dû à la substitution de deux ions alcalins monovalents par un cation bivalent dans la structure zéolithique.

I.2.1.3 Porosité et sélectivité de forme

La porosité est due à la présence des pores, des canaux et des cavités de différentes dimensions.

On parle de la sélectivité de forme lorsque des molécules de tailles réduites ou de formes linéaires peuvent y accéder. Il ya deux types de sélectivités :

- sélectivité due aux contraintes stériques exercées par les parois des pores sur la formation des intermédiaires et états de transition des réactions.
- sélectivité provoquée par la concentration des réactifs dans les pores avec augmentation préférentielle des vitesses des réactions bimoléculaires [16].

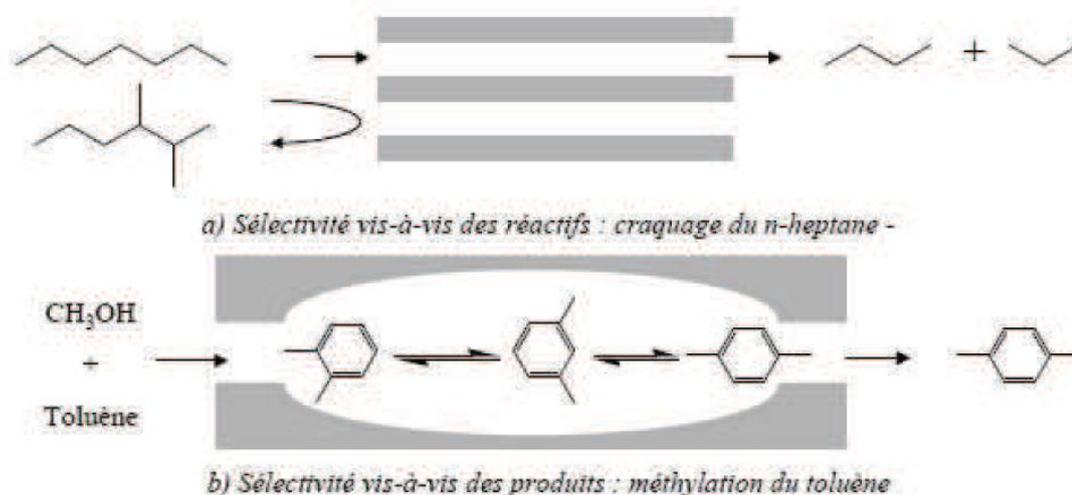


Figure. I.5 : Mécanismes de sélectivité de forme.

I.2.1.4 L'adsorption

L'adsorption peut être physique ou chimique, cette propriété sera détaillée dans le chapitre II.

I.2.2 Application des zéolithes

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées :

- leur caractère hydrophile est employé dans le séchage des gaz ;
- l'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation ;
- la possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tels que l'adoucissement de l'eau ;
- lorsque le cation est remplacé par un proton, la zéolithe possède un caractère acide mis à profit dans des réactions catalytiques, notamment dans l'industrie pétrolière ;
- enfin, leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement pour l'adsorption de COV dans les effluents gazeux ou de métaux lourds ou de polluant organiques dans les effluents aqueux [17].

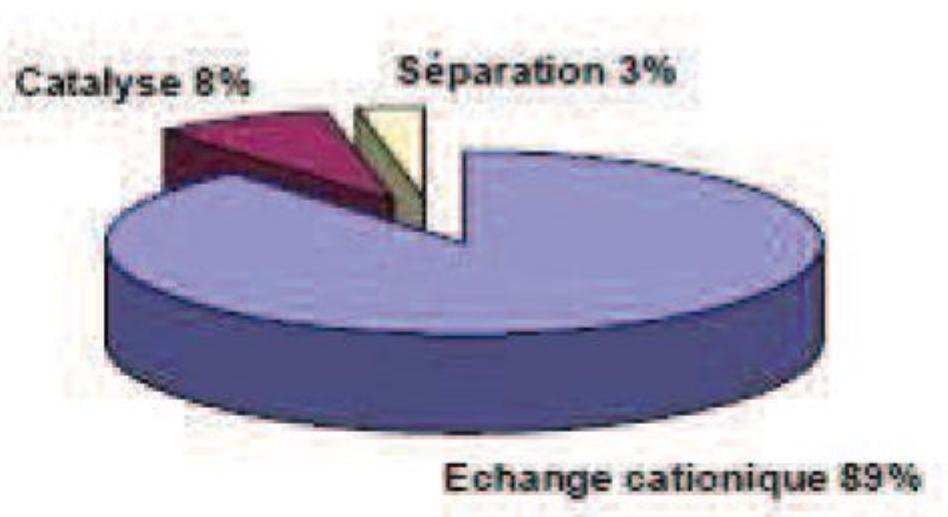


Figure I.6 : Domaines d'application des zéolithes.

II.1 Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C.BAIN. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [18].

II.2 Définition

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres (l'adsorbat) avec une surface (l'adsorbant). L'adsorption peut être de deux natures différentes :

- **la chimisorption** : où l'énergie d'interaction est élevée (de 40 KJ à 400KJ) et s'accompagnent de la formation d'une liaison.

- **La physisorption** : où l'énergie d'interaction mise en jeu est faible (jusqu' à ≈ 50 KJ). Il n'y a pas de formation de liaison. Elle résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines [19].

II.3 Description du mécanisme d'adsorption

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

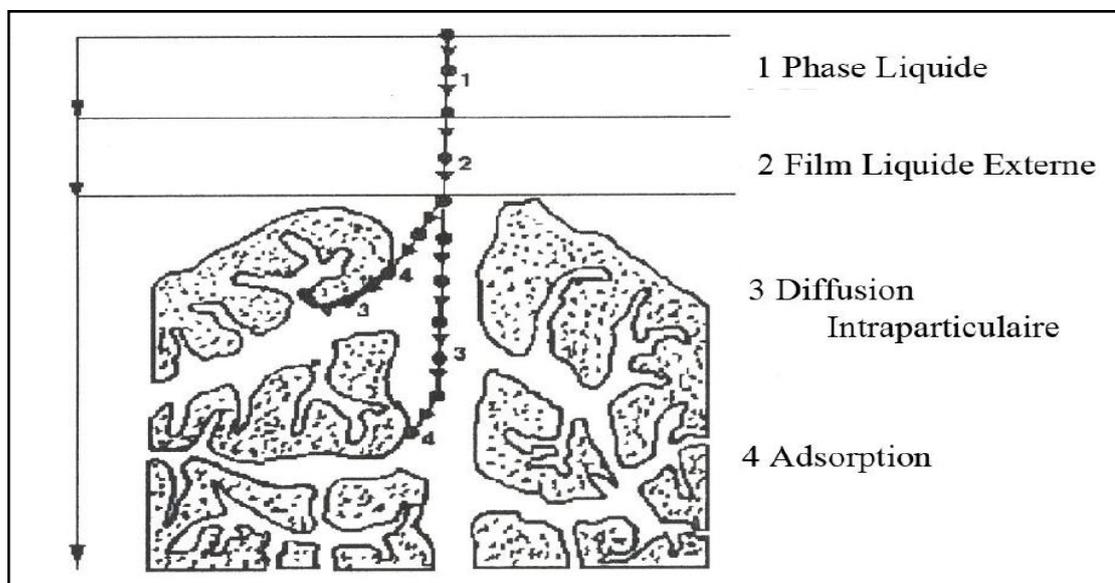


Figure II.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [20].

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

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

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

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

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

II.4 Cinétique de l'adsorption

II.4.1 Les modèles cinétiques d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

a) Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{II.1})$$

Où :

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (II.1) donne :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II.2})$$

b) Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre la molécule d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.3})$$

Où :

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (II.3) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_t} \quad (\text{II.4})$$

II.5 Isotherme d'adsorption

II.5.1 Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbant restant en phase fluide après adsorption.

La quantité d'adsorbant présente sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg/l) est calculée à l'aide du bilan de matière :

$$q = \frac{C_0 - C_e}{\frac{m}{V_{ads}}} \quad (\text{mg/g adsorbant}) \quad (\text{II-5})$$

Ou

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

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l) ;

V : le volume de solution (ml) ;

m_{ads} : la masse initiale d'adsorbant (g).

II.5.2 Modèles mathématiques

II.5.2.1 modèle de LANGMUIR

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz ou de liquide sur des surfaces plane [21].

Elle repose sur les hypothèses suivantes [22] :

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

A une température constante, la quantité adsorbée q est liée à la capacité maximale d'adsorption q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{KC_e}{1+KC_e} \quad (\text{II.6})$$

La linéarisation de ce modèle donne l'équation suivante [6]:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{Kq_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (\text{II.7})$$

En portant $1/q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/Kq_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_m et K .

II.5.2.2 modèle de FREUNDLICH

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène, on utilise le modèle d'adsorption de FREUNDLICH :

$$q = K_f \times C_e^{1/n} \quad (\text{II-8})$$

Avec :

q : quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $1/n_f$: constantes de Freundlich.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [23]:

$$\ln q = \ln K_f + (1/n) \times \ln C_e \quad (\text{II-9})$$

En traçant $\ln q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$

Généralement $1/n$ varie entre 0 et 1, l'adsorption est d'autant plus forte que $1/n$ est petit [24].

II.5.3 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées :

S (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure III-3 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

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

Classes d'isothermes

a) Classe L : les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [25].

b) **Classe S** : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [25].

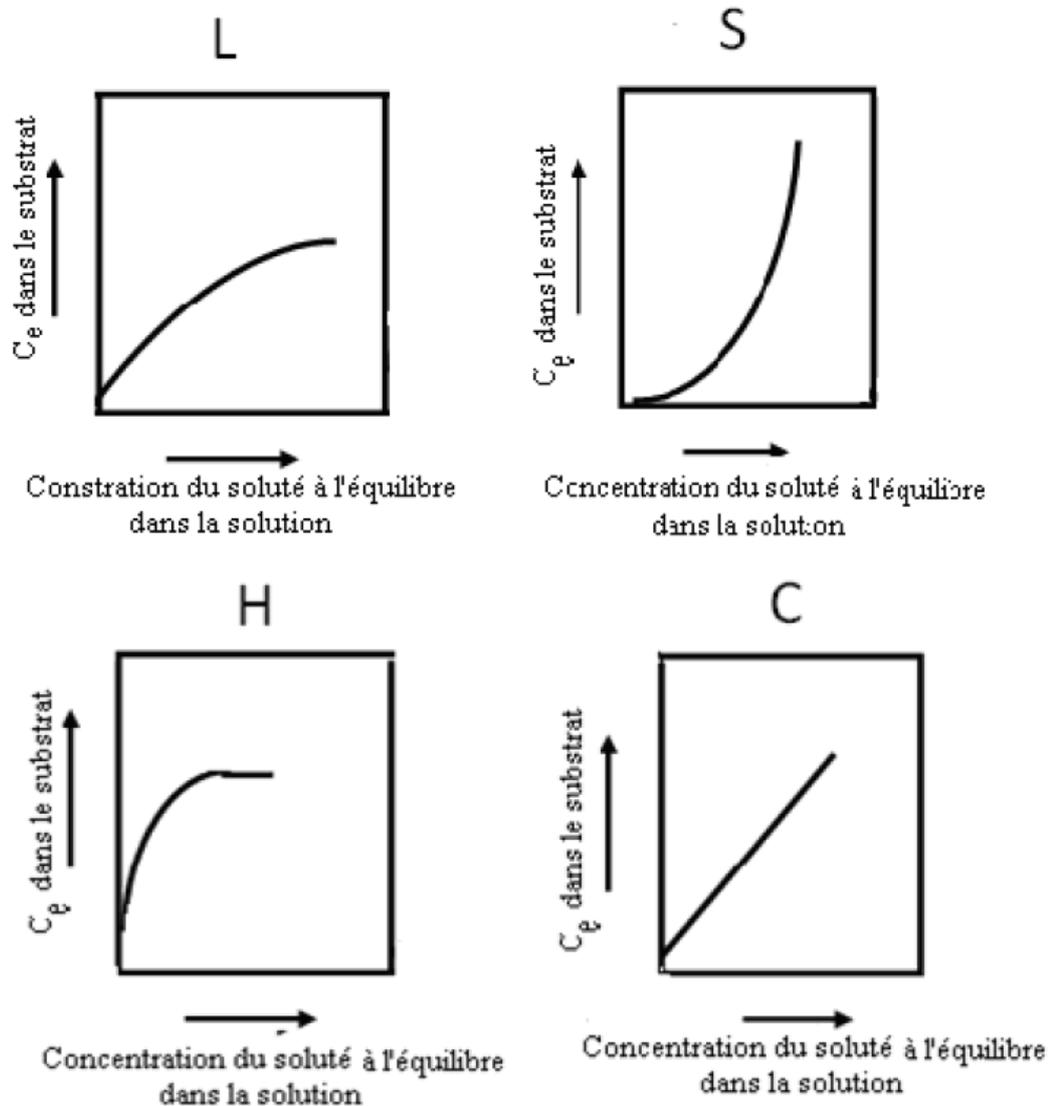


Figure III.3 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [25].

c) **Classe H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [25].

d) Classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. [25].

II.7 Applications industrielle de l'adsorption

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont nombreuses [26].

Les traitements les plus importants concernant :

- la décoloration des jus sucrés,
- la purification des divers produits pétroliers et des matières grasses animales et végétales,
- le traitement des eaux ;
- la dessiccation de produits organiques industriels.

Le tableau II.1 montre certains adsorbants et leurs applications.

Tableau II.1 Applications de certains adsorbants

Adsorbant	application
Charbon	Traitement des eaux
Noir animal	Purification des jus sucrés
Terre décolorantes	Traitement des huiles

II.8 Facteurs influençant l'équilibre l'adsorption

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

- **Surface spécifique** : l'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique du matériau et le rapport surface/masse dépend de la porosité.
- **La porosité** : La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [26].
- **Nature de l'adsorbat** : D'après la règle de LUNDENIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». d'après la règle de TRAUBE, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [27].
- **Polarité** : un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant polaire [28].
- **Le pH** : le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats acquis au pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [13].
- **La température** : l'adsorption est exothermique d'où les résultats sont meilleurs à des températures relativement basses [26].

III.1 Généralités

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre qui est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750nm). D'après Witt(1876), la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes (groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante dans le tableau III.1). Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène peryléne, etc) [27].

Tableau III.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes 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 (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-ON)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

III.2 classification des colorants textile :

Les principes de classifications les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structure chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textile, papier, cuir, matières plastiques, etc).

III.2.1 classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau III.1) [28]

➤ *Les colorants anthraquinoniques* sont d'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

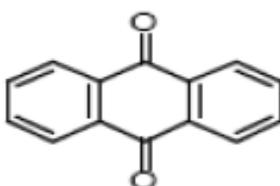


Figure III.1 structure moléculaire d'un colorant anthraquinoniques

➤ *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.

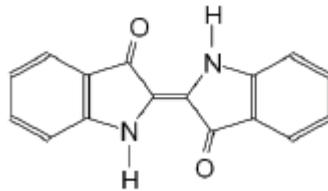


Figure III.2 structure moléculaire d'un colorant indigoïde

➤ *Les colorants xanthène* dont le composé le plus connu et la fluorescéine sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

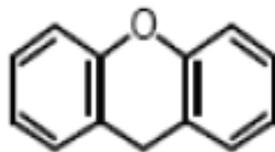


Figure III.3 structure moléculaire d'un colorant xanthène

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

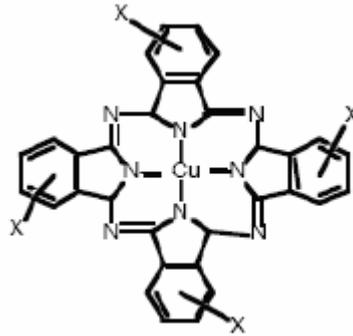


Figure III.4 structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine

➤ *Les colorants nitrés et nitrosés* forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

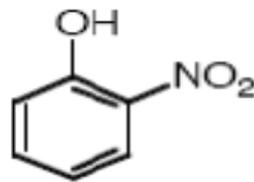


Figure III.5 structure moléculaire d'un colorant nitrés et nitrosés

III.2.2 classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, l'ennoblisseur (le teinturier) préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [28].

➤ *Les colorants acides ou anioniques* ils sont soluble dans l'eau grâce à leur groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre les fibres animales (laine, soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide)

en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [28].

➤ *Les colorants basiques ou cationiques* sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les fibres se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [28].

➤ *Les colorants de cuve* sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par la 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.

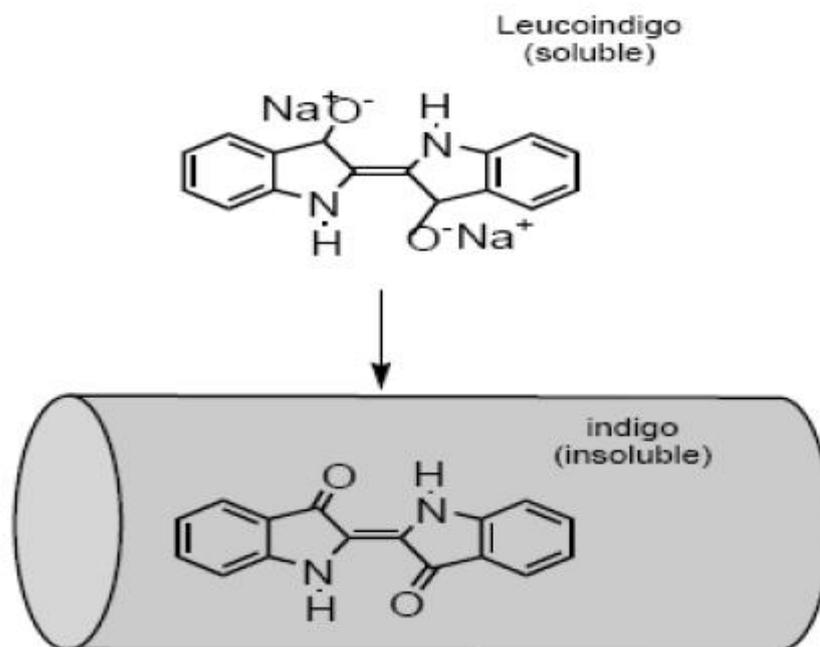


Figure III.6 structure moléculaire d'un colorant de cuve

➤ *Les colorants directs* contiennent ou sont capable de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirée par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

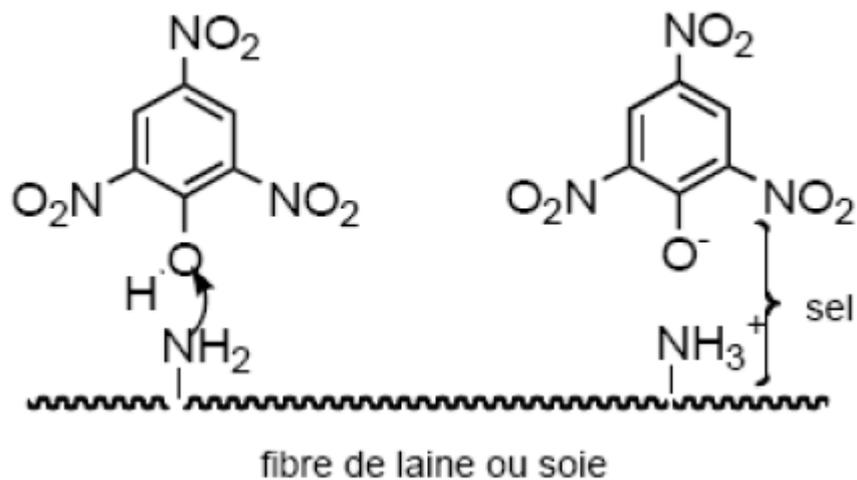


Figure III.7 structure moléculaire d'un colorant direct

➤ *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.

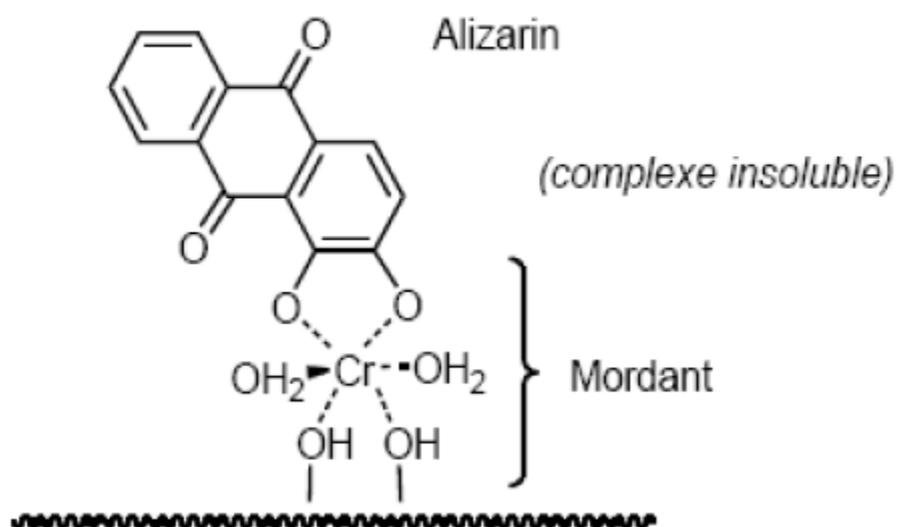


Figure III.8 structure moléculaire d'un colorant mordant

➤ *Les colorants réactifs* contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation

est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [29].

➤ *Les colorants développés ou azoïques insolubles* sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulent. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [28].

➤ *Les colorants dispersés* sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

III.3 problèmes environnementaux issus de l'industrie textile :

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau restées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

III.4 LE DANGER DES REJETS TEXTILES

III.4.1 Les dangers évidents

Eutrophisation: Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

Sous-oxygénation: Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [30] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

Couleur, turbidité, odeur: L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [31] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

III.4.2 Les dangers à long terme

La persistance: Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [32]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,

- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,

- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,

- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

Bioaccumulation: Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

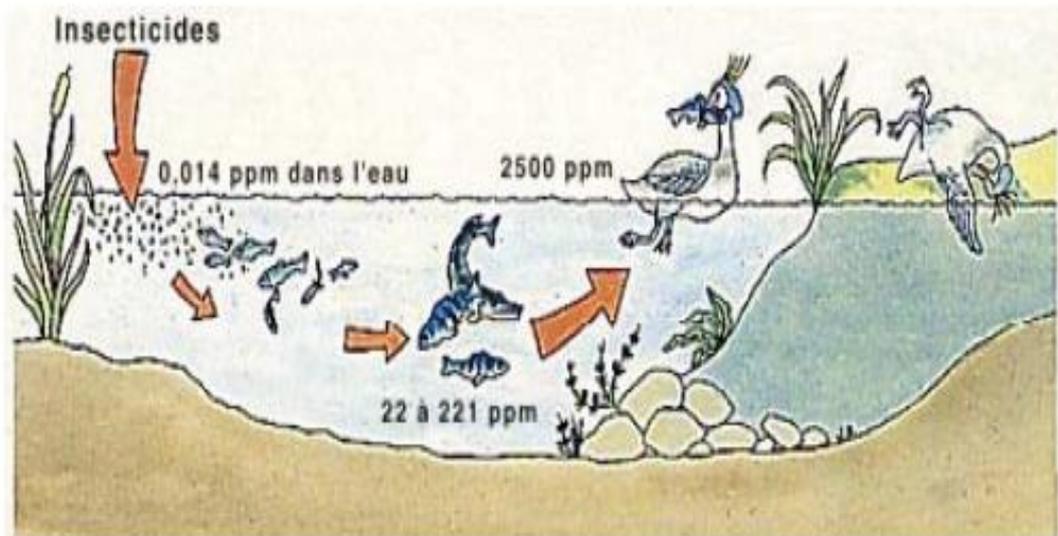


Figure III.9: Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques dans un cours d'eau.

Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [33]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [34], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [35].

Sous produits de chloration (SPC): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [36] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [37,38].

III.5. Procédés de traitements des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau I-4 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

Tableau I.4 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [39].

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation %
Acide	Polyamide	80 – 95
Basique	Acrylique	95 – 100
De cuve	Cellulose	80 – 95
Direct	Cellulose	70 – 95
Dispersé	Synthétique	90 – 100
Réactif	Cellulose	50 – 90
Soufré	Cellulose	60 – 90
Métallifère	Laine	90 – 98

Le traitement des rejets textile, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physique ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [40], Kurbus et al. [41] se divisent en trois types :

- Physique :
 - Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
 - Adsorption (sur charbon actif),
 - Osmose inverse, filtration,
 - Incinération.
- Chimique :
 - Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
 - Méthode compleximétrique,

- Réduction (Na SO_4),
- Résine échangeuse d'ions.
 - Biologique :
- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

III.5.1. Méthodes physiques de traitement

a) Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [42].

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [43].

b) Adsorption sur charbon actif et autres matér

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [44].

III.5.2. Méthodes physico- chimiques de traitement des textiles

Coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [45,46]. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

III.5.3 Méthodes chimiques de traitement des textiles

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [47].

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis [45]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada *et al.* [46] ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium mais, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

III.5.4.Méthode biologiques :

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

III.4.3.1. Traitements aérobies :

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

III.5.4.1. Traitements anaérobies :

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchet très chargés en matières organiques et le méthane formés peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé.

La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxique que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines.

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire.

Vencelau et al. (1994) ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de coloration par les procédés biologiques [27].

IV.1 PRODUITS ET APPAREILLAGE

IV.1.1 Produits chimiques

- Bleu cibacette BF $C_{17}H_{16}N_2O_3$ (Textile de Boufarik)
- Brun solophényle $C_{26}H_{15}ClN_5Na_3O_{13}S_3$ (Textile de Boufarik)
- Rouge citylon (Textile de Boufarik)
- Zéolithe ZSM-5
- Charbon actif commerciale
- Hydroxyde de sodium (98%) NaOH (Marque PANREAC QUIMICA).
- Acide chlorhydrique HCl (Marque PANREAC QUIMICA).
- Carbonate de soude Na_2CO_3 (Marque PANREAC QUIMICA).
- bicarbonate de soude $NaHCO_3$ (Marque PANREAC QUIMICA).

IV.2.2 Appareillage

- Balance analytique de marque (KERN ALS 220-4N).
- Erlen Mayer.
- pH mètre (HANNA PH 211).
- Etuve (WST 5020).
- Spectrophotomètre UV/VIS (UV-1700 PHARMA SPEC ; SHIMADZU)
- Agitateur magnétique.
- Pompe à vide (PHYWE, de type WIDER STANDS DEKADE).

IV.2.1 Lavage :

Le lavage a pour but de débarrasser le charbon actif d'une éventuelle impureté qui soit de nature organique de surface ou inorganique hydrosoluble qui pourrait réagir dans le milieu ou se désorber.

IV.3 Techniques de caractérisation

IV.3.1 Titrage de Boehm

IV.3.1.1 Définition et concept :

Cette méthode consiste à estimer la quantité de fonctions acides présente sur la surface des adsorbants (charbon actif, ZSM-5) ; en plaçant des échantillons des adsorbants en présence d'excès de solutions aqueuses basiques de forces différentes, par simple méthodes de titrage, selon Boehm [49]. La soude (NaOH) est une base forte qui neutralise tous les sites acides (carboxyliques et phénolique) [50] ; le carbonate de soude (Na_2CO_3) neutralise les sites carboxyliques et phénoliques ; alors que le bicarbonate de soude (NaHCO_3) ne réagit qu'avec les sites acides forts (carboxyliques). Dans notre cas on a utilisé la soude pour déterminer le nombre de sites acides total.

IV.3.1.2 Mise en œuvre

Une quantité de 0.3 g de charbon actif et ZSM-5 est mise dans 30 ml de la soude de 0.05 N, la suspension est agitée durant 24 h puis filtré. On prélève 5 ml du filtrat que l'on titre en retour par HCl à 0.025 N.

Le point équivalent du titrage est déterminé au moyen d'un indicateur coloré acido-basique (la phénolphtaléine).

Cette procédure permet de donner le nombre total de milliéquivalents de sites acides par 100 g de charbon [51].

IV.3.2 Les titrages de masse

IV.3.2.1 Principe

La mise en suspension d'un solide de PZC (point of zéro charge) donné dans une solution de pH initial différent de ce PZC induit une variation du pH. En effet, si le pH est inférieur au PZC, la surface du charbon actif capte des charges négatives, entraînant une diminution du pH de la solution. Des ajouts successifs de solide vont entraîner autant de baisses de la valeur de ce pH, de manière à réduire l'écart le séparant du PZC. Cet écart est la force motrice de la modification de pH [52].

IV.3.2.2 Mise en œuvre

Une quantité donnée des échantillons de charbon actif et zéolithe a été ajouté soigneusement et successivement à 50 ml de chlorure de sodium (NaCl) 0.1 N.

Cette addition est effectuée d'une façon progressive à des intervalles de temps de 24 heures, les masses ajoutés sont de 0.1g, les suspensions ont été mises sous agitation pendant 24 h et les pH ont été mesurés après décantation du solide par un pH mètre.



Figure.IV.1 : Photo du pH mètre de mesure

IV.4 Application à l'adsorption

IV.4.1 Cinétique d'adsorption

Cette étude a permis de suivre les variations de la concentration du polluant en fonction du temps de contact. Le temps de saturation (où d'équilibre) correspondant à chaque type de colorant est alors déterminé. Il s'agit du temps à partir duquel la concentration n'évolue plus. Cela est obtenu en traçant la quantité adsorbée en fonction du temps ($q = f(t)$).

IV.4.1.1 Mode opératoire

Dans une série de flacons, 0.05 g d'adsorbant sont placés dans 50 ml de solution de colorant (BC, BS, RC) avec une concentration de 10 mg /l. L'agitation est maintenue à une température de 25 °C. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers. Après filtration de chacun de ces échantillons à l'aide d'une pompe à vide, on procède l'analyse par spectrophotomètre UV-Vis aux longueurs d'ondes appropriées.

IV.4.2 Détermination des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption sert à établir une relation entre la quantité du polluant restante dans la solution et celle qui est adsorbée par le charbon actif et la ZSM-5 à l'équilibre.

IV.4.2.1 Mode opératoire

Dans une série de flacons, on prend les mêmes volumes d'échantillons et on fait varier la masse de l'adsorbant de 5 à 80 mg. Les préparations sont soumises aux mêmes conditions d'agitation et de filtration que celles respectées dans l'étude de la cinétique, pendant un temps de contact adéquat. Ces suspensions sont filtrées, puis les densités optiques sont mesurées par spectrophotomètre UV-Vis aux longueurs d'ondes appropriées,

Les concentrations résiduelles des colorants à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnages établis.

IV.4.2.2 Calcul des quantités adsorbées

Connaissant la concentration initiale du polluant en phase liquide, la concentration finale C_e . La quantité q_e adsorbée à l'équilibre est déduite par la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * V/m_{ads}$$

Où :

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

C_0 : concentration initiale de la phase liquide (mg/l) ;

C_e : concentration à l'équilibre de la phase liquide (mg/l) ;

m_{ads} : la masse de l'adsorbant (g) ;

V : volume de la solution (ml).

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e dans la phase liquide ($q_e = f(C_e)$).

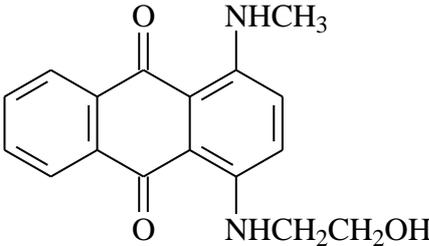
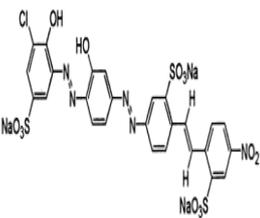
IV.5 Effet du pH

Pour voir l'effet du pH sur l'adsorption des colorants sur les différents adsorbants. On prend 50ml d'une solution mère de concentration initiale de 10 mg/l. On ajoute à chaque échantillon 0,05g d'adsorbant, en ajustant le pH initial des solutions en utilisant des solutions de Na OH (0,05N) et HCl (0,025N), pour les différentes valeurs de pH étudiées (2, 4, 6, 7, 8, 10,12).

Les suspensions ont été mises sous agitation pendant 24 h, et les pH ont été mesurés après filtration, par un pH mètre.

IV.6. Propriétés physico-chimiques des colorants

Tableau I-2: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.

Nom	Bleu cibacette	Brun solophényle	Rouge citylon
Famille	Colorant dispersés	Colorant dispersés	Colorant dispersés
Formule brut	$C_{17} H_{16} N_2 O_3$	$C_{26} H_{15} Cl N_5 Na_3 O_{13} S_3$	-
Masse molaire (g/mol)	296,35	806,04	-
Solubilité dans l'eau g/l	Soluble	Soluble	Soluble
λ_{max} (nm)	629	417	472
Structure			-

Les spectres d'absorbance des différents colorants ont été obtenus par spectrophotomètre de type UV-1700 PHARMA SPEC ; SHIMADZU. Ce qui a permis de déterminer la longueur d'onde optimale à laquelle leur absorbance est maximale ; les spectres pour les concentrations initiales en chaque colorant de 10 mg.L⁻¹.

V.1 Caractérisation physicochimique du charbon actif et zéolithe ZSM-5

V.1.1 Titrage de Boehm

Le titrage de Boehm est une technique qui sert à quantifier le nombre de sites oxygénés de la surface des adsorbants. Dans notre travail, on ne considère que l'acidité totale des adsorbants déterminée par neutralisation avec la base forte NaOH. L'histogramme englobe les valeurs de l'acidité totale obtenues pour les deux matériaux.

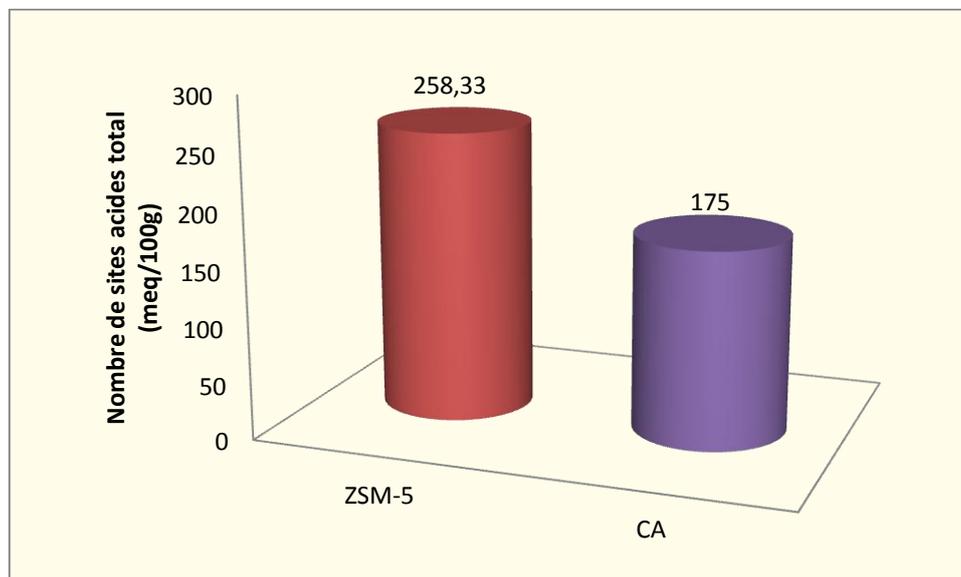


Figure V.1 : histogramme de l'acidité totale obtenus sur les deux matériaux adsorbants

On remarque devant le charbon actif, la zéolithe ZSM-5 contient presque le double de nombre de site acide totale sur la surface (258 ,33eq mg/100g) devant 175eq mg/100g de CA). Ce grande nombre peut être lié à la présence de groupement oxygène qui déjà existant à surface de la zéolithe.

V.1.2 Titrage de masse

Le point de charge nulle se définit comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Cela permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique d'un adsorbant et de connaître, selon le pH de la solution, quelle charge de surface nette va-t-il présenter. Si à la fois le matériau adsorbant et les molécules en solution sont chargés, des interactions de type

électrostatique peuvent exister et expliquer en partie une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée.

La figure V.2 montre l'évolution du pH en fonction de la masse cumulée des adsorbants.

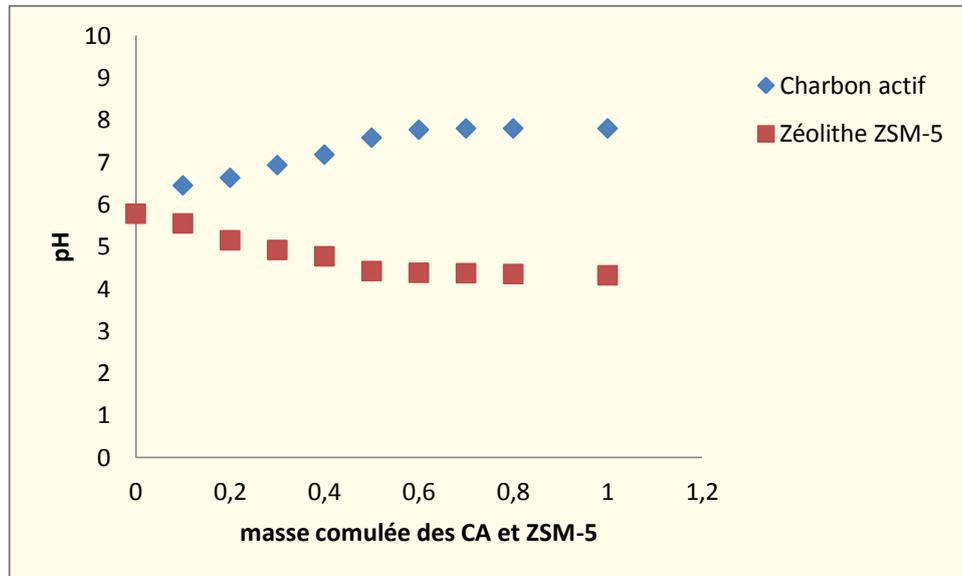


Figure V.2 : courbe de variation de pH en fonction de la masse cumulé

Le charbon actif et la ZSM-5 se comportent différemment. Les valeurs des pH en fonction de la masse cumulée évoluent pour enfin se stabiliser à une valeur fixe dite le point de charge nulle (tableau V.1).

Ces valeurs sont reportées dans tableau V.1: valeurs de différents adsorbants

Echantillon	Charbon actif	Zéolithe ZSM-5
PZC	7,8	4,32

V.1.3 Caractérisation des adsorbants par infrarouge

Spectres infrarouges de la zéolithe ZSM-5 et le charbon actif, sont reportés sur les figures (3), (4).

V.2 Application de l'adsorption

Les tests d'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'évaluer les caractéristiques de chaque matériau vis-à-vis des trois colorants. Ils concernent, l'étude cinétique, les isothermes d'adsorption et l'effet du pH.

V.2.1 La courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage de chaque polluant, représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution ($Abs = f(C)$), est représentée dans les figures suivantes :

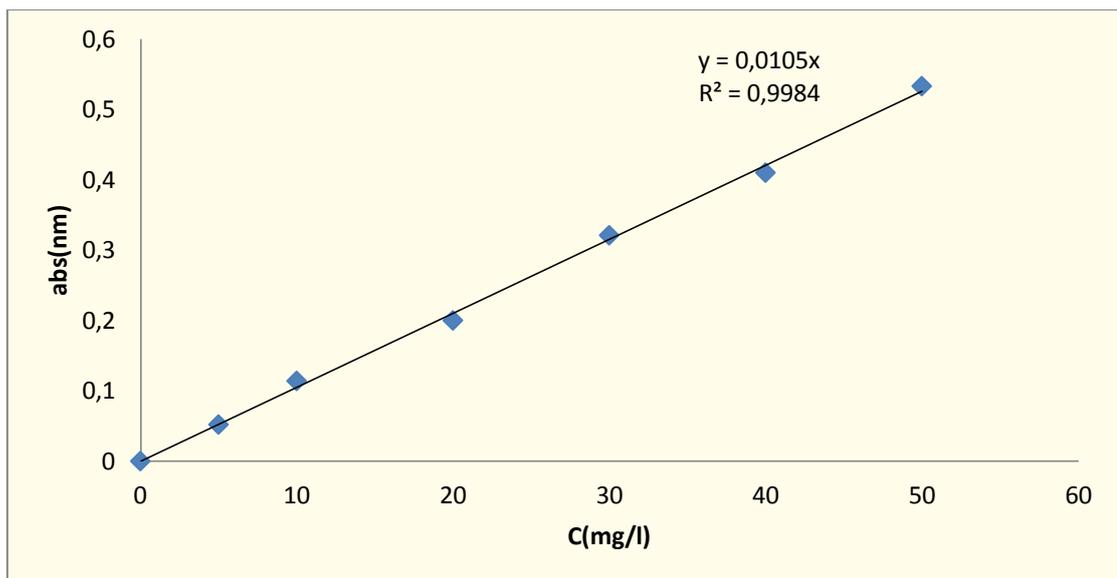
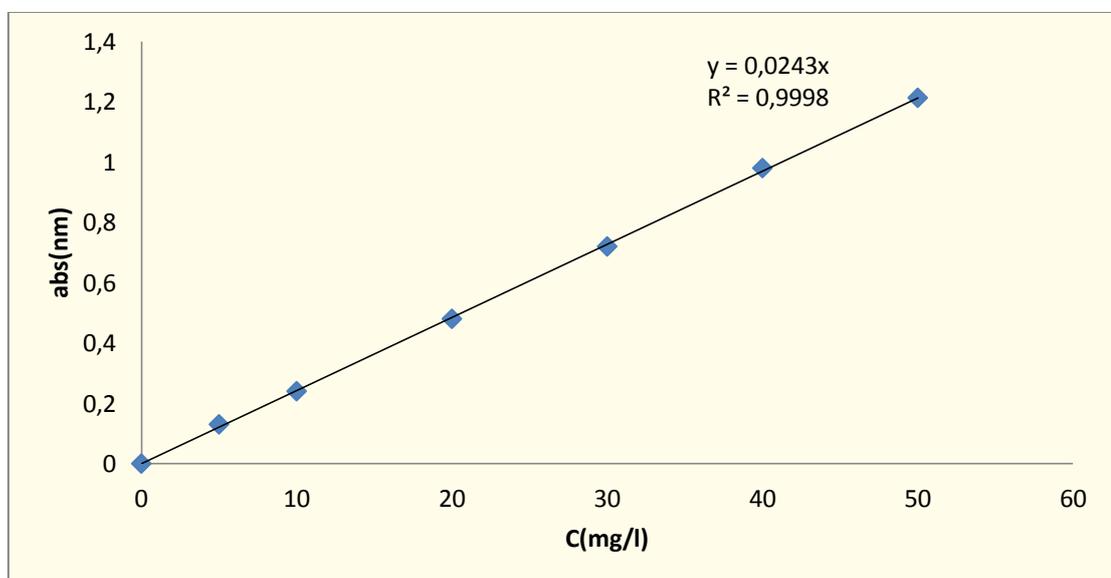


Figure.4 : Courbe d'étalonnage de bleu cibacette.



FigureV.5 : Courbe d'étalonnage de brun solophenyle.

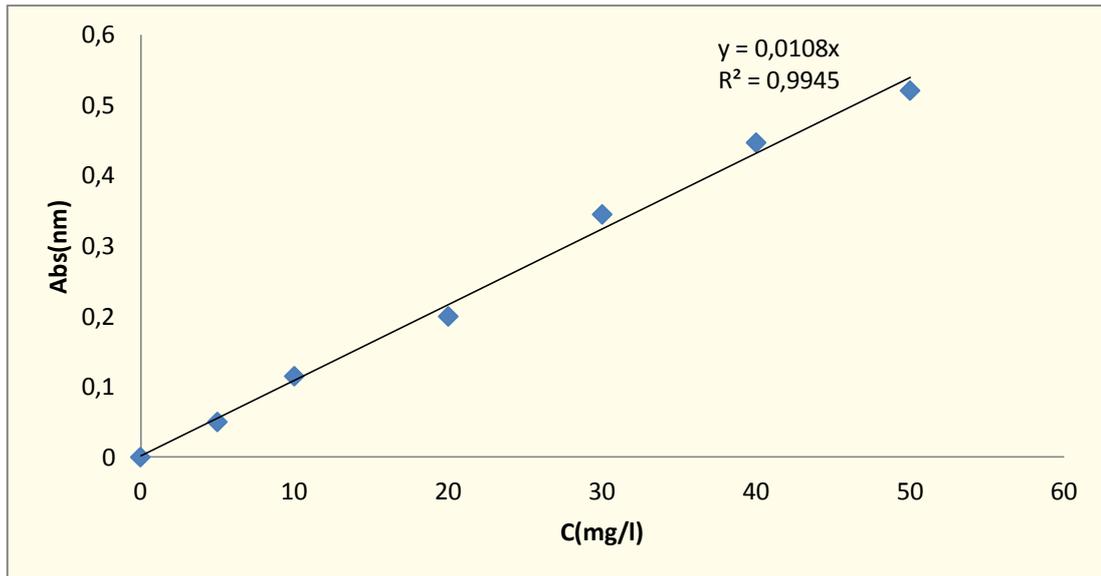


Figure.6 : Courbe d'étalonnage de rouge ceylon.

V.2.2 Cinétique d'adsorption

V.2.2.1 Evolution de la cinétique d'adsorption en fonction du temps

L'étude de l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps $q = f(t)$ permet de connaître le temps d'équilibre. Ce temps correspond à la saturation.

Afin d'examiner et de comprendre les mécanismes qui gouvernent le phénomène de rétention des colorants considérés sur les charbons actifs et sur la ZSM-5, des tests ont été effectués pour permettre de quantifier la capacité de rétention du charbon et de la ZSM-5 (figures V.7 et V.8).

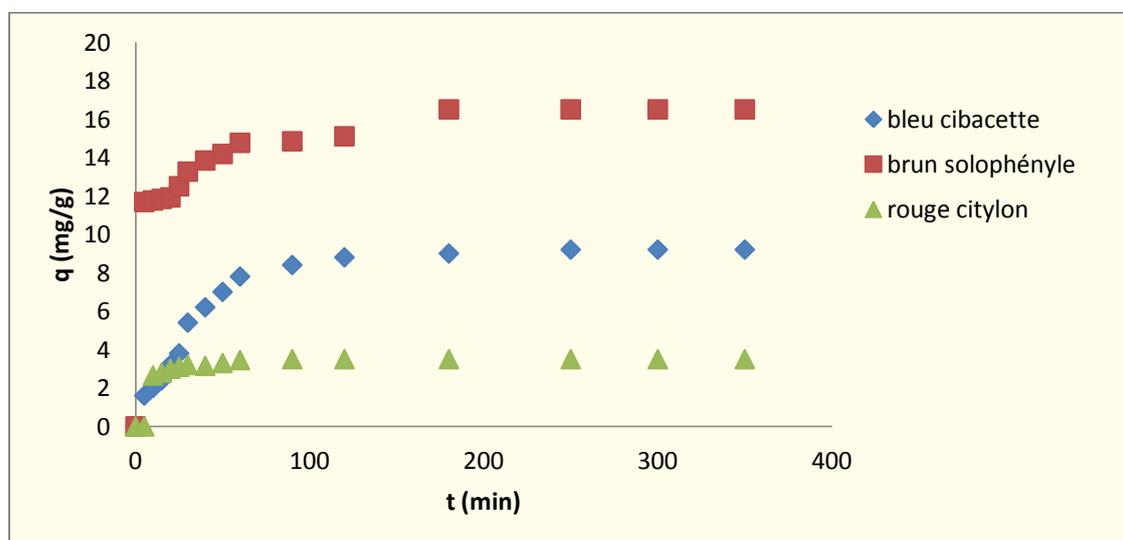


Figure V.7 : Cinétique d'adsorption du brun solophényle , du rouge ceylon , et du bleu cibacette sur la zéolithe ZSM-5

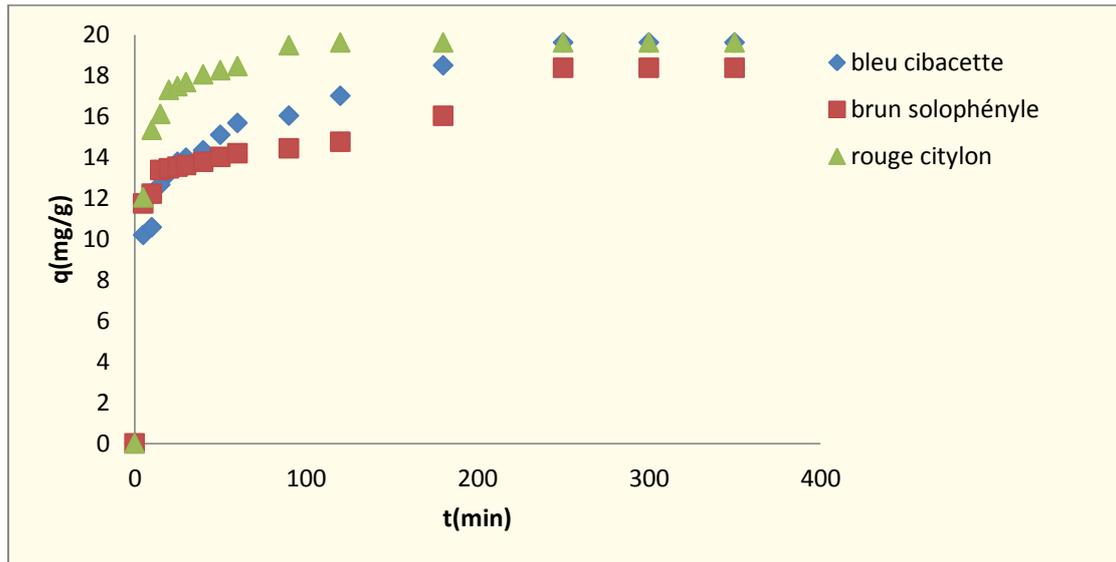


Figure V.8 : Cinétique d'adsorption du brun solophényle, du rouge citylon, et du bleu cibacette sur le charbon actif

D'après les figures représentées ci-dessus, on obtient des courbes avec des allures presque identiques pour chaque couple adsorbant-adsorbé mais avec des valeurs de capacité d'adsorption différents puisque chaque adsorbant possède une structure et des propriétés physico-chimique qui diffèrent d'un adsorbant à un autre. Dans tous les cas la quantité adsorbée pour les trois colorants est nettement meilleure pour le charbon actif que la zéolithe ZSM-5.

Les résultats montrent que, les quantités adsorbées par le charbon actif pour les trois colorants sont respectivement de 19,62 mg/g pour le Bleu de cibacette et pour le Rouge citylon et puis de 18,38 mg/g pour le Brun solophényle. Par contre les quantités adsorbées par la zéolithe ZSM-5 ne sont que de 16,5 ; 9,2 et 3,5 mg/g respectivement pour le Bleu cibacette, Brun solophényle et Rouge citylon.

Ceci est dû à la grande surface spécifique que présente le charbon actif par rapport à la zéolithe ZSM-5.

Pour les trois colorants le temps d'équilibre est présenté dans le tableau suivant :

Tableau V.2 : Temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre de l'adsorption pour les deux matériaux.

Adsorbat	Temps d'équilibre (min)	
	Zéolithe ZSM-5	Charbon actif
Bleu cibacette	90	180
Brun solophenyle	180	180
Rouge citylon	90	120

On constate que temps d'équilibre est atteint au bout de 90min pour la zéolithe ZSM-5 dans le cas du Bleu cibacette et du Rouge citylon, alors que pour le charbon actif le temps de d'équilibre est plus lent. Le temps d'équilibre pour le Brun solophenyle demeure le même pour les deux matériaux (180 min).

Les courbes de la cinétique d'adsorption se subdivisent en deux zones :

La première zone, située entre 5min et 1 heure montre que l'adsorption commence très rapidement

La deuxième zone, située entre 1 heure et 6 heures, présente une forme d'un plateau et montre clairement la saturation de l'adsorbant.

Les courbes indiquent que les vitesses d'adsorption de ces trois colorants sur les deux matériaux sont plus ou moins rapides en début de la réaction.

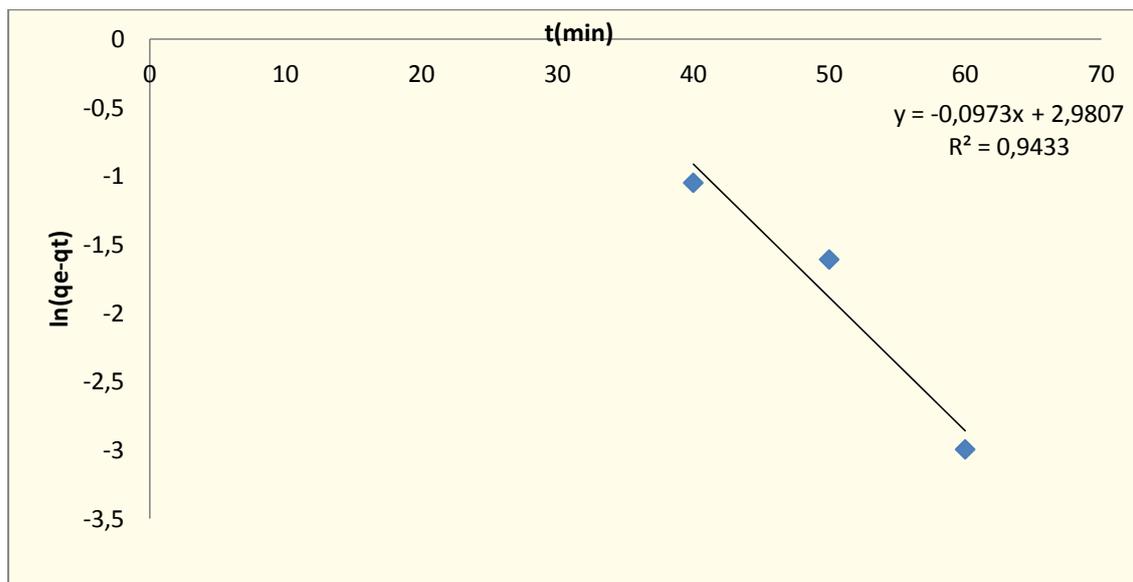
V.2.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les modèles utilisés dans notre cas sont :

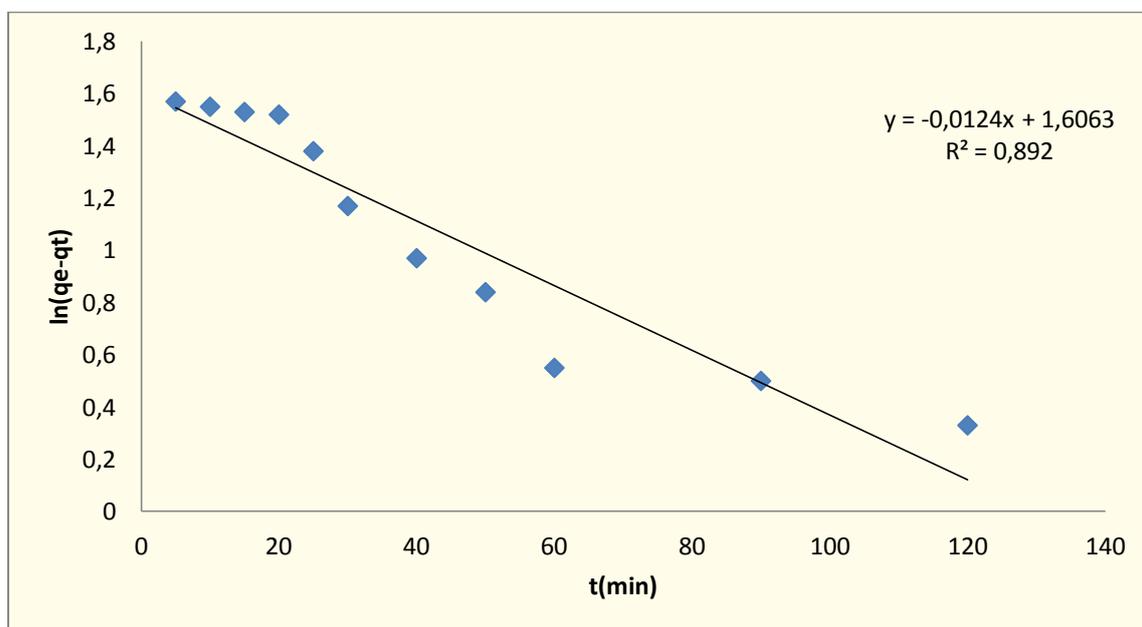
- pseudo-premier ordre
- pseudo-deuxième ordre

V.2.2.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

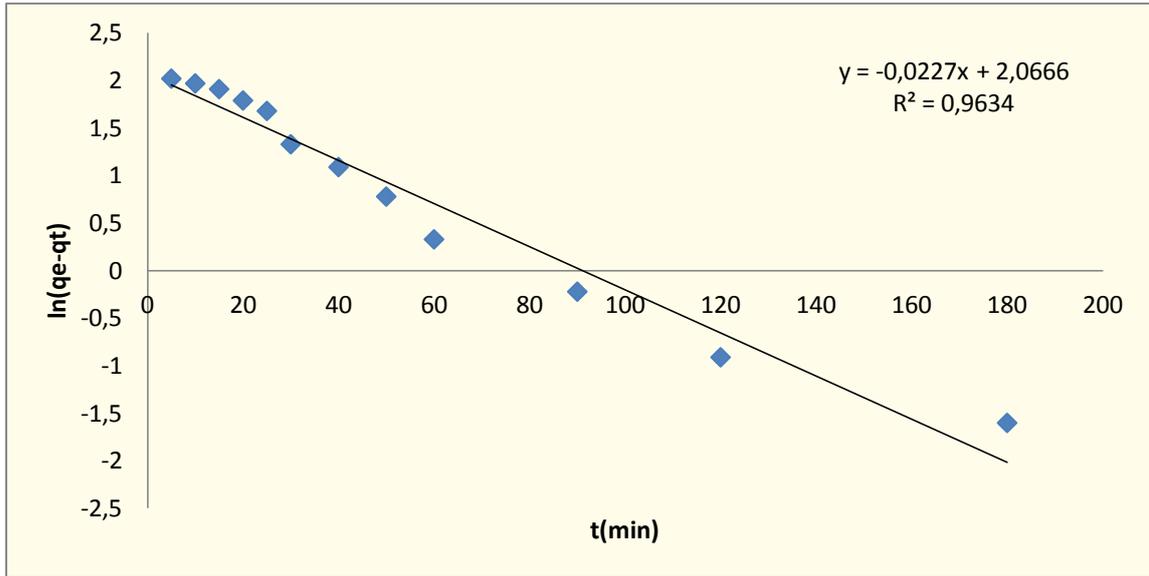
➤ Pour la zéolithe ZSM-5 :



(A)



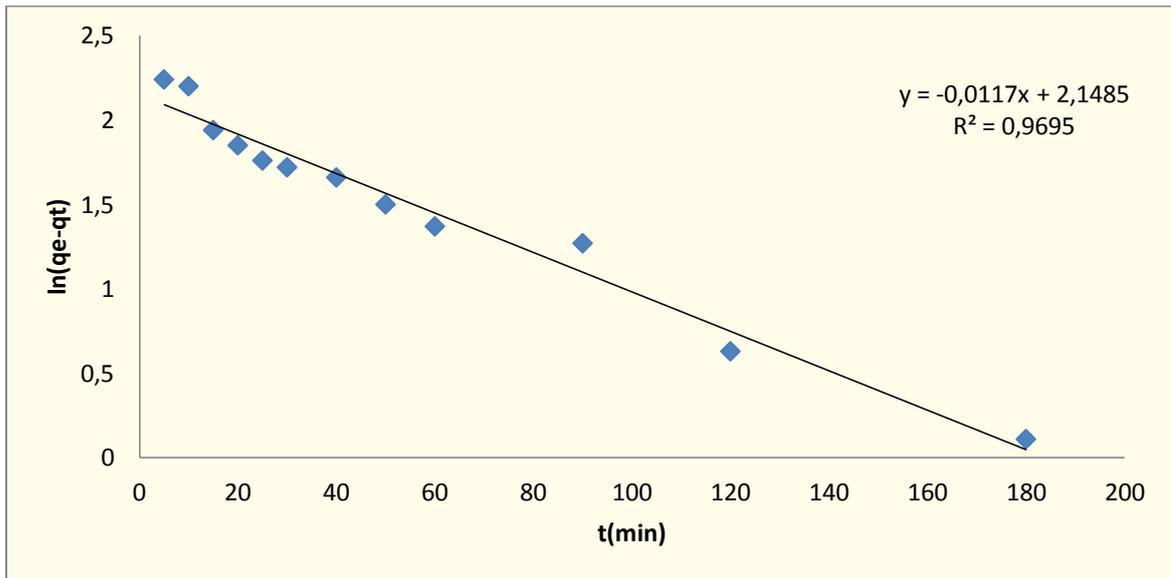
(B)



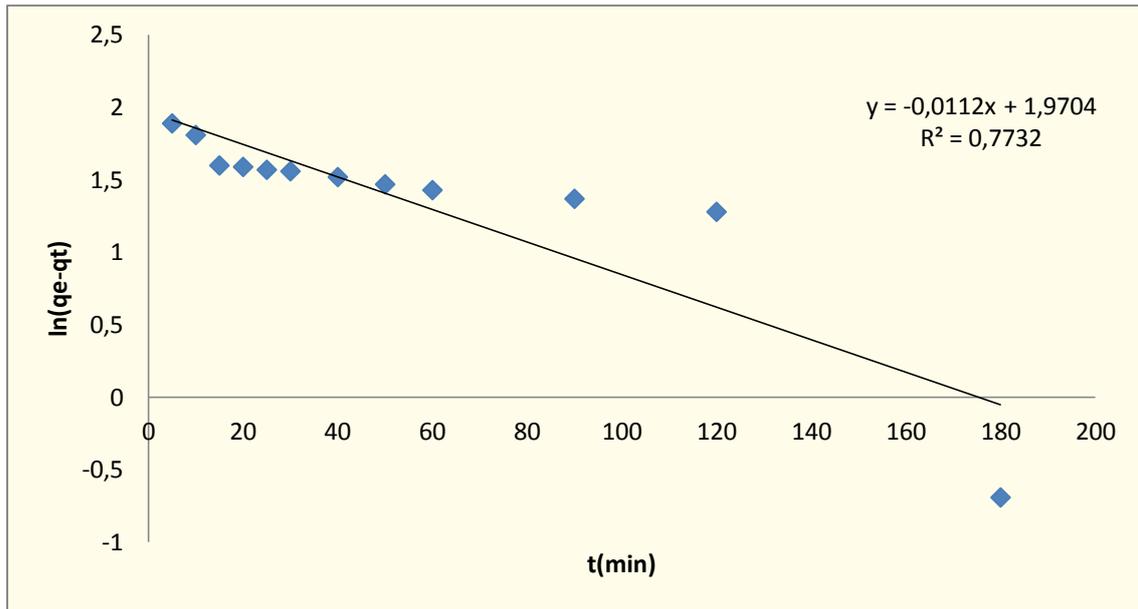
(C)

Figure V.9 : Application du modèle de pseudo premier ordre de la (A) : bleu cibacette et la (B) : brun solophenyle et la (C) : rouge citylon pour la zéolithe ZSM-5.

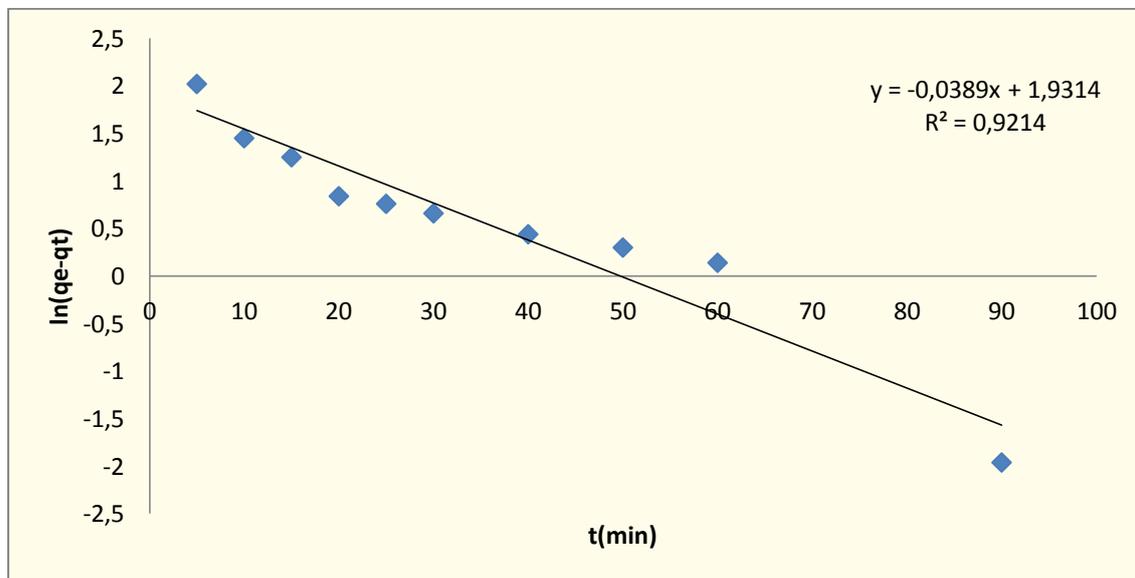
➤ Pour le charbon actif :



(A)



(B)

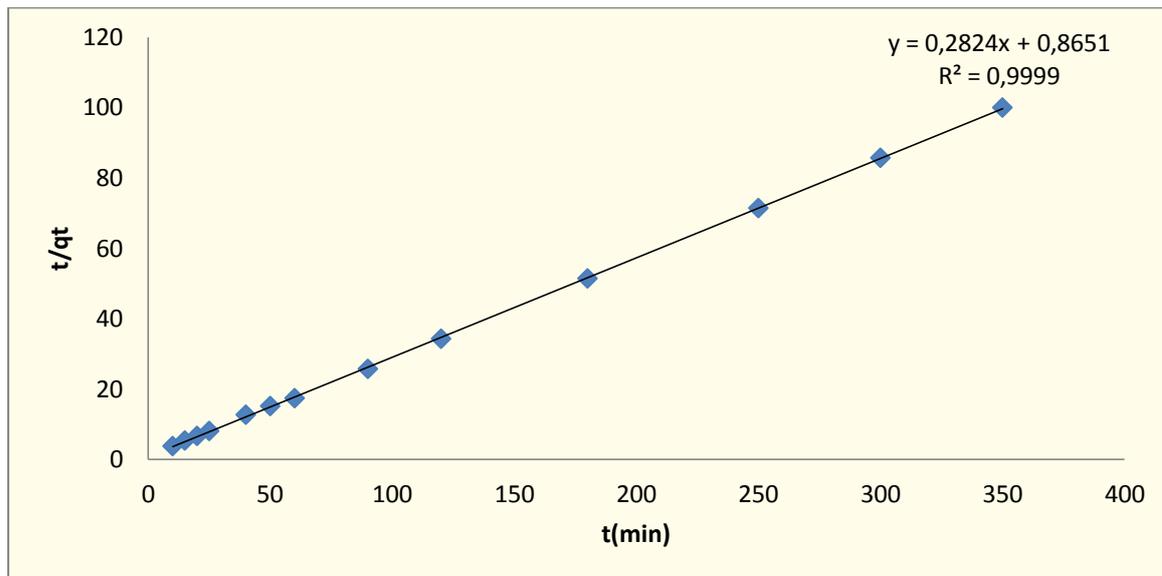


(C)

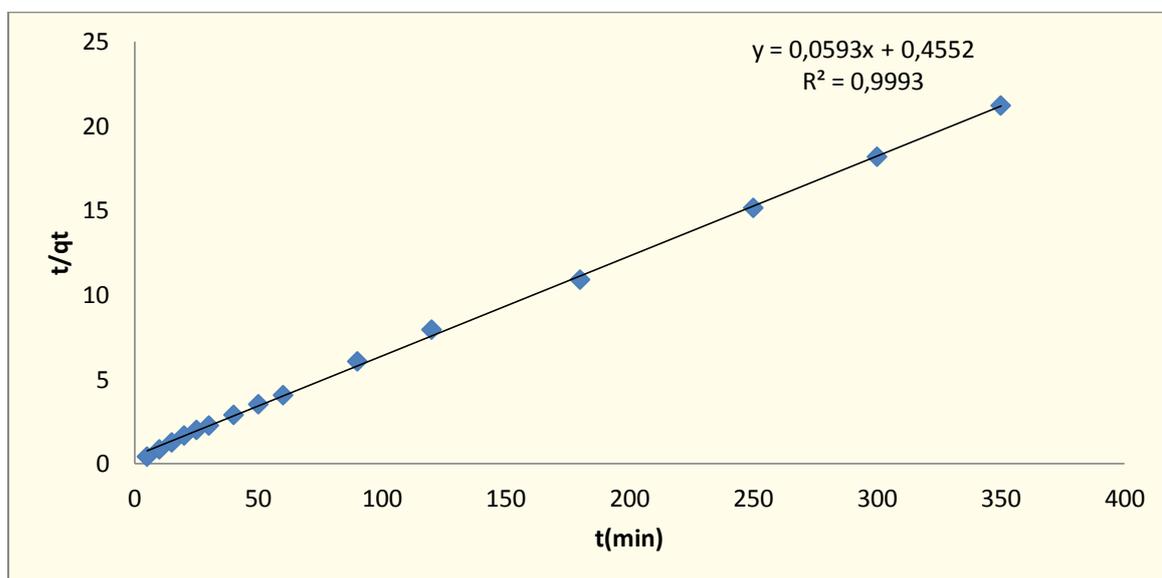
Figure V.10 : Application du modèle de pseudo premier ordre de la (A) :bleu cibacette et la (B) : brun solophenyle et la (C) :rouge ceylon pour le charbon actif.

V.2.2.2.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre

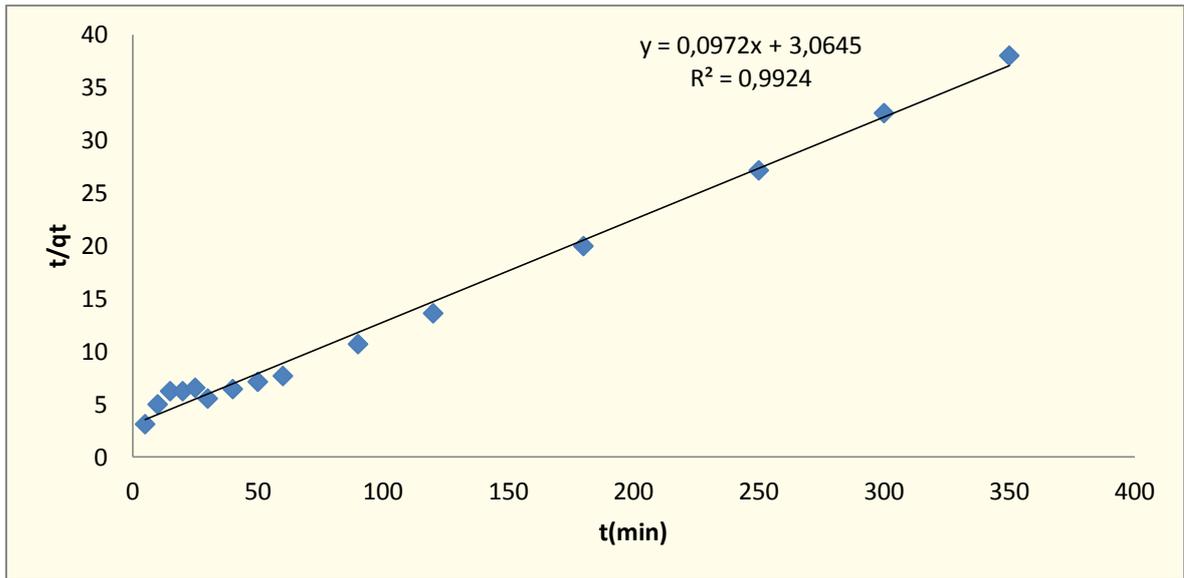
➤ Pour zéolithe ZSM-5 :



(A)



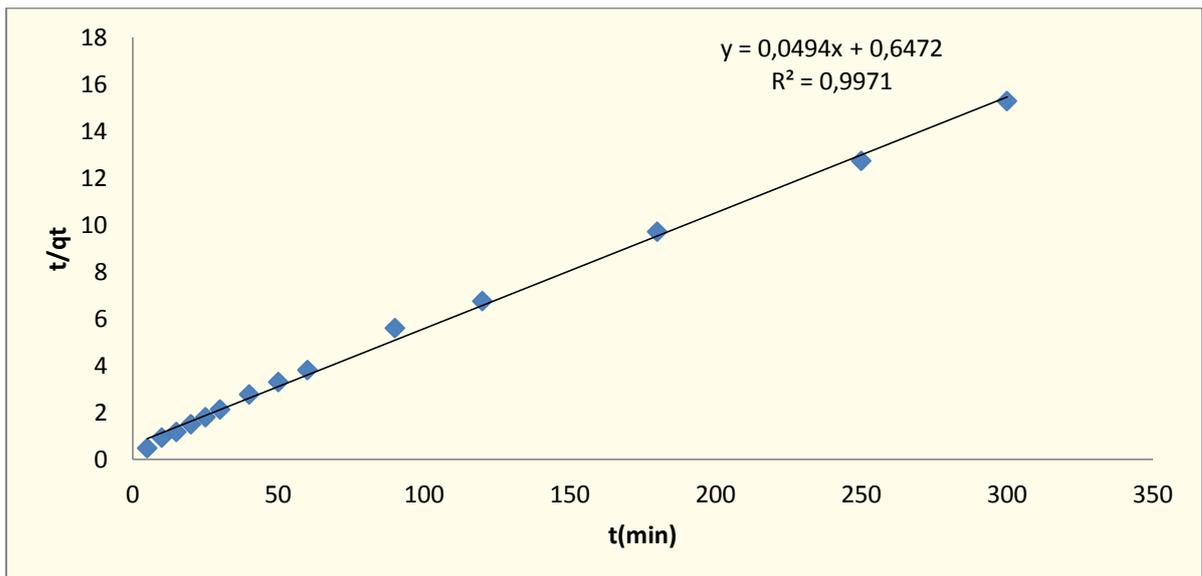
(B)



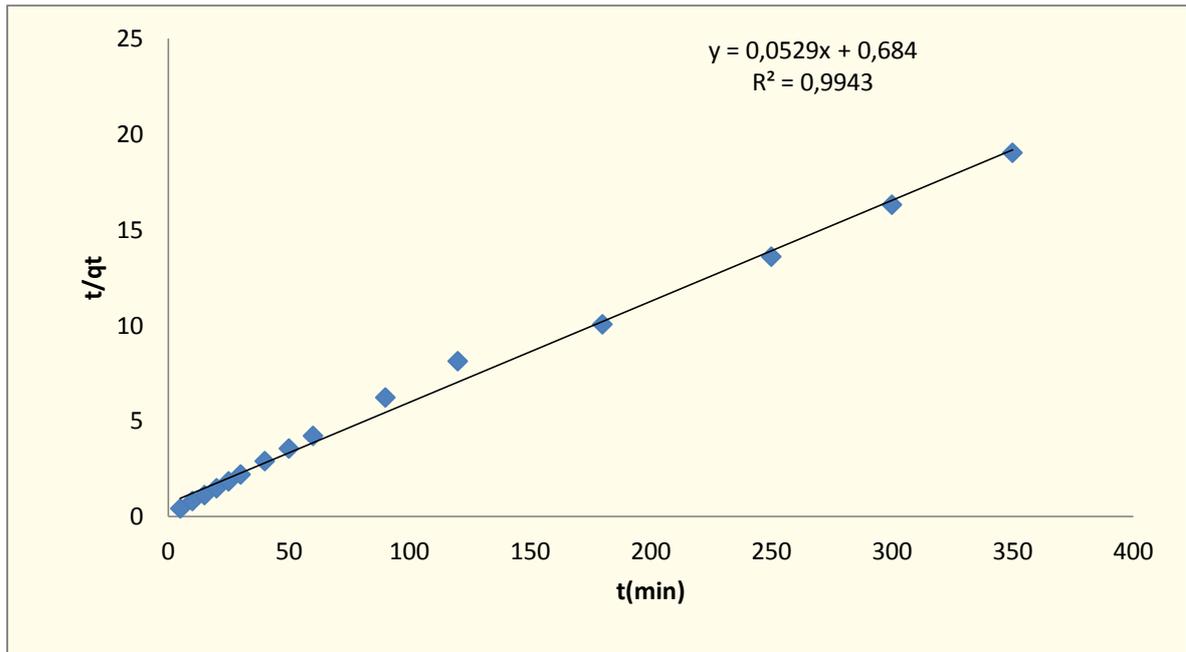
(C)

Figure V.11 : Application du modèle de pseudo-deuxième ordre la (A) :bleu cibacette et la (B) : brun solophenyle et la (C) :rouge ceylon pour la zéolithe ZSM-5.

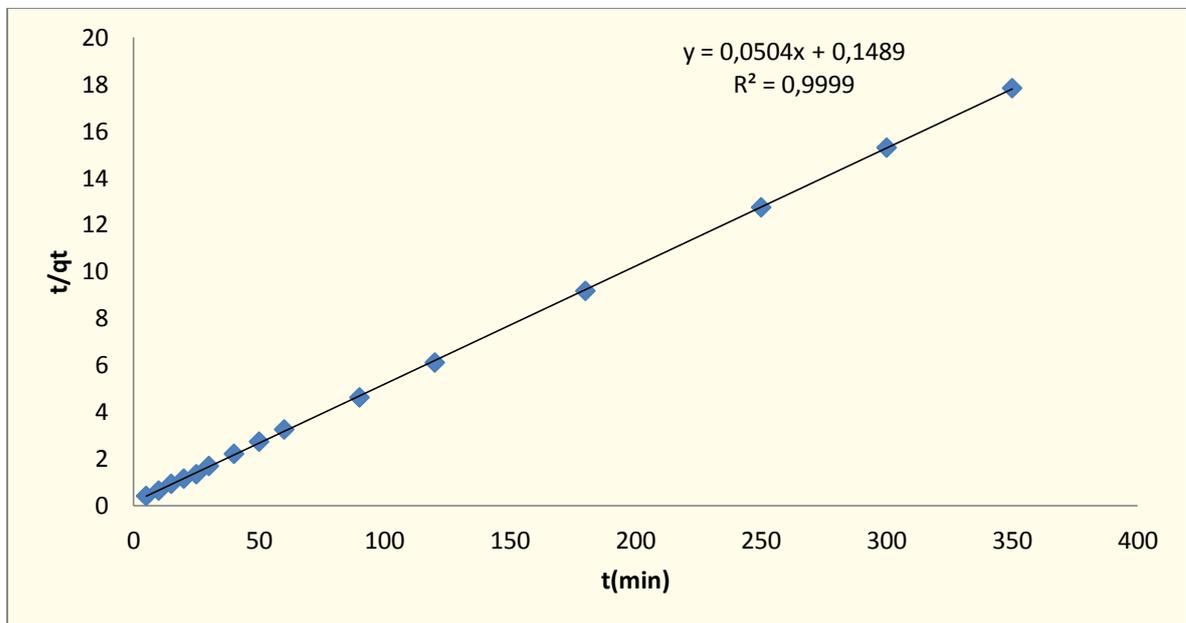
➤ Pour le charbon actif :



(A)



(B)



(C)

Figure V.12. Application du modèle de pseudo-deuxième ordre de la (A) :bleu cibacette et la (B) : brun solophenyle et la (C) :rouge cition pour le charbon actif.

Le tableau V.2 résume l'ensemble des paramètres des deux modèles :

Tableau V.2 : constantes des cinétiques d'adsorption des trois adsorbats pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

Modèle du pseudo-premier ordre						
Adsorbants	Bleu cibacette		Brun sololphenyle		Rouge ceylon	
	$K_1(\text{min}^{-1})$	R^2	$K_1(\text{min}^{-1})$	R^2	$K_1(\text{min}^{-1})$	R^2
zéolithe	0,097	0,9433	0,0124	0,892	0,0227	0,9634
Charbon actif	0,0117	0,9695	0,0112	0,7732	0,0389	0,9214
Modèle du pseudo-deuxième ordre						
Adsorbants	Bleu cibacette		Brun sololphenyle		Rouge ceylon	
	$K_2(\text{min}^{-1})$	R^2	$K_2(\text{min}^{-1})$	R^2	$K_2(\text{min}^{-1})$	R^2
Zéolithe	0,106	0,999	0,0077	0,9993	0,0030	0,9924
Charbon actif	0,0037	0,9971	0,0040	0,9943	0,017	0,9999

En examinant ces valeurs, nous pouvons constater que les cinétiques d'adsorption relatives aux deux adsorbants individuels sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, avec des coefficients de corrélation tous supérieurs à 0,99.

V.2.3 Isothermes d'adsorption

Les Figures V.13 et V.14 regroupent les différents tracés des isothermes d'équilibre d'adsorption de la zéolithe ZSM-5 et le charbon actif sur les trois colorants étudiées

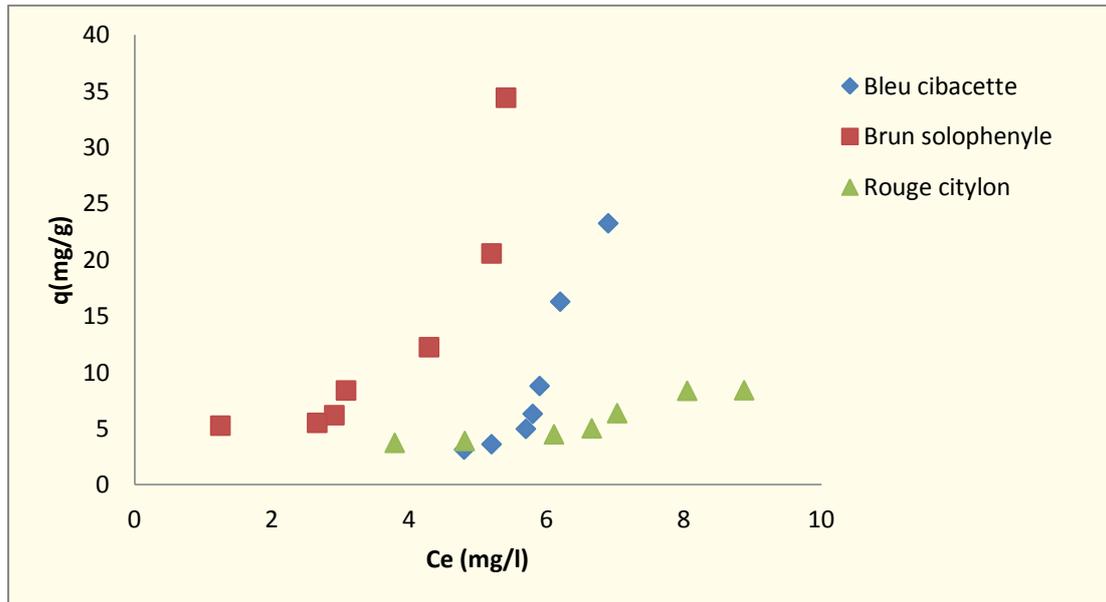


Figure.13 : Isotherme d'adsorption des trois colorants sur la zéolithe ZSM-5.

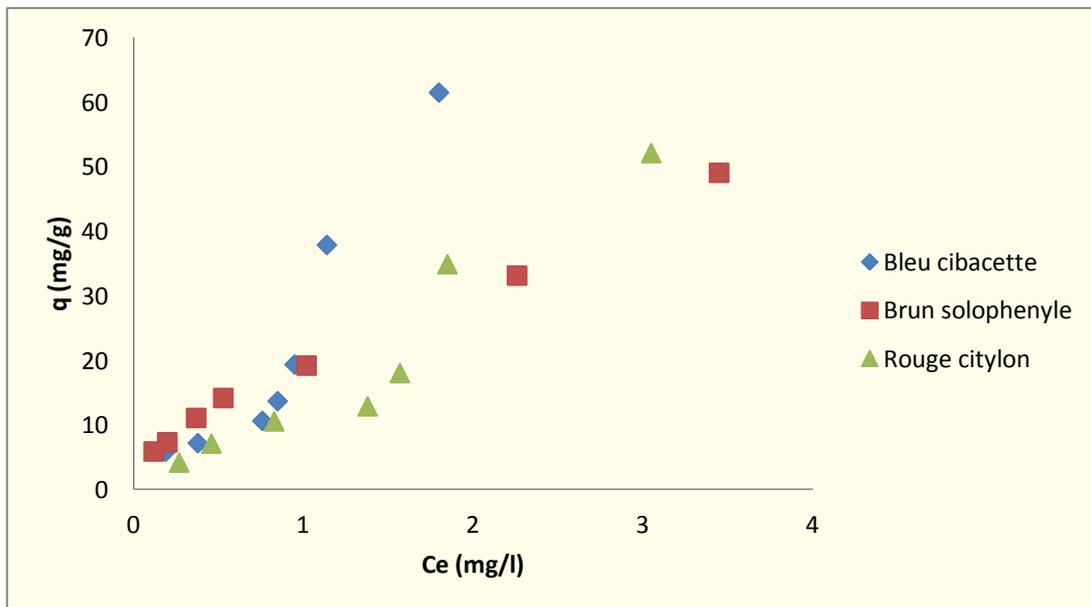


Figure.14 : Isotherme d'adsorption des trois colorants sur le charbon actif

Ces représentations graphiques montrent que l'allure de ces isothermes d'adsorption s'approche beaucoup plus du type S dans la classification de Giles et Coll pour les trois adsorbats sur les différents adsorbants.

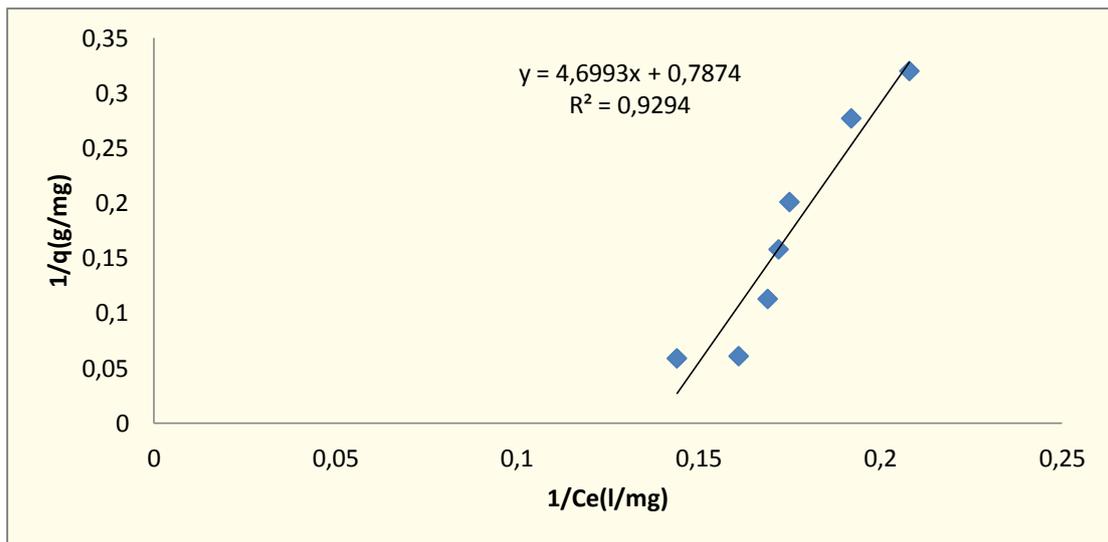
L'étude comparative des isothermes d'adsorption (Figures V.13, 14) montre de façon claire que la capacité d'adsorption dépend fortement de la nature d'adsorbant. En effet, la capacité d'adsorption des trois colorants est plus importante pour le charbon actif que pour la ZSM-5.

V.2.3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

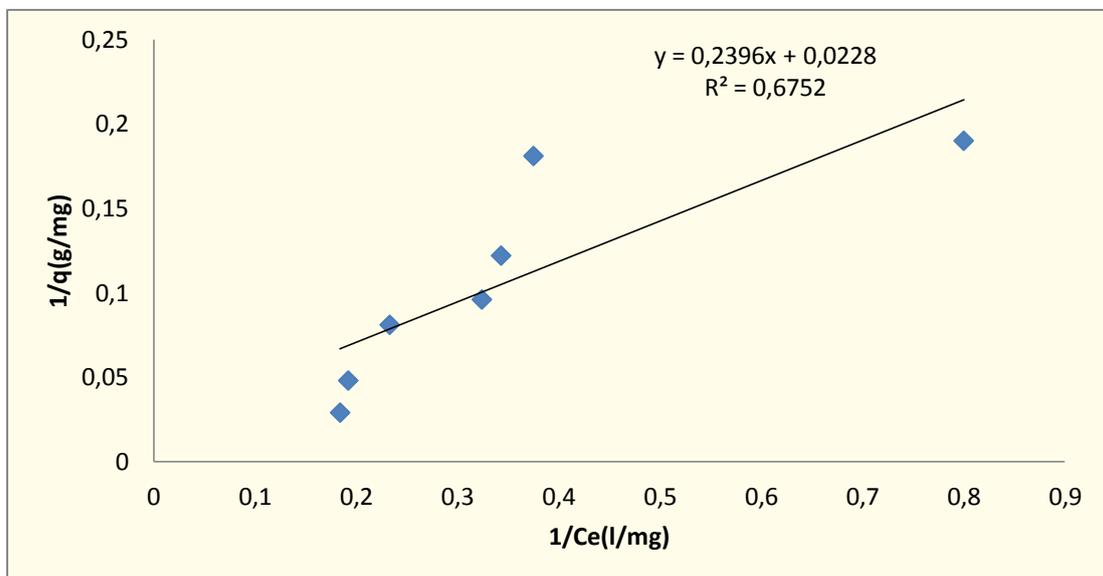
L'adsorption des différents colorants sur le charbon actif et la ZSM-5 est modélisée par l'équation de Langmuir et celle de Freundlich.

Les résultats sont résumés dans les tableaux de l'annexe (III) et les représentations graphiques sont les suivants :

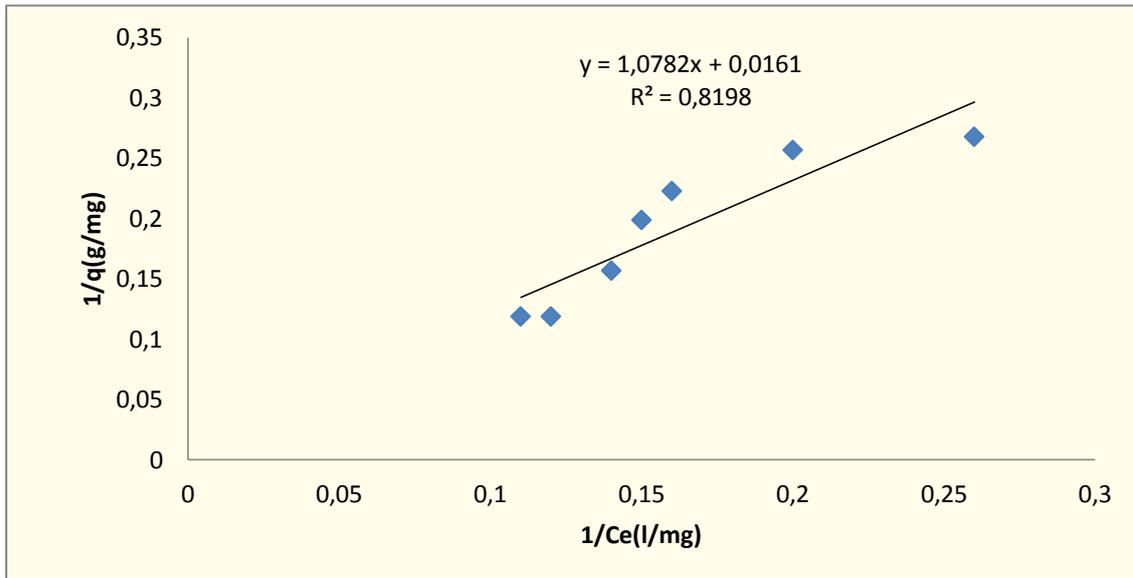
➤ La linéarisation avec le modèle de Langmuir donne :



(A)



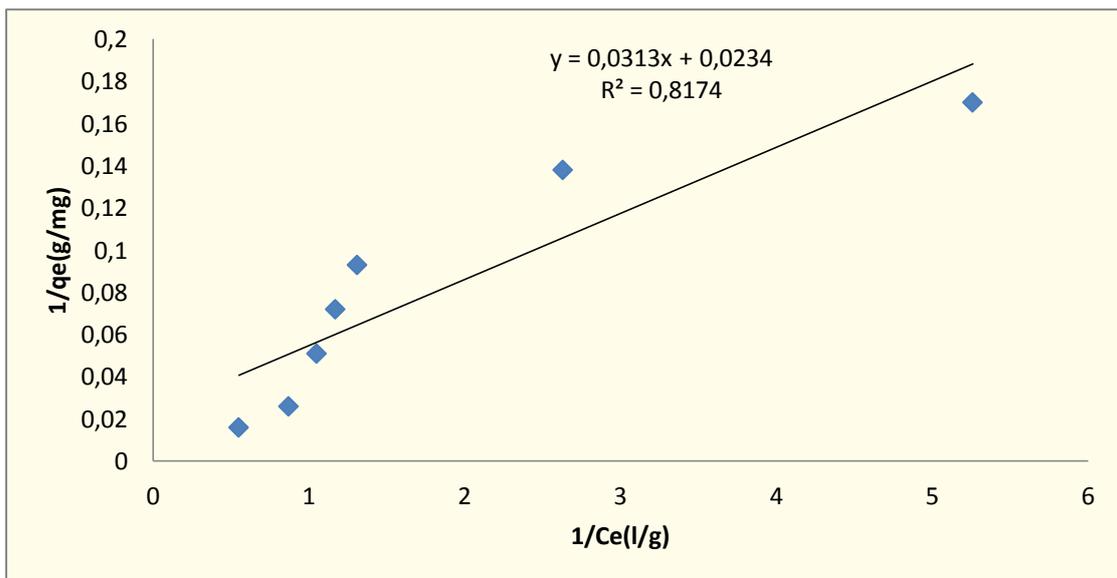
(B)



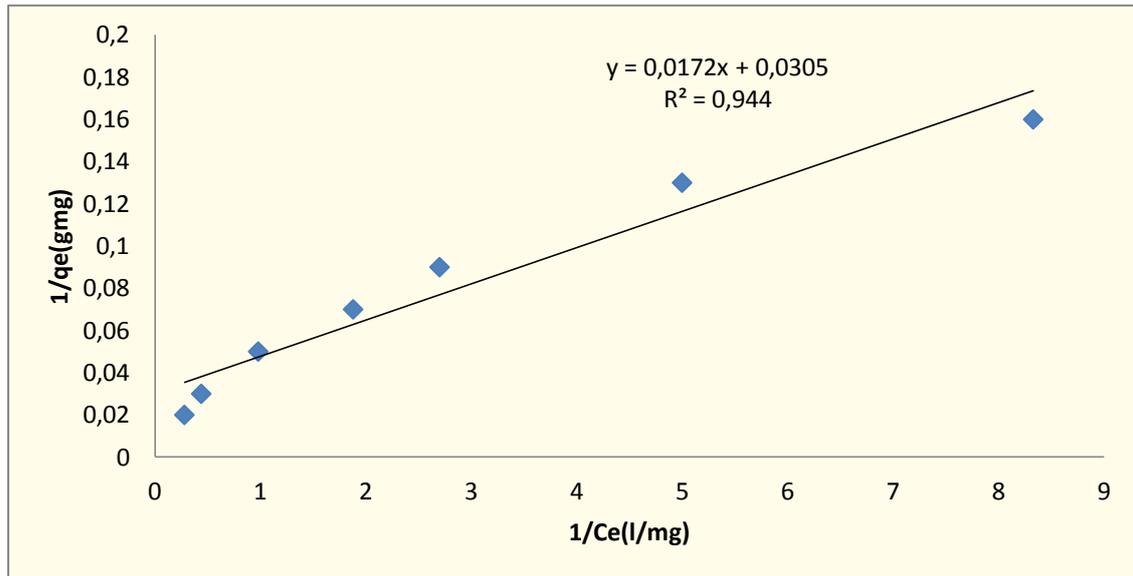
(C)

Figure V.15 : Linéarisation de l'isotherme d'adsorption par le modèle de Langmuir sur la zéolithe ZSM-5

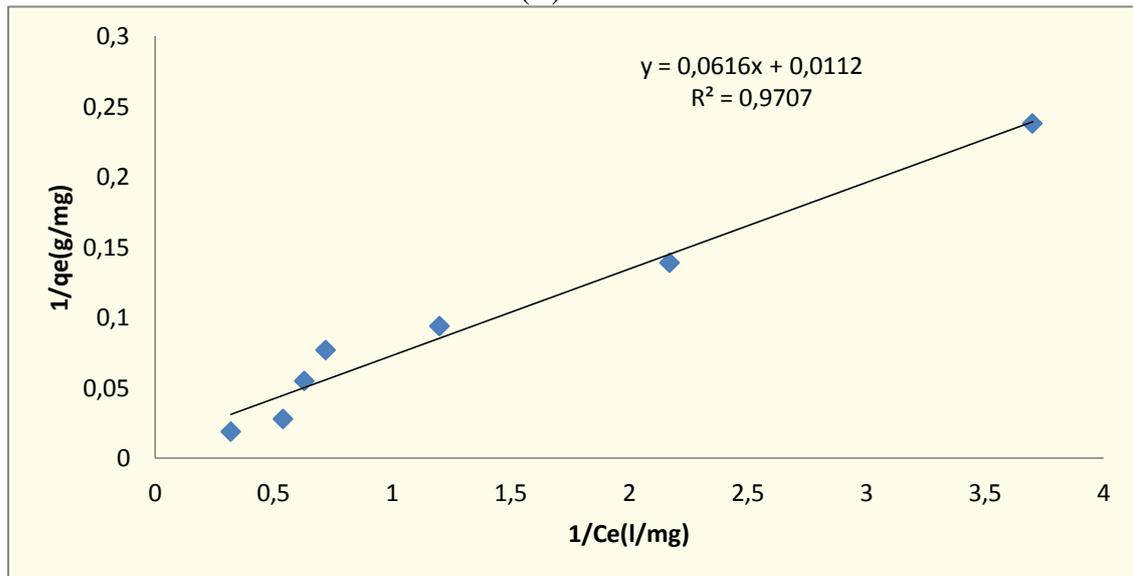
(A) Bleu cibacette, (B) Brun solophenyle, (C) Rouge cilylon



(A)



(B)



(C)

Figure V.16 : (A, B, C) : Linéarisation par le modèle de Langmuir d'adsorption du charbon actif

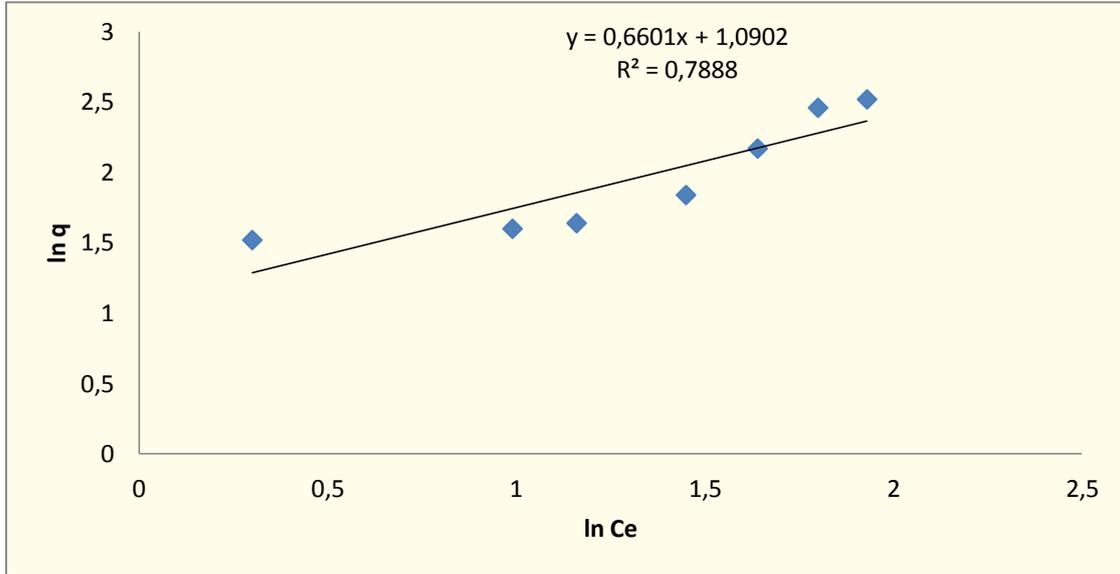
(A) Bleu cibacette, (B) Brun solophenyle, (C) Rouge citylon

Les figures V.15 et V.16 mettant en évidence une parfaite linéarité avec un facteur de corrélation appréciable. Ces résultats ont permis de calculer les coefficients de Langmuir résumé sur le tableau V.3 suivant :

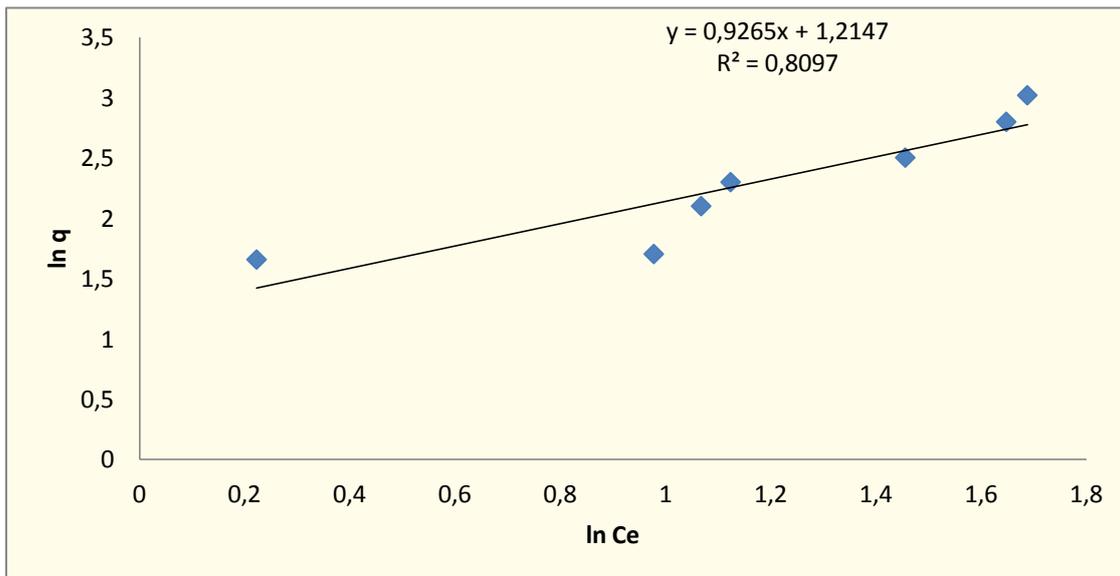
Tableau V.3 : les constantes de Langmuir et les coefficients de corrélations des différents colorants pour le charbon actif et la ZSM-5.

Adsorbats	Q _m (mg/g)		K (l/g)		R ²	
	AC	ZSM-5	CA	ZSM-5	CA	ZSM-5
Bleu cibacette	42,43	27,12	0,747	1,451	0,817	0,929
Brun solophenyle	32,78	43,85	1,773	0,095	0,944	0,675
Rouge citylon	89,28	62,11	0,181	0,014	0,970	0,819

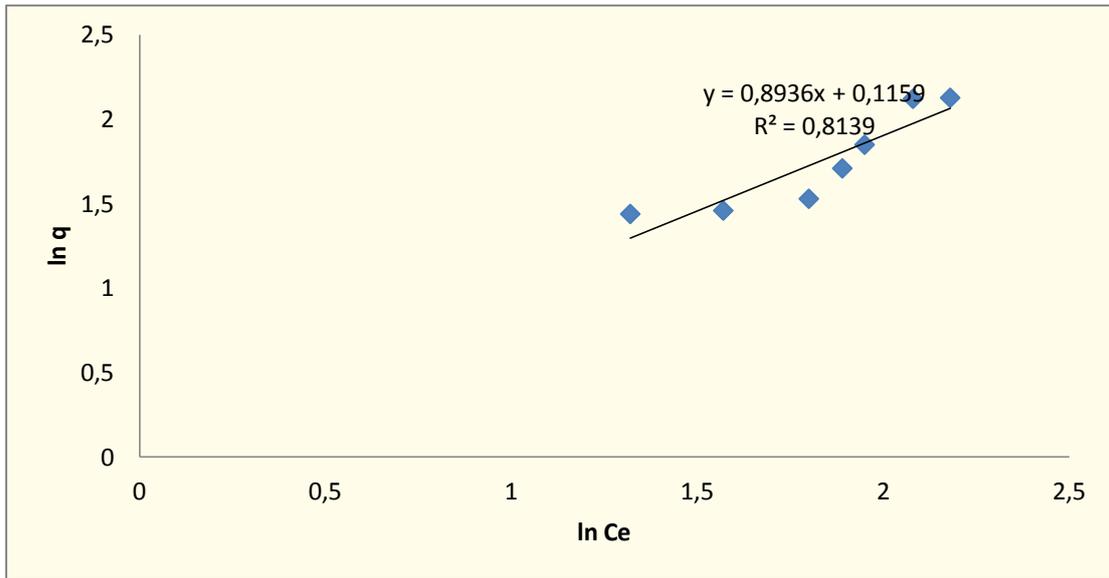
➤ La linéarisation de modèle Freundlich donne :



(A)



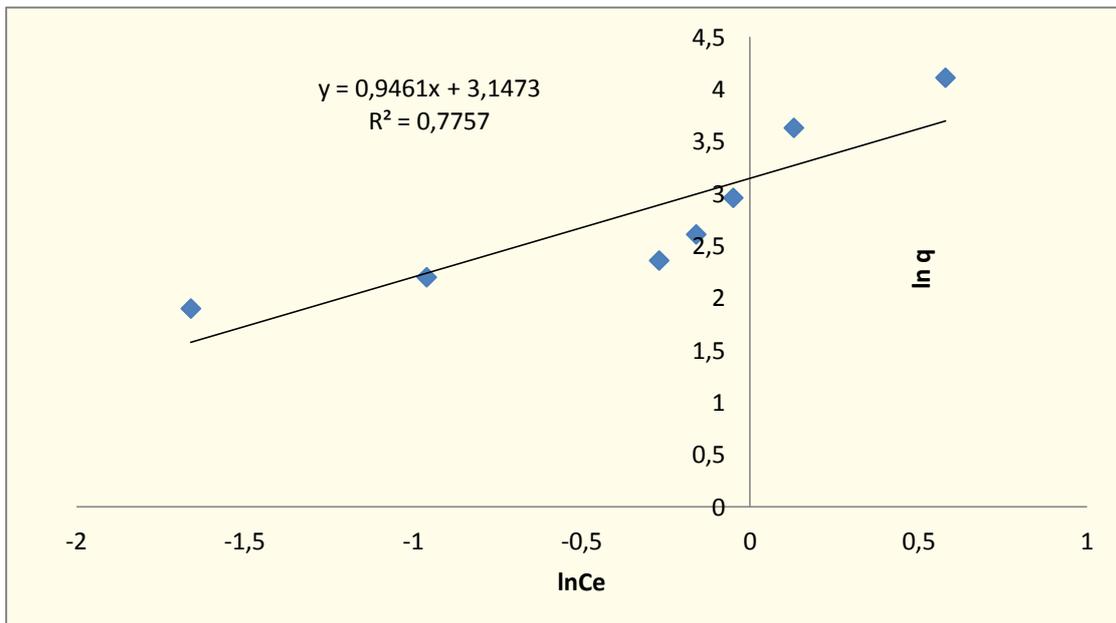
(B)



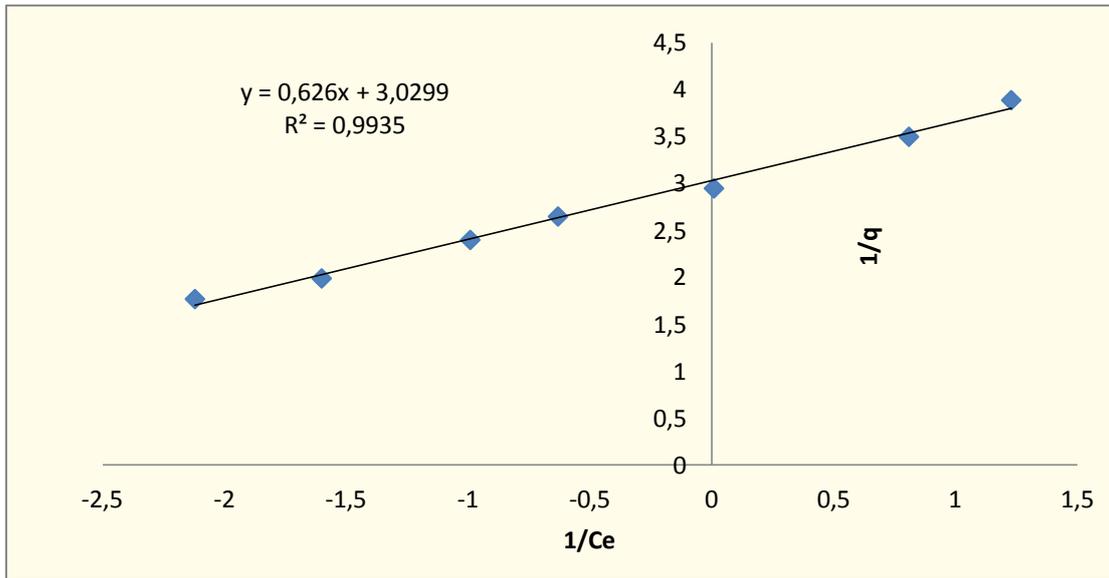
(C)

Figure V.17 : (A, B, C) : Linéarisation par le modèle de Freundlich d'adsorption du zéolithe ZSM-5

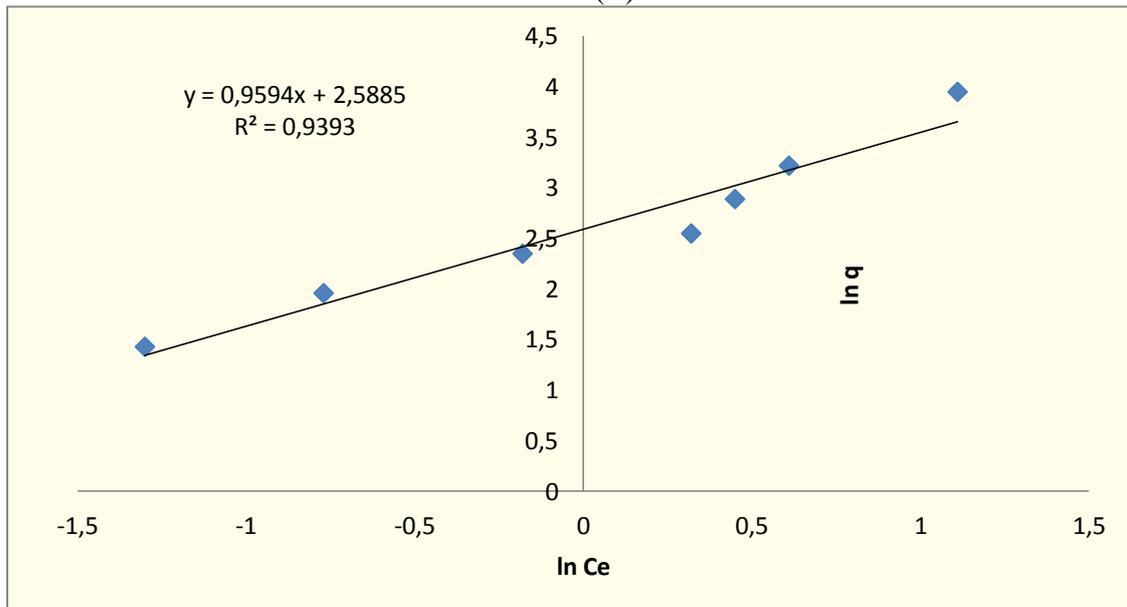
(A) Bleu cibacette, (B) Brun solophenyle, (C) Rouge ceylon



(A)



(B)



(C)

Figure V.18 : (a, b, c) : Linéarisation par le modèle de Freundlich d'adsorption du charbon actif

(a) Bleu cibacette, (b) Brun solophenyle, (c) Rouge ceylon

Les figures V.17 et V.18 montrent les droites de la linéarisation de Freundlich ce qui a permis de calculer ses constantes K et $1/n$ résumés sur le tableau V.4

Tableau V.4 : les constantes de Freundlich des différents colorants pour le charbon actif et le ZSM-5.

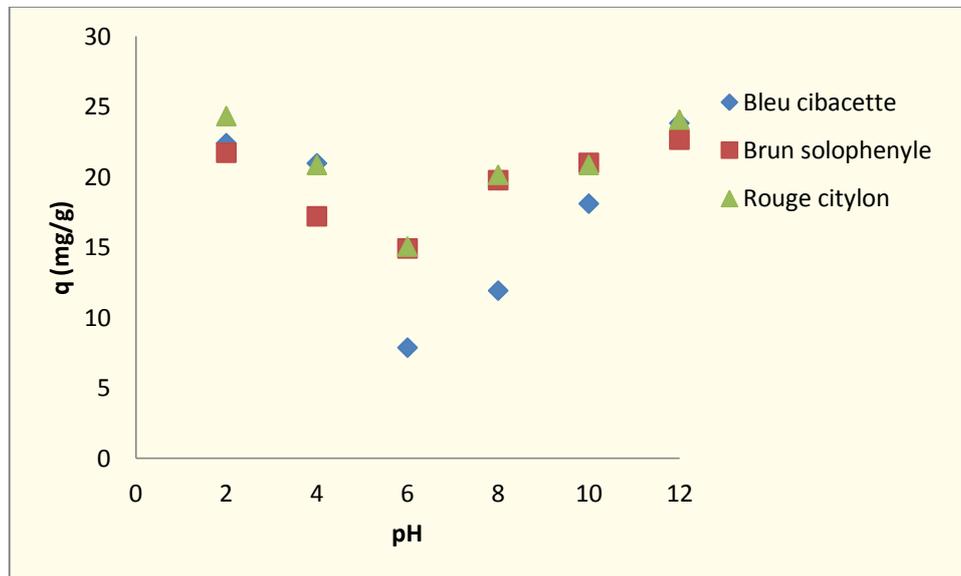
adsorbats	K _f (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ /g)		1/n		R ²	
	CA	ZSM-5	CA	ZSM-5	CA	ZSM-5
Bleu cibacette	23,27	2,974	0,946	0,660	0,775	0,788
Brun solophenyle	20,695	3,369	0,626	0,926	0,993	0,809
Rouge citylon	13,309	1,122	0,954	0,893	0,939	0,813

Comme cité précédemment l'adsorption est d'autant plus importante que le facteur 1/n est petit. En effet la plus basse valeur de 1/n (0.62) est obtenue sur le charbon CA.

V.2.4 Effet du pH

L'adsorption des colorants dépend du pH. Dans cette étude, on prend les valeurs suivantes du pH : 2, 4, 6, 8, 10, et 12.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux en annexe (III), alors que les graphes sont présentés comme suit :

**Figure V.19.** Effet du pH de la solution sur la capacité de rétention de la ZSM-5

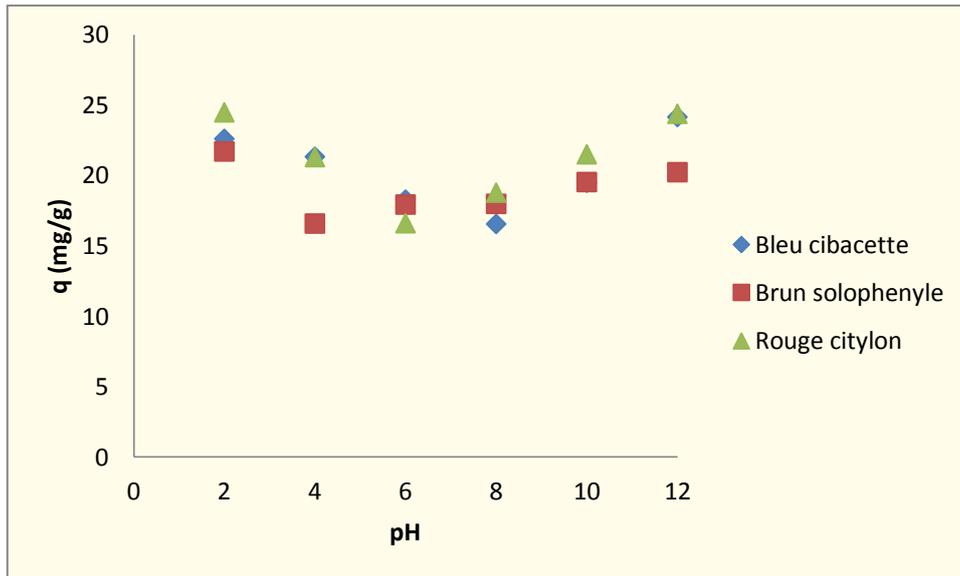


Figure V.20 : Effet du pH de la solution sur la capacité de rétention du charbon actif

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption, en particulier sur la capacité d'adsorption. Les figures V.19 et V.20 montrent l'effet du pH sur l'adsorption des trois colorants étudiés. On constate d'après ces courbes que la capacité d'adsorption pour les trois colorants est importante pour $\text{pH}=2$ et $\text{pH}=12$. Lorsque le pH augmente de 2 à 6, la capacité d'adsorption diminue et puis elle augmente quand le pH augmente de 6 à 12.

Les résultats montrent que le pH acide était favorable pour l'adsorption des trois colorants. Ces résultats corroborent les travaux menés par Ozacar et Sengil, le pH optimal pour l'adsorption des colorants dispersés est également à pH acide.

A l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives des colorants.

A pH basique malgré la présence des ions OH^- , on constate que la capacité est supérieure par rapport au pH neutre (5, 6, 7), donc on peut dire qu'il existe toujours une attraction entre les colorants et l'adsorbant et il n'y a pas une compétition entre les ions OH^- et les anions des colorants à pH basique.

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif l'étude de la rétention de trois colorants textiles en régime statique sur la zéolithe ZSM-5 et le charbon actif. L'étude en particulier de l'influence de certains paramètres (cinétique d'adsorption, pH, isothermes,) sur la rétention de ces adsorbats a retenu notre attention.

L'essentiel de travail peut se résumer dans les points suivants :

le titrage de Boehm a montré que la zéolithe ZSM-5 jouit d'une acidité maximale soit 258,33 eq mg/100g.

- Les cinétiques d'adsorption sur la zéolithe ZSM-5 sont plus rapides que sur le charbon actif.
- L'étude comparative de modélisation de la cinétique d'adsorption relatives aux trois adsorbats à montrer que la cinétique est décrites par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre et que la vitesse d'adsorption est réagit par l'affinité vis-à-vis adsorbant adsorbat.
- L'étude des isothermes d'adsorption montre de façon claire que la capacité d'adsorption dépend fortement de la nature d'adsorbant. Dans notre cas on a trouvé que la capacité d'adsorption des trois colorants est supérieure avec le charbon actif par contre avec la zéolithe ZSM-5
- Pour les conditions opératoires suivants : une concentration de 10mg/l ; une température de 25°C; un rapport de 0.05g d'adsorbant/50ml de la solution ; $\text{pH}_{\text{initial}} \approx 6$, ont permis d'aboutir au meilleur rendement d'adsorption de (98,1%) pour les trois adsorbats sur le charbon actif.
- On constate que la capacité est supérieure à pH acide et basique par rapport au pH neutre

Conclusion générale

Enfin, nous suggérons pour la suite de se travaille, d'étudier les points suivants :

- Analyses physico-chimique de surface plus approfondies tels que : la spectroscopie des photons électrons (XPS), la microscopie électronique (MEB) et mesure de la surface spécifique (BET).
- Etude de l'effet de certains paramètres pouvant influencer sur le phénomène d'adsorption tels que : la granulométrie, la température, la quantité d'adsorbant, la vitesse d'agitation, la présence d'autres polluants en solution, la comparaison avec d'autres adsorbants.

Bibliographique

- [1] S.kacha, M.S.Ouali, S.Elmalah, "Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium", rev. Sci.Eau, Vol. 2, pp. 233-248, 1997.
- [2] Su-hee Shin, yong-ha Kim, Su-Kyong Jung, Kuen-Hack Sub, Shin-Gyung, Sun Kwang Jeong, "combined performance of electrocoagulation and magnetic separation process for treatment of dye wastewater". Korean J. chem..eng, vol. 4, pp. 806-810, 2004.
- [3] S. Tahiri, A. Messaoudi, A.Alibizane, M. Azzi, M.Bouhria, S.Alami younsi, J Mabrou, "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on chrome-tanned solide wastes generated in the leather industry", water qual. Res, vol.38, n°2,paris, pp.393-411, Canada, 2003.
- [4] S.Albariji, M.Alamine, H.Kabli, A.Lacherai, A.El.bourine, "traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels ", C.R.chimie, vol.9, n°2, pp.1314-1321,2005.
- [5] Aklil. A, Mouflih. M, Sebti. S, phosphate naturel : Un nouveau adsorbant pour le traitement des eaux contenant des ions métalliques, es du 2ème colloque du GMRE et XXXIIème congrès du GFP.
- [6] Manole Greanca C., AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalitique), Thèse de doctorat de INP Toulouse, 2007.
- [7] T. Wigmans ; Carbon, 27, 13, (1989).
- [8] Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F. (1988). Active Carbon, New York..
- [9] Wang R.C., Kuo C.C., Shyu C.C. (1997). Adsorption of phenols onto granular active carbon in liquid-solid fluidized bed, J. Chem. Tech. Biotech., 68, 187-194.
- [10] Dubinin, M.M. (1979). Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., p.1961.
- [11] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, (1969).
- [12] Gregg, S.J., Sing, K.S. (1982). Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, London.
- [13] Suzuki, M. (1991). Adsorption engineering. New York, NY: Elsevier Science Publishing Company.

Bibliographique

- [14] Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, *Chemosphere*, 58, 1049-1070.
- [15] Villacanas, F., Pereira, M.F.R., Orfao, J.J.M. , Figueiredo, J.L. (2006). Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.*, 293, 128–136.
- [16] Internet: Site de l'international zeolite Association : www.iza.ethz.ch/IZA/index.html
- [17] Y. Huang, E. A. Havenga; *J. Phy. Chem. B*, 104, 5084, (2000).
- [18] J.Reungoat, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone.Application au traitement d'effluents aqueux industriels », these de doctorat , IUniversité de Toulouse,(2007) 85.
- [19] S.E.chitour, "physicochimie des surfaces"Ed.OPU, 1992.
- [20] G. coudere, "contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux" thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [21] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [22]- Bellir Karima : "Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges." Thèse, magistère Université mentouri Constantine (2002).
- [23] Baghriche OUALID, " Contribution de methodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse" MEMOIRE DE MAGISTER, Univ. Mentouri Constantine, 2005.
- [24] Noureddine BARKA, "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté", Thèse de doctorat, Université IBN ZOHR agadir, 2008.
- [25] N.Kalaa, K.Markantia.« Préparation de charbon actif à partir des noyaux des dates algérienne: application à l'adsorption du cadmium/etude comparative avec l'autre type de charbon » ; PFE ; Université de Blida ; (1999).
- [26] C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755-765.
- [27] ANN.ARBOR. Carbon adsorption hand Book. Science publication(1978)

Bibliographique

- [28] HEMSAS SABRINA, ‘‘contribution à l’étude de la décoloration des eaux sur grignons d’olives valorisés. Etude dynamique’’mémoire de magister, Université M’hamed bougara boumerdes, 2008.
- [29] O.Houhari ;C.Tifahi ; « etude systématique de l’oxydation à l’air du DRACO G60/Application aux polluants organiques » ; PFE ; Université de blida ; (2002).
- [30]N.Naib, ‘‘Etude du procédé d’adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d’olive, modélisation par les plans d’expérience’’ mémoire de magister, Université M’hamed bougara, boumerdes, 2006.
- [31] M.Mansour ; W.Setofe ; « Préparation de charbon actif à partir des noyaux d’olives, application à l’adsorption des polluants organiques » ; PFE ; Université de Blida ; (2005).
- [32]E.Zawlotzki, ‘‘Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d’oxydation avancée, electro-tenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques’’ , thèse de doctorat, Université de marne-la-vallée, 2004.
- [33] INRS ‘‘dermatoses professionnelles aux colorants’’, document pour le médecin de travail, N°100, 4^{ème} trimestre, 2004.
- [34] INRS ‘‘colorant réactifs dans le secteur de l’ennoblissement textile: pathologie allergique liées à leur utilisation’’, document pour le médecin de travail, N°85,1^{er} trimestre, 2001.
- [35] S.E. Manahan, Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., 1994.
- [36] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, JSDC, 114 (1998) 38-41.
- [37] P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.
- [38] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193.
- [39] M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3) (1993) 405- 414.
- [40] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutation research (506/507) (2002) 55-63.
- [41] Santé Canada, Chloration de l’eau, votre santé et vous, mars (1999).

Bibliographique

- [42] Santé Canada, Sous-produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999).
- [43] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au Canada, 19 (1998) p. 3.
- [44] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [45] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes Pigments 54 (2002) 67-78.
- [46]. Taylor et Jacobs (1996)
- [47]. E. Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 2004.
- [48] C. Raghavacharya, Chem. Eng. World 32 (1997) 53-54.
- [49]. S. Barclay, C. Buckley, (2000), Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [50]. P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72(1998), 289-302.
- [51]. E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, J. Hazard. Mat. 98(2003), 91-106.
- [52]. K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, Dyes Pigments 36(1998), 313-322.
- [53] I.LANGMUIR. « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum »; J. Am. chem. Soc. 40, (1918); pp: 1361-1370.
- [54] H.B. BOEHM and M. Voll. Carbon 8; (1970); p: 227.
- [55] J.M. OREILLY, R.A. MOSHER. Carbon 21; 47; (1983).
- [56] F. RSITANI ET AL., « Infrared analysis of carbon blacks »; Annunziata, Messina, Italy, (1996).

Bibliographique

[57] Bouchenafa-Saïb, N., Grange, P., Verhasselt, P., Addoun, F., Dubois, V., «Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports incatalytic hydrogenation of nitrobenzene», app. Catal , vol. 286, 2005, pp. 167-174.

[58] http://www.biophy_research.com/pdf/ftir.

[59] VERHASSELT. «Modification d'un catalyseur et de son support; caractérisation physico-chimique» ; mémoire d'ingénieur ; institut de Meurice ; juin ; (1996).

[60] Mahut Ozacar, I. Ayhan Sengil, 'Application of Kinetic models to the sorption of dispersed dyes onto alunite', colloids and surfaces A: physicochem. Aspects, vol.242, pp.105-113, 2004.

[61] C .Cardot, 'Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physico-chimique et biologiques cours et problèmes résolus' Ed-Ellipses, 1999.

ANNEXES

ANNEXE I

I.1 Les courbes d'étalonnage

Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes :

5mg/L ; 10mg/L ; 20mg/L ; 30mg/L;40 mg/L et 50mg/L

L'analyse par spectrophotomètre UV-visible aux longueurs d'ondes appropriées, a donné les résultats suivants :

➤ **Pour le bleu cibacette**

C (mg/l)	5	10	20	30	40	50
Abs (nm)	0,052	0,114	0,2	0,321	0,403	0,533

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante :

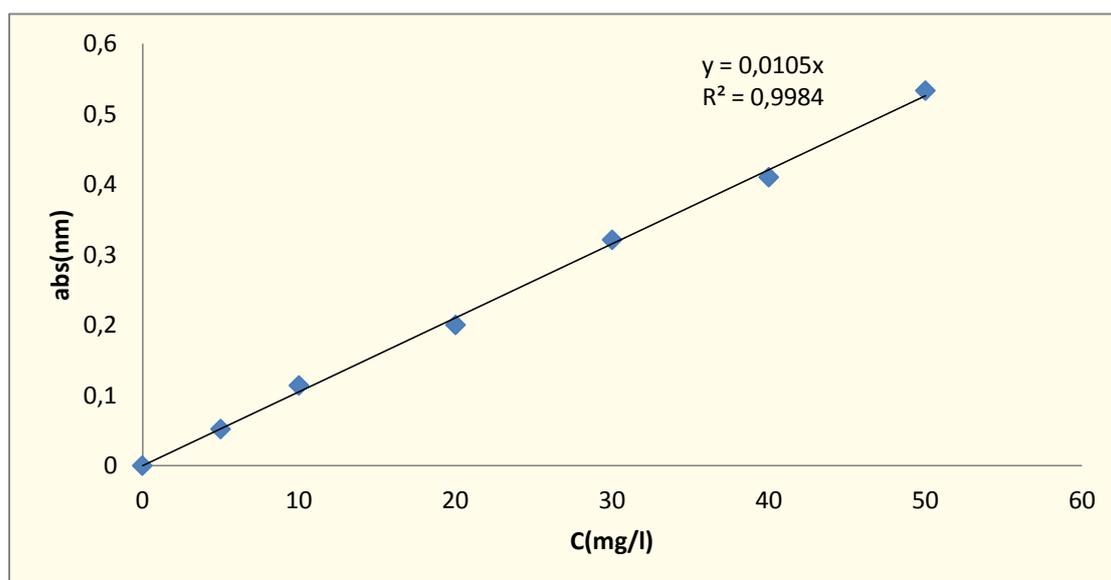


Figure I.1 : Courbes d'étalonnage de bleu cibacette.

ANNEXES

➤ Pour le brun solophenyle

C(mg/l)	5	10	20	30	40	50
Abs (nm)	0,130	0,240	0,480	0,72	0,98	1,213

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante :

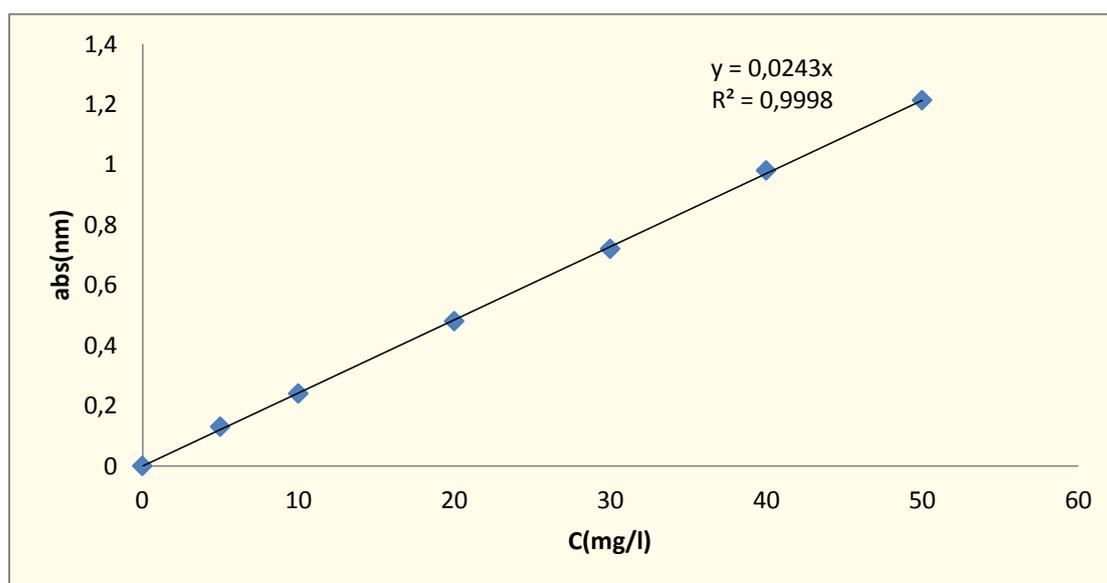


Figure I.2 : Courbes d'étalonnage de brun solophenyle.

➤ Pour le rouge cilylon

C(mg/l)	5	10	20	30	40	50
Abs(nm)	0,05	0,115	0,2	0,345	0,447	0,521

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante :

ANNEXES

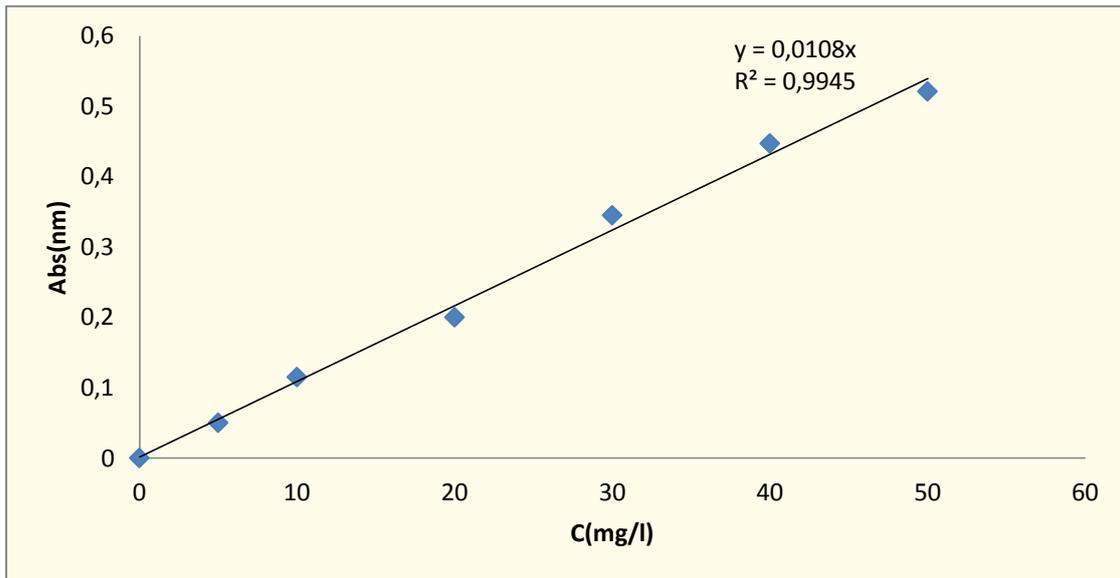
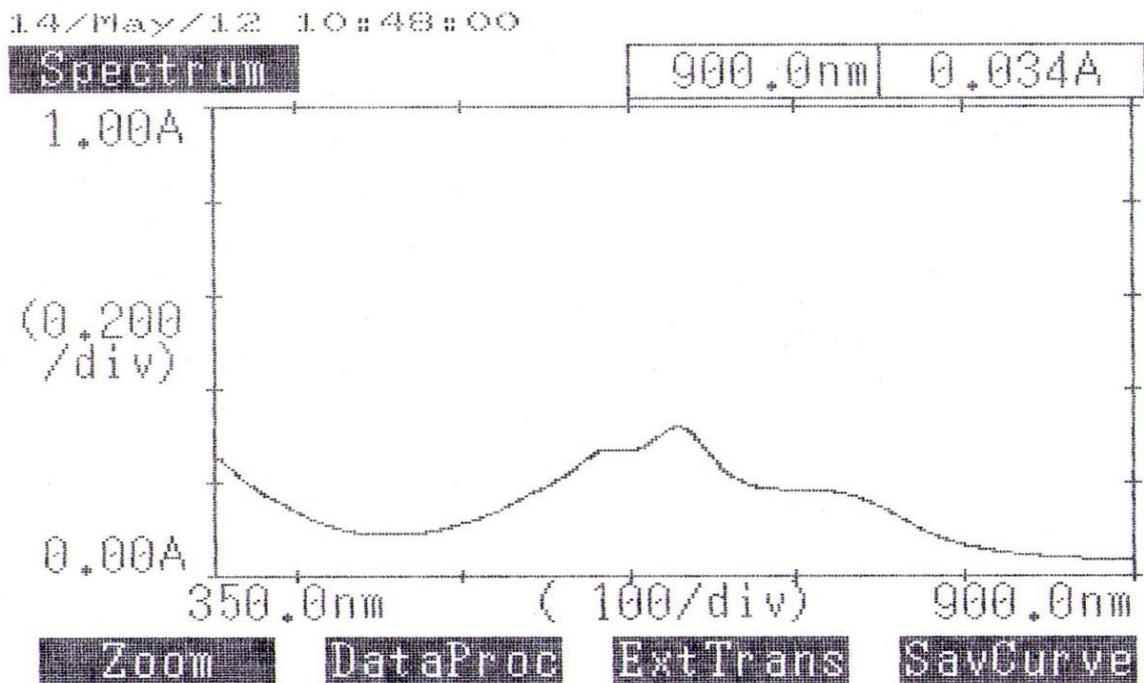


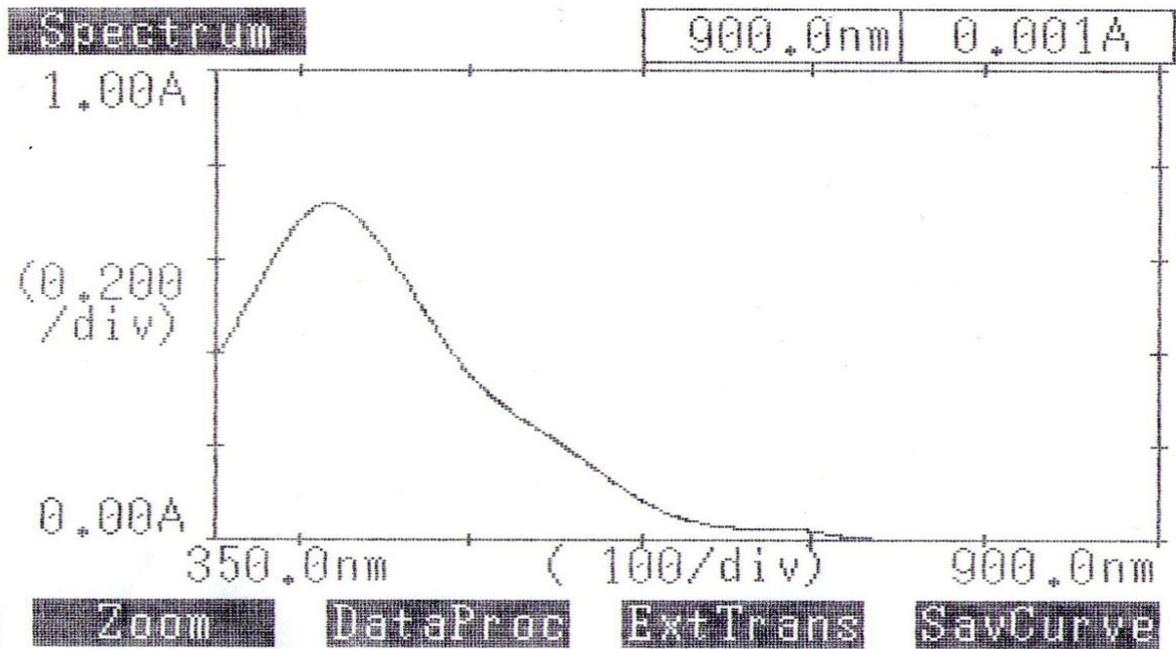
Figure I.3: Courbes d'étalonnage de rouge citylon.

I.2 balayage spectral des trois colorants

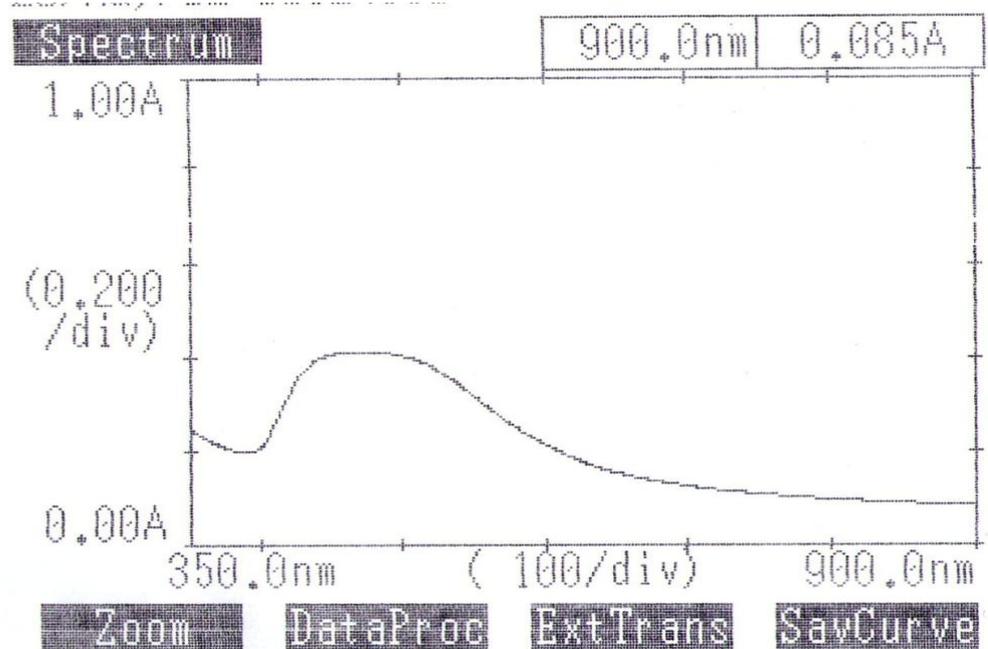


(A)

ANNEXES



(B)



(C)

Figure 10 : Spectres d'absorbance du Bleu cibacettel (A), du Brun solophenyle (B) Et du Rouge cilylon (C)

ANNEXES

ANNEXE II

II. Cinétique d'adsorption

II.1 Pour le charbon actif

t(min)	Quantité adsorbé (mg/g)		
	bleu cibacette	brun solophenyle	rouge ctylon
0	0	0	0
5	10,2	11,74	12,04
10	10,58	12,22	15,34
15	12,66	13,38	16,12
20	13,22	13,46	17,3
25	13,78	13,54	17,48
30	13,98	13,62	17,68
40	14,34	13,78	18,06
50	15,1	14,02	18,26
60	15,68	14,2	18,46
90	16,04	14,44	19,48
120	17,01	14,76	19,62
180	18,5	16,03	19,62
250	19,62	18,38	19,62
300	19,62	18,38	19,62
350	19,62	18,38	19,62

ANNEXES

II.2 pour la zéolithe ZSM-5

t(min)	Quantité adsorbé (mg/g)		
	bleu cibacette	brun solophenyle	rouge citylon
0	0	0	0
5	1,6	11,68	0
10	2	11,76	2,65
15	2,4	11,84	2,8
20	3,2	11,92	3
25	3,8	12,5	3,1
30	5,4	13,26	3,2
40	6,2	13,84	3,15
50	7	14,18	3,3
60	7,8	14,76	3,45
90	8,4	14,84	3,5
120	8,8	15,1	3,5
180	9	16,5	3,5
250	9,2	16,5	3,5
300	9,2	16,5	3,5
350	9,2	16,5	3,5

ANNEXES

ANNEXE III

LES RESULTATS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU BLEU CIBACETTE ET BRUN SOLOPHENYLE ET DU ROUGE CITYLON SUR LA ZEOLITHE ZSM-5 ET LE CHARBON ACTIF

I.1 Isothermes d'adsorption

I.1.1 Isothermes d'adsorption du bleu cibacette

	m (mg)	2	3,5	7	10	13	20	25
Zéolithe ZSM-5	Ce(mg/l)	6,9	6,2	5,9	5,8	5,7	5,2	4,8
	q(mg/g)	23,25	16,28	8,78	6,3	4,96	3,6	3,12
Charbon actif	Ce(mg/l)	1,80	1,14	0,95	0,85	0,76	0,38	0,19
	q(mg/g)	61,5	37,9	19,38	13,71	10,65	7,21	5,88

I.1.2 Isothermes d'adsorption du brun solophenyle

	m (mg)	2	3,5	7	10	13	20	25
Zéolithe ZSM-5	Ce(mg/l)	5,41	5,2	4,29	3,08	2,91	2,66	1,25
	q(mg/g)	34,42	20,57	12,23	8,38	6,18	5,5	5,25
Charbon actif	Ce(mg/l)	3,45	2,26	1,02	0,53	0,37	0,20	0,12
	q(mg/g)	49,07	33,15	19,22	14,20	11,11	7,34	5,92

ANNEXES

I.1.3 Isothermes d'adsorption du rouge ceylon

	m (mg)	2	3,5	7	10	13	20	25
Zéolithe ZSM-5	Ce(mg/l)	8,88	8,05	7,03	6,66	6,11	4,81	3,79
	q(mg/g)	8,4	8,35	6,36	5,01	4,48	3,89	3,72
Charbon actif	Ce(mg/l)	3,05	1,85	1,57	1,38	0,83	0,46	0,27
	q(mg/g)	52,12	34,92	18,05	12,91	10,57	7,15	4,2

I.2 Effet de PH

I.2.1 Effet de pH sur l'adsorption du bleu cibacette

	PH	2	4	6	8	10	12
ZSM-5	Abs	0,011	0,017	0,072	0,055	0,029	0,005
	Ce	1,04	1,61	6,85	5,23	2,76	0,47
	Q(mg/g)	22,4	20,97	7,87	11,92	18,1	23,82
Charbon actif	Abs	0,009	0,015	0,028	0,035	0,023	0,003
	Ce	0,95	1,46	2,68	3,37	2,2	0,33
	Q(mg/g)	22,62	21,35	18,3	16,57	19,5	24,17

ANNEXES

I.2.2 Effet de pH sur l'adsorption du brun solophenyle

	PH	2	4	6	8	10	12
ZSM-5	Abs	0,032	0,076	0,098	0,051	0,039	0,023
	Ce	1,31	3,12	4,03	2,09	1,60	0,94
	Q(mg/g)	21,72	17,2	14,92	19,77	21	22,65
Charbon actif	Abs	0,024	0,081	0,068	0,068	0,052	0,46
	Ce	1,73	3,36	2,82	2,8	2,18	1,9
	Q(mg/g)	21,72	16,6	17,95	18	19,55	20,25

I.2.3 Effet de pH sur l'adsorption du rouge citylon

	PH	2	4	6	8	10	12
ZSM-5	Abs	0,003	0,018	0,043	0,021	0,018	0,004
	Ce	0,27	1,66	3,98	1,94	1,66	0,37
	Q(mg/g)	24,32	20,85	15,05	20,15	20,85	24,07
Charbon actif	Abs	0,002	0,015	0,036	0,026	0,015	0,002
	Ce	0,2	1,47	3,35	2,48	1,39	0,24
	Q(mg/g)	24,5	21,32	16,62	18,8	21,52	24,4