

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل -

Université MOHAMED SEDDIK BENYAHYIA –Jijel



Faculté des sciences et de la technologie

Département de génie de procédés

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du Diplôme de master

Filière : Science et génie de l'environnement

Option : génie de procédés de l'environnement

Thème

**Etude de l'adsorption du Crystal Violet par le feldspath  
d'Ain Barbar (Annaba)**

Préparer par

- ❖ FAFA SADJIA
- ❖ DEHMEN SOUMIA

Proposé par

- ❖ Dr. BOUKHEMKHEM ALI

Année 2020/2021



## *Remerciement*

Avant tout, nous remercions le bon dieu de nous avoir donnée la force et la volonté pour réaliser ce travail.

Nous adressons tous nos remerciements à monsieur **Boukhemkhem Ali**, pour l'intérêt qu'il a accordé à notre travail en acceptant d'être le rapporteur de ce mémoire et pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Un grande merci également à Pr.Zazoua Ali et Dr. Krika Fouad qui nous ont fait l'honneur de faire partie de jury de ce travail.

Encore, Nous tenons à remercier l'ensemble des enseignants ayant participé à notre formation en génie des procédés.

Nous adressons un grand merci à l'ensemble du personnels du laboratoire pédagogique du département du Génie des Procédés d'université Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel pour leurs conseils et leurs aides du cours de la réalisation de ce travail, sans oubliées les ingénieurs du laboratoire des matériaux et environnement.

Mes derniers remerciements et ce, ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

# *Dédicace*

*Je dédie Ce Travail*

*À ma Mère, pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices.*

*À mon Père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordée.*

*À mes Frères*

*À mes chères*

*À toute ma Famille*

*À mon binôme Sadjia*

*Mes amies*

*Et tous ceux qui m'aiment.....*

*Sans oublier tout les Professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.*

*Soumia*





*Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A mes chers parents et mon mari . Je prie  
Dieu pour qu'ils aient une bonne santé et  
longue vie.*

*A mes sœurs*

*A mes frères*

*A tous ceux qui me sont chères*

***SADJIA***



# Sommaire

## Liste figure

## Listes de tableaux

## Liste des symboles et abréviations

## Introduction général ..... 1

## Chapitre I: Partie théorique

### I.1 les colorants..... 3

#### I.1.1 Définition..... 3

#### Tableau I.1: principaux groupements chromophores et auxochromes ..... 3

##### I.1.2 Classification des colorants ..... 3

##### I.1.3 Utilisation des colorants ..... 4

##### I.1.4 Toxicité des colorants ..... 5

##### I.1.5 Aperçu sur le cristal violet (CV)..... 5

##### I.1.6 Méthodes de traitement des effluents colorés..... 6

### I.2 Phénomène d'adsorption ..... 8

#### I.2.1 Définition ..... 8

#### I.2.2 Types d'adsorption ..... 8

##### I.2.2.1 L'adsorption physique ..... 8

##### I.2.2.2 L'adsorption chimique..... 8

#### I.2.3 Description du mécanisme d'adsorption ..... 9

#### I.2.4 Cinétique d'adsorption..... 10

#### I.2.5 Isothermes d'adsorption..... 11

##### I.2.5.1 Classifications des isothermes d'adsorption en phase liquide ..... 12

#### I.2.6 Modélisation des isothermes d'adsorption ..... 13

##### I.2.6.1 Modèle de Langmuir ..... 13

##### I.2.6.2 Modèle de Freundlich ..... 14

##### I.2.6.3 Modèle de Redlich-Peterson ..... 14

I.2.6.4	Modèle de Langmuir-Freundlich .....	15
<b>I.3</b>	<b>Approche thermodynamique .....</b>	<b>15</b>
<b>I.4</b>	<b>Les adsorbants .....</b>	<b>17</b>
I.4.1	Définition .....	17
I.4.2	choix d'un adsorbant.....	17
I.4.2.1	Capacité.....	17
I.4.2.2	Sélectivité.....	17
I.4.2.3	Regénérabilité .....	17
I.4.2.4	Résistance mécanique, chimique et thermique .....	18
I.4.2.5	Cout de fabrication.....	18
I.4.3	Les propriétés des adsorbants .....	18
I.4.3.1	Structure poreuse.....	18
I.4.3.2	Surface spécifique .....	19
I.4.4	Principaux types d'adsorbants .....	19
I.4.4.1	Le charbon actif .....	19
I.4.4.2	Zéolithes .....	20
I.4.4.3	Alumines activées .....	20
I.4.4.4	Gels de silice .....	20
I.4.4.5	Argiles .....	21
I.4.4.6	Les feldspaths.....	21
<b>I.5</b>	<b>Les plans factoriels complets à deux niveaux .....</b>	<b>23</b>
I.5.1	Finalité .....	23
I.5.2	Modèle mathématique .....	23
I.5.3	Variables centrées réduites .....	24
I.5.4	Propriétés de la matrice de la planification des expériences .....	25
I.5.5	Surface de réponses .....	26
I.5.6	Effet globale et moyen d'un facteur .....	26

## **Chapitre II: Etude expérimental**

<b>II.1 Caractérisation de l'adsorbant.....</b>	<b>28</b>
II.1.1 La composition chimique .....	28
II.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR) .	29
II.1.3 pH de la charge nulle (pH zpc).....	30
II.1.4 Analyse par spectrophotométrie UV-Visible .....	31
II.1.4.1 Réalisation de la mesure UV-Visible.....	31
<b>II.2 Etude de l'adsorption de CV sur le KF .....</b>	<b>32</b>
II.2.1 Montage expérimental .....	32
II.2.2 Etude de l'établissement de l'équilibre .....	33
II.2.3. Etude de l'influence de différents paramètres .....	34
II.2.3.1 Effet de la vitesse d'agitation .....	34
II.2.3.2 Effet du pH initial (pH <sub>i</sub> ).....	35
II.2.3.3 Effet de masse .....	36
II.2.3.4 Effet de la température.....	37
II.2.3.5 Etude cinétique .....	38
II.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	39
II.2.4.1 Modèles pseudo premier ordre (PPO) .....	39
II.2.4.2. Modèle pseudo second ordre (PSO) .....	40
II.2.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	41
II.2.5 Modélisation de l'isotherme d'adsorption du CV sur le KF .....	42
II.2.6. Etude thermodynamique de l'adsorption du CV .....	44
II.3.1 Choix des facteurs .....	45
II.3.2 Graphique en cube .....	47
II.3.2 Tests de signification des termes ses modèle .....	47
II.3.3 Graphique des effets principaux.....	51

II.3.4 Graphique d'interactions .....	51
II.3.5 Surface de réponse et contours des iso-réponses.....	52
<b>Conclusion .....</b>	<b>53</b>



## Liste figure

### Chapitre I

<b>Figure I 1 :</b> Structure chimique du (CV) .....	6
<b>Figure I 2:</b> Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux.....	10
<b>Figure I 3:</b> Isothermes d'adsorption en phase liquide .....	12
<b>Figure I 4:</b> Représentation schématique de différents types de pores.....	18
<b>Figure I 5:</b> Représentation de la porosité du charbon actif.....	19
<b>Figure I 6:</b> Représentation de la zéolithe.....	20
<b>Figure I 7:</b> Représentation des grains des alumines activées. ....	20
<b>Figure I 8:</b> Représentation des gels de silice .....	21
<b>Figure I 9:</b> Représentation de l'argile.....	21
<b>Figure I 10:</b> Structure d'un feldspath . ....	22
<b>Figure I 11:</b> Cube des variables centrées réduite.....	25
<b>Figure I 12:</b> Optimiser l'adsorption de colorant sur un déchet dérivé. ....	26
<b>Figure I 13:</b> diagramme des effets des paramètres .....	27
<b>Figure I 14:</b> Graphique d'interaction des paramètres.....	27

### Chapitre II

<b>Figure II 1:</b> Feldspath du gisement d'Ain Barbar (KF).....	28
<b>Figure II 2:</b> image MEB du KF .....	29
<b>Figure II 3:</b> Spectres FTIR de KF .....	29
<b>Figure II 4:</b> pH <sub>zpc</sub> du KF.....	30
<b>Figure II 5:</b> Spectrophotomètre UV-Visible (Uviline 9600).....	31
<b>Figure II 6:</b> Courbe d'étalonnage du CV à $\lambda_{max} = 590$ nm.....	32
<b>Figure II 7:</b> Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'adsorption en système batch .....	33
<b>Figure II 8:</b> Variation de la quantité du CV éliminé en fonction du temps.....	33
<b>Figure II 9:</b> Effet de la vitesse d'agitation.....	34
<b>Figure II 10:</b> Effet de pH de la solution .....	35
<b>Figure II 11:</b> Effet de la masse de KF sur l'adsorption de CV.....	36
<b>Figure II 12:</b> Influence de la température sur l'adsorption de CV. ....	37
<b>Figure II 13:</b> Influence du temps de contact et de la concentration initiale du CV sur le KF.....	38
<b>Figure II 14:</b> Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre.....	39

<b>Figure II 15:</b> Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo deuxième ordre.....	40
<b>Figure II 16:</b> Cinétique de diffusion intra-particulaire.....	41
<b>Figure II 17:</b> Isotherme d'adsorption du CV sur le KF.....	43
<b>Figure II 18:</b> Représentation graphique de $\ln(1000 \cdot (K_d))$ en fonction de $1/T$ .....	44
<b>Figure II 19:</b> graphique en cube avec réponses.....	47
<b>Figure II 20:</b> Diagramme de Paret.....	49
<b>Figure II 21:</b> graphe de probabilité des effets standardisés.....	49
<b>Figure II 22:</b> graphe de probabilité normal des résidus.....	50
<b>Figure II 23:</b> Effets des paramètres. Principaux.....	51
<b>Figure II 24:</b> Graphique d'interactions.....	51
<b>Figure II 25:</b> Graphiques des surfaces de réponses.....	52
<b>Figure II 26:</b> Graphiques des contours isoréponses.....	52

## Listes de tableaux

### Chapitre I

<b>Tableau I 1:</b> principaux groupements chromophores et auxochromes .....	3
<b>Tableau I 2:</b> Classification des colorants. ....	4
<b>Tableau I 3 :</b> Les propriétés physico-chimiques de la (CV) .....	6
<b>Tableau I 4:</b> Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. ....	9
<b>Tableau I 5:</b> Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants.....	19
<b>Tableau I 6:</b> propriétés de feldspath .....	22

### Chapitre II

<b>Tableau II 1:</b> composition chimique du KF .....	28
<b>Tableau II 2:</b> choix des paramètres pour l'étude cinétique .....	38
<b>Tableau II 3:</b> Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier et pseudo second ordre .....	41
<b>Tableau II 4:</b> Paramètre du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire. ....	42
<b>Tableau II 5:</b> Paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich .....	44
<b>Tableau II 6:</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du CV sur le KF. ....	45
<b>Tableau II 7:</b> Regroupement des facteurs du domaine d'étude.....	46
<b>Tableau II 8:</b> Matrice du plan factoriel complet ( $2^3$ ).....	46
<b>Tableau II 9:</b> coefficient du modèle, valeur de P, et test de student T .....	48

## Liste des symboles et abréviations

**CV** : Cristal Violet.

**KF** : Feldspath Potassique.

**MEB** : Microscopique Electronique à Balayage.

**FTIR** : Infrarouge à Transformée de Fourier.

**UV** : Ultra-Violet.

**pH** : Potentiel Hydrogène.

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

**q<sub>e</sub>**: Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g).

**q<sub>t</sub>**: Quantité de soluté adsorbé à un instant t (mg/g).

**q<sub>m</sub>**: La capacité maximale de l'adsorbant (mg/g).

**C<sub>e</sub>**: Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

**C<sub>0</sub>**: Concentration initiale du substrat (mg/L).

**C<sub>t</sub>**: Concentration du substrat à l'instant t (mg/L).

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

**m**: Masse du support (g).

**t** : Temps (min).

**R** : La constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.k).

**T** : La température absolue (K).

**k<sub>1</sub>** : Constante de la vitesse de premier ordre (min<sup>-1</sup>).

**k<sub>2</sub>** : Constante de la vitesse de second ordre (g/mg.min).

**k<sub>int</sub>** : Coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg/g.min<sup>-0.5</sup>).

**C** : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

**K<sub>L</sub>** : Constante de Langmuir (L/mg).

**K<sub>F</sub>** : Constante de Freundlich (mg<sup>1-(1/n)</sup>.L<sup>(1/n)</sup>.g<sup>-1</sup>).

**K<sub>d</sub>**: Constante de distribution (L/mg).

$\lambda$  : longueur d'onde (nm).

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (L/cm.mol).

$\Delta H$  : Variation d'enthalpie (Joule/mole).

$\Delta S$  : Variation d'entropie (Joule/mole K).

$\Delta G$  : Variation d'enthalpie libre (Joule/mole).



## **Introduction général**

L'eau est indispensable à la vie pour les besoins de l'homme et de l'environnement. Elle doit être de bonne qualité, par son bon état écologique correspond à un bon fonctionnement du milieu, et il s'évalue au travers de la diversité aquatique (faune et flore). Malgré toute l'importance que nous reconnaissons à l'eau pour notre santé et notre environnement, nous restons toujours le facteur principal de sa pollution, par toutes les activités de notre société industrielle.

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant, cela provoque une dégradation de l'écosystème, Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé [1].

Les colorants et les adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique. Ils ont également une tendance à complexer les ions métalliques en produisant une micro-toxicité pour la faune et d'autres organismes. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non-conventionnelles et en minimisant les pertes d'eau du fait de ce recyclage.

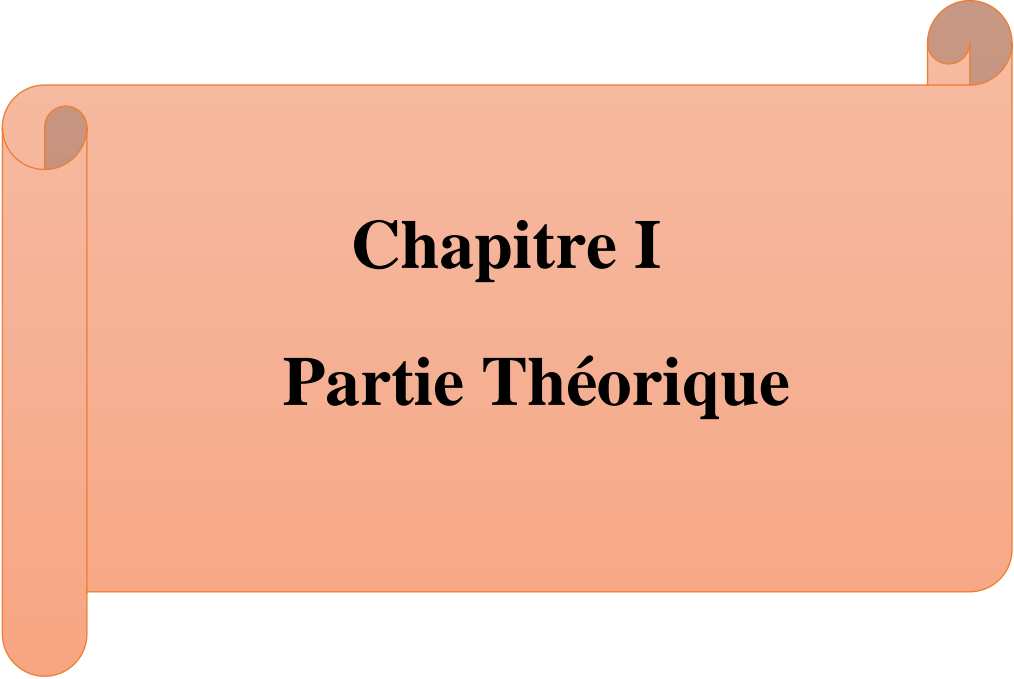
Le traitement par la technique d'adsorption est le plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques [2], en mettant en jeu l'interaction solide-liquide. Par ailleurs les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux naturels. Dans ce contexte le travail présenté dans ce mémoire, a pour objectif d'étudier l'adsorption d'un colorant cationique, qui est le Crystal violet (CV) sur le feldspath potassique (KF) extrait du gisement d'Ain Barbar (Annaba), en vue de valoriser cette matière première. Pour cela le mémoire est divisé en deux chapitres : théorique et expérimentale. Pour le premier chapitre et dans une première partie nous avons présenté les différentes classes des colorants (y compris le colorant étudié), leur utilisations, leur toxicités et enfin les méthodes de traitement des effluents contenant ces composés. La deuxième partie du chapitre a été consacrée au

processus d'adsorption on s'intéresse, particulièrement aux mécanismes aux modèles cinétiques, à l'étude de l'équilibre et enfin à l'étude thermodynamique de processus.

Nous avons également présenté les différents types d'adsorbants couramment utilisés avec leurs propriétés. On s'intéresse aussi aux types (classes) des Feldspaths et leur utilisation potentielle comme adsorbant. La dernière partie du chapitre a été dédiée à la modélisation par la méthode des plans des expérience en utilisant un plan factoriel complet, d'aquerir dans le but d'aquatir des éléments a base à cette technique qui permet d'élaborer un modèle mathématique capable de décrire le processus d'adsorption.

Dans le deuxième chapitre nous avons caractérisé notre adsorbant par quelques techniques d'analyses y compris la fluorescence des Rayon(X) (FRX), le microscope électronique à balayage (MEB) ; la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) aussi que par la mesure du pH de la charge nulle ( $\text{pH}_{zpc}$ ). En suite nous avons réalisé une étude du processus d'adsorption commençant par l'effet des différents paramètres passant par l'étude cinétique et celle d'équilibre et terminant par une évaluation des paramètres thermodynamique. Une dernière partie du chapitre à été consacrée à la modélisation du processus par la méthode, des plans d'expérience en utilisant un plan factoriel complet.

Enfin, on termine par conclusion dans laquelle on résume l'essentiel des résultats obtenus.

An orange scroll graphic with rounded corners and a vertical strip on the left side, resembling a rolled-up document. The text is centered on the scroll.

**Chapitre I**  
**Partie Théorique**

## I.1 les colorants

### I.1.1 Définition

Ils constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [3].

Ils possèdent des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes [4] ; Dans le tableau I.1 si dessous on présente les principaux types de ces deux groupements.

**Tableau I.1:** principaux groupements chromophores et auxochromes

**Tableau I 1:** principaux groupements chromophores et auxochromes

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

Les colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [4].

### I.1.2 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon plusieurs manières : la couleur, l'utilisation, le nom commercial, la constitution chimique et la base de l'application [6]. Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries

textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques qui repose sur la nature de groupe chromophore et sur les méthodes d'application aux différents : textiles, papier, cuir et matières plastiques... etc. [5]. Dans le tableau I.2 on présente les principales classifications.

**Tableau I 2:** Classification des colorants. [8].

<b>Classification chimique</b>	<b>Classification tinctoriale</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les colorants anthraquinoniques</li> <li>• Les colorants indigoides</li> <li>• Les colorantes xanthines</li> <li>• Les phthalocynines</li> <li>• Les colorants nitrés et nitrosé</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les colorants acides ou anioniques</li> <li>• Les colorants basiques ou cationiques</li> <li>• Les colorants de cuve</li> <li>• Les colorants directs</li> <li>• Les colorants à mordants</li> <li>• Les colorants réactifs</li> <li>• Les colorants développés ou azoïques insolubles</li> <li>• Les colorants dispersés</li> <li>• Les colorants triphénylméthanes</li> </ul>

**I.1.3 Utilisation des colorants**

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché. Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels [13], tels que :

- L'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment du transport, textiles à usage médicale ...).
- L'industrie de matières plastiques (pigments).
- L'imprimerie (encre, papier).
- L'industrie des cosmétiques.
- L'industrie pharmaceutique.
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques, les enduits [9].
- L'industrie Agroalimentaire.
- Diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.



### I.1.4 Toxicité des colorants

Actuellement, de nombreux complexes de l'industrie rejettent des quantités importantes d'eau colorée dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par infiltrat du colorant dans les nappes phréatiques et de la poussière. Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques des colorants chez divers espèces. Ils peuvent causer de graves problèmes pour les êtres humains au niveau des reins, du foie, du cerveau et du système nerveux central. [14].

Les rejets d'effluents chargés en colorants des industries textiles, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, est liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister long temps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'autoépuration discours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatique.. etc.) ainsi dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganisme, etc....). [14].

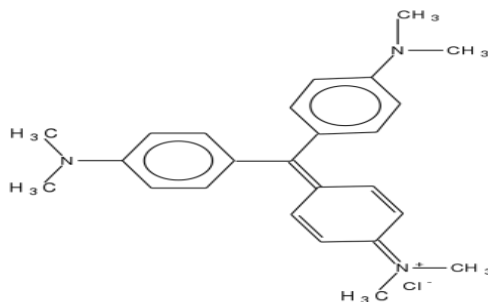
Dans notre étude on s'intéresse aux colorants basiques (cationiques) en particulier : cristal violet (CV).

### I.1.5 Aperçu sur le cristal violet (CV)

Le CV est un colorant cationique synthétique. On l'appelle également Basic Violet 3, gentiane violet et violet de méthyle 10B. Il appartient au groupe des triarylméthanés. Ce colorant est employé dans différents domaines par exemple comme agent dermatologique, en médecine vétérinaire, un additif à l'alimentation de volaille pour empêcher la propagation des parasites intestinaux et du mycète. il est également intensivement utilisé pour la coloration du textile et pour l'impression du papier [9].

Le CV est toxique et peut absorber à travers la peau provoquant une irritation. Il est nocif par inhalation et ingestion. Dans les cas extrêmes, peut conduire à une insuffisance

Rénale, irritation sévère des yeux conduisant à la cécité permanente au cancer [10]. Donc, l'élimination de ce colorant de l'eau et des eaux usées est d'une grande importance.



**Figure I 1 :** Structure chimique du (CV) [11].

Dans le Tableau I.3 on trouve quelque propriété physico-chimique de ce colorant.

**Tableau I 3 :** Les propriétés physico-chimiques de la (CV) [11]

Dénomination	Crystal violet
Symbole	CV
Appellation chimique	Chlorure de méthylrosaniline-Basic violet3
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Masse molaire (g/mol)	$407,979 \pm 0,025$ g/mol (C 73,6 %, H 7,41 %, Cl 8,69 %, N 10,3 %)
Solubilité	$4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ (eau, 25 °C)
Pureté(%)	>90
$\lambda_{max}$	590nm
pH	5.9
pK <sub>a</sub>	0.8
Couleur	forme acide (jaune) ; zone de virage (pH= 0,0 à pH= 1,8) ; pH> 1.8 forme basique (bleu-violet), pH> 9 (transparent)

### I.1.6 Méthodes de traitement des effluents colorés

Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, d'où une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants.

Le traitement des colorants, 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 physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types [6] :

**a) Biologique**

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie.

**b) Chimique**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- Résine échangeuse d'ions.

**c) Physique**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation),
- Incinération.
- Adsorption (sur charbon actif).

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre.

## I.2 Phénomène d'adsorption

### I.2.1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses [15]. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption [16].

### I.2.2 Types d'adsorption

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

#### I.2.2.1 L'adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. [8]

#### I.2.2.2 L'adsorption chimique

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques [17]. La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche monomoléculaire [18].

**Tableau I 4:** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [19].

Propriétés	Physique	Chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	10 à 100 Kcal/mol
Température de processus	Température d'ébullition d'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Van der Waals	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente

### I.2.3 Description du mécanisme d'adsorption

Il y a quatre étapes qui décrivent l'adsorption de molécules d'un soluté initialement présentes en solution, sur des adsorbants solides poreux en fonction du temps et qui sont représenté dans la (Fig. I.2) [20]:

1. Transfert de matière par diffusion du soluté de la phase liquide externe, vers la phase liquide située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide, vers la surface externe des grains.
3. Transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains, vers les sites actifs.
4. Adsorption sur les sites actifs ; une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [21].



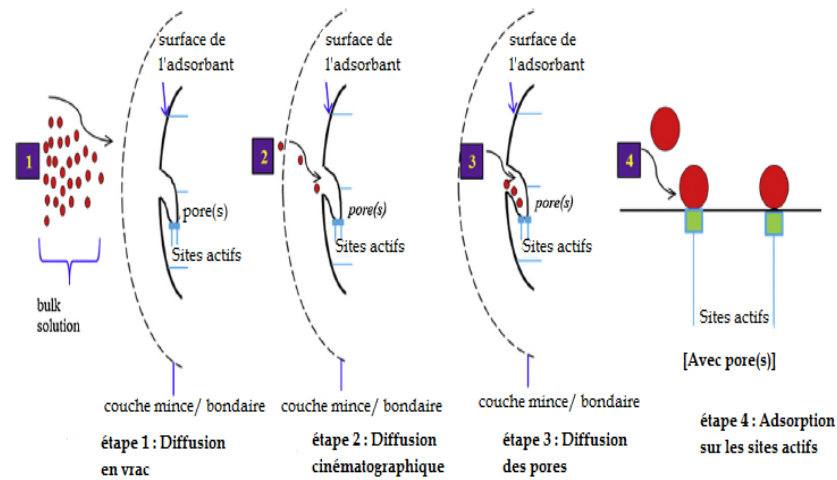


Figure I 2: Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux..[22]

### I.2.4 Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permet de comprendre le mécanisme du processus d'adsorption. Ce dernier dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant mais dépend aussi du transfert de matière [23].

#### a) Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)

Dans ce modèle la vitesse d'adsorption de l'adsorbat est donnée par l'équation de Lagergren sous sa forme linéaire suivante [24] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (I.1)$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ .

- $k_1$  : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption en (g/mg/min).
- $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g),
- $q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  en (mg/g).
- $t$  : temps de contact en (min).

### b) Modèle pseudo-second-ordre (PSO)

Dans ce modèle la vitesse d'adsorption de l'adsorbat est donnée par équation sous la forme linéaire suivante [25].

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

- $k_2$  : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption en (g/mg/min).
- $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g),
- $q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  en (mg/g).
- $t$  : temps de contact en(min).

Le tracé de  $t/q_t$  en fonction du temps  $t$  donnera une droite de pente égale à  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}$ .

### c) Modèle de diffusion intraparticule

La diffusion intraparticulaire est fréquemment l'étape limitant dans beaucoup de processus d'adsorption. La possibilité de la diffusion intraparticulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [26].

$$q_t = K_{int} \cdot t^{1/2} + C \quad (I.3)$$

Avec :

- $K_{int}$ : constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire en (mg/g.min<sup>1/2</sup>).
- $C$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

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

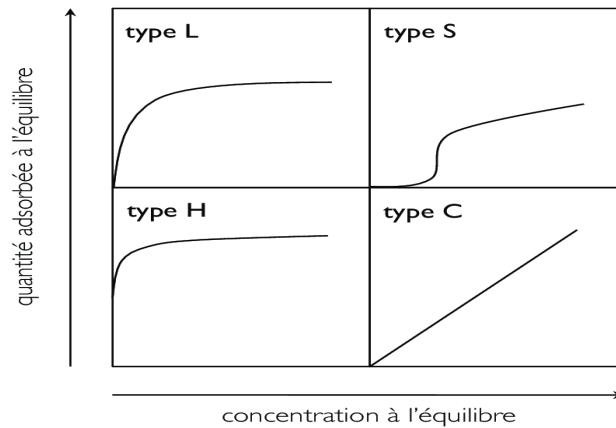
### I.2.5 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité adsorbée  $q_e$  (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration  $C_e$  (mg /L) du composé adsorbat à l'équilibre, à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer par différentes unités; généralement la masse d'adsorbat (mg) par unité de masse du solide (g) [27]

### I.2.5.1 Classifications des isothermes d'adsorption en phase liquide

Selon la classification du Giles, on distingue quatre classes principales nommées : S « Sigmoidale », L « Langmuir », H « Haute affinité » et C « Partition constante » [28].

La (Fig.I.3) illustre la forme de chaque type de ces isothermes.



**Figure I 3:** Isothermes d'adsorption en phase liquide [28].

#### 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. [29].

#### b) Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waal, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [30].

#### 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. [29].

#### 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. [30].

### I.2.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, on peut utiliser les modèles à trois paramètres. Nous avons plusieurs modèles tels que le modèle de Redlich-Peterson et le modèle de Langmuir-Freundlich [31].

Il existe d'autres modèles qui seront applicables ou pas selon la valeur du coefficient de détermination ( $R^2$ ). Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir de ce coefficient de valeur de la quantité maximal obtenue à partir des différents modèles. [32].

#### I.2.6.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes.

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante [33]:

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

Avec :

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/l).

$q_e$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

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

$K_L$  : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg).

$q_m$ ,  $K_L$  sont peut être obtenus par régression non linéaire.

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est déterminée en calculant le rapport  $R_L$  en fonction de la constante de Langmuir comme est présenté ci-dessous [21] :

$$R_L = \frac{1}{1+k_L.C_0} \quad (I.6)$$

On distingue les cas suivants :  $0 < R_L < 1$  adsorption favorable,  $R_L > 0$  adsorption défavorable,  $R_L = 1$  adsorption linéaire,  $R_L = 0$  adsorption irréversible

### I.2.6.2 Modèle de Freundlich

En 1962, Freundlich a mis en place un modèle qui décrit l'adsorption en milieu liquide ou gazeux, dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), pas de mobilité des molécules à la surface, et pas d'interaction entre les adsorbats. Son équation est représentée par deux paramètres ( $K_F$  et  $1/n$ ). Le modèle de Freundlich peut être décrit par l'équation suivante [20] :

$$q_e = K_F.C_e^{1/n} \quad (I.7)$$

Avec :

$q_e$ : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution (mg/L).

$k_f$ : Constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{(1/n)}/\text{g}$ ).

Lorsque  $n=1$ , l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.

Lorsque  $n > 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

Et lorsque  $n < 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [34].

### I.2.6.3 Modèle de Redlich-Peterson

L'isotherme de Redlich -Peterson contient trois constantes A, B et g et implique une combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich. Il peut être décrit par l'équation suivante [35] :

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g} \quad (I.8)$$

Où :

$q_e$  : La quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

$C_e$ : La concentration à l'équilibre en (mg/l).

A, B et g sont les constants de Redlich-Peterson.

Si  $g = 1$  l'isotherme est de Langmuir.

Si  $g = 0$  l'isotherme est de Freundlich.

Les trois constantes A, B et g peuvent être calculées par régression non linéaire.

#### I.2.6.4 Modèle de Langmuir-Freundlich

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et de Freundlich en même temps. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes. L'équation peut être écrite comme :

$$q_e = \frac{q_{mLF} \cdot (K_{LF} \cdot C_e)^{m_{LF}}}{1 + (K_{LF} \cdot C_e)^{m_{LF}}} \quad (I.9)$$

Où :

$C_e$ : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L).

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

$q_{mLF}$  : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

$K_{LF}$ : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

$m_{LF}$ : Paramètre d'hétérogénéité.

#### I.3 Approche thermodynamique

L'adsorption d'un composé chimique à la surface d'un solide peut être considérée comme un équilibre entre une réaction d'adsorption et celle d'une désorption. L'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique  $\Delta H$  qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique  $\Delta S$  qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface [36] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (I.10)$$

Avec :

- $\Delta H^\circ$ : variation d'enthalpie (J /mole)
- $\Delta S^\circ$  : variation d'entropie (J /mole. K)
- $\Delta G^\circ$ : variation d'enthalpie libre (J /mole)

La chaleur d'adsorption ( $\Delta H$ ) est donnée par la relation de Van'thoff :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R.T.\ln K_d \quad (I.11)$$

$K_d$  : La constante du coefficient de distribution qui égale à :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (I.12)$$

A l'équilibre  $\Delta G = 0$  Donc :  $\Delta G^\circ = -R.T.\ln K_d \quad (I.13)$

D'autre part :  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (I.14)$

Avec :

- $q_e$  : Quantité du colorant adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg/g).
- $C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).
- $C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).
- $T$  : Température absolue (K).
- $R$  : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol. K).

Enfin, on obtient la relation d'Eyring :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (I.15)$$

On note que certain auteurs multiplie  $K_d$  par 1000 donc la relation s'écrit sous la forme :

$$\ln(K_d \times 1000) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (I.16)$$

La droite obtenue en portant  $\ln(1000.K_d)$  en fonction de  $1/T$  permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie standard qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [37 ,38].

## I.4. Les adsorbants

### I.4.1 Définition

Les adsorbants sont des solides qui permettent de fixer des différents polluants par leur surface spécifique qui varie de 100 m<sup>2</sup>/g jusqu'à 1000 m<sup>2</sup>/g, elle est suffisante pour les intérêts pratiques. Ils sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm, leurs caractéristiques résident dans les propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption.

Il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière.

### I.4.2 choix d'un adsorbant

Le choix de l'adsorbant dépend des applications visées et basés sur plusieurs critères [40] :

#### I.4.2.1 Capacité

Plus la capacité est grande plus la productivité sera importante et moins les coûts d'investissement seront élevés.

#### I.4.2.2 Sélectivité

La sélectivité est la capacité d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants. Plus la sélectivité est grande plus la séparation sera facile et plus les procédés seront performants au niveau des rendements ou des énergies à mettre en jeu mais aussi des productivité

#### I.4.2.3 Régénérabilité

Pour les procédés avec régénération in situ, les adsorbants doivent être faciles à régénérer. La régénérabilité d'un adsorbant affecte directement la respiration (différence entre les quantités adsorbées à la fin de la phase d'adsorption et à la fin de la phase de désorption) et détermine la capacité utile d'un adsorbant.



#### I.4.2.4 Résistance mécanique, chimique et thermique

Les adsorbants doivent être résistants à l'attrition, au changement de conditions opératoires (pression et température), aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour des durées de vie suffisantes.

#### I.4.2.5 Coût de fabrication

Le coût des adsorbants peut présenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

### I.4.3 Les propriétés des adsorbants

#### I.4.3.1 Structure poreuse

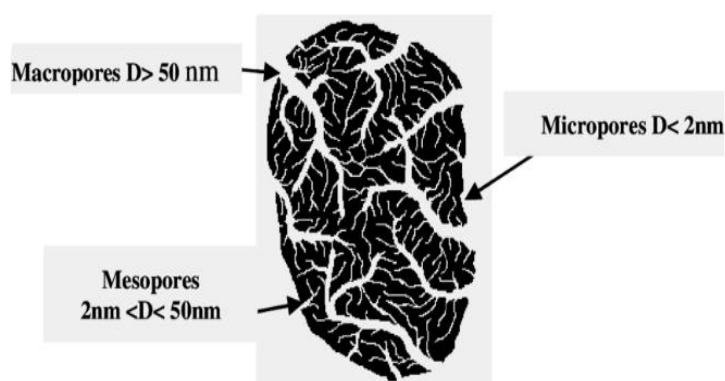
Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (Figure IV) [41].

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm.

Mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm.

Macropores de diamètre supérieur à 50 nm.



**Figure I 4:** Représentation schématique de différents types de pores

### I.4.3.2 Surface spécifique

La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant [42]. 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. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [43].

**Tableau I 5:** Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants [44]

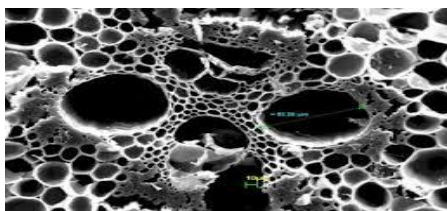
Matériaux adsorbants	Surfaces spécifiques (m <sup>2</sup> /g)
Alumine activée	200-400
Tamis moléculaires carbonés	300-600
Adsorbants à base de polymère	100-700
Zéolites	500-800
Gel de silice	600-800
Charbons actifs	400-2000

## I.4.4 Principaux types d'adsorbants

### I.4.4.1 Le charbon actif

Le charbon actif est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée, il peut être obtenu à partir de différentes sources riches en carbone tel que le bois, noix de coco, résidus pétroliers, etc..).

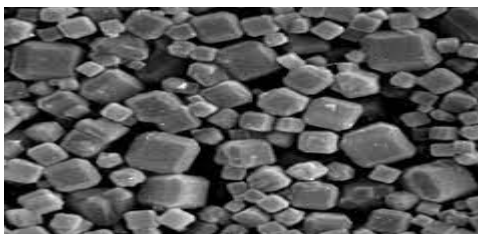
Le charbon actif est plus utilisé industriellement grâce à sa grande surface spécifique et un fort pouvoir adsorbant [45]



**Figure I 5:** Représentation de la porosité du charbon actif

#### I.4.4.2 Zéolithes

Lazéolith, ou zéolite est un minéral microporeux appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés, de formule globale  $(AlO_2M, nSiO_2)$ . Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différents par leur valeur de n et leur structure cristallographique [46].



**Figure I 6:** Représentation de la zéolithe

#### I.4.4.3 Alumines activées

Les alumines activées sont des produits de composition  $Al_2O_3 \cdot 0.5 H_2O$  possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau .



**Figure I 7:** Représentation des grains des alumines activées.

la surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [48].

#### I.4.4.4 Gels de silice

Le gel de silice ou Silica Gel est un dioxyde de silicium sous forme granulaire et translucide. Il présente une porosité élevée qui lui permet d'absorber l'excès d'humidité dans des espaces confinés.

Préparer à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide tel que l'eau de micelles, stables car trop petites pour décanter), ou par hydrolyse d'un alcoxy-silane [49].



**Figure I 8:** Représentation des gels de silice

#### I.4.4.5 Argiles

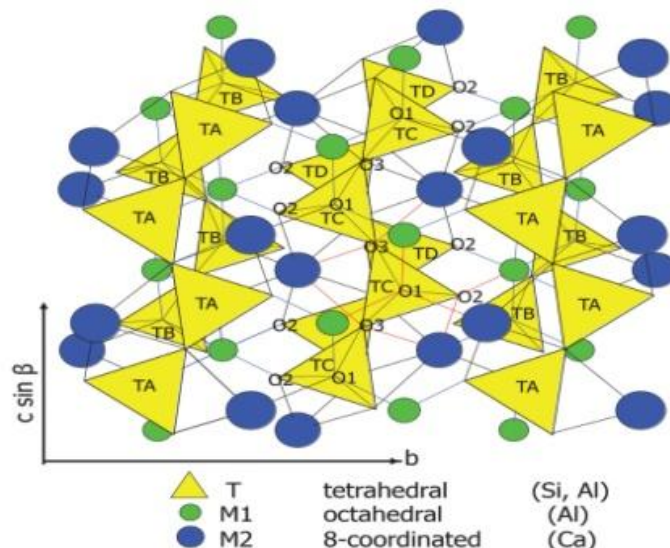
En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux à la composition infinie. L'intérêt porté ces dernières années à l'étude de l'argile par de nombreux laboratoires à travers le monde se justifie par l'abondance de la nature, l'importance des surfaces qu'elle développe, et la présence de charges électriques sur cette surface, notamment les «cations interchangeables». . Ces derniers, également appelés cations réparateurs, sont les principaux composants responsables de l'hydratation [50].



**Figure I 9:** Représentation de l'argile.

#### I.4.4.6 Les feldspaths

Les feldspaths constituent un groupe minéral abondant et représente environ 60% de la croûte terrestre. En combinaison avec d'autres minéraux, ils forment des granites, des diorites. Ils sont présents dans des nombreux dépôts sédimentaires et se trouvent dans presque toutes les roches ignées et métamorphiques [51]. A partir d'une roche magmatique, la concentration plus ou moins élevée de la silice peut déterminer la formation du feldspath [52]. Ils sont considérés comme des roches mères de l'argile puisque suivant un cycle géologique naturel, les feldspaths sont destinés à se transformer en argile en libérant leurs métaux alcalins. Par exemple, le feldspath potassique réagit avec de l'eau pour donner de la kaolinite [53].



**Figure I 10:** Structure d'un feldspath [53].

Ils sont formés de silice et d'alumine combinées en proportion variable avec du potassium (K), du sodium (Na) et du calcium (Ca) [54]

Les principales espèces de ce minéraux sont :

- les feldspaths potassiques : orthose ou microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )
- les feldspaths sodiques : albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )
- ou feldspaths calciques : anortique ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{Ca}$ )

**Tableau I 6:** propriétés de feldspath [55].

<b>formule brute</b>	$(\text{KAlSi}_3\text{O}_8), (\text{NaAlSi}_3\text{O}_8), (\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{Ca})$ .
<b>Couleur</b>	incolore, blanc, rose, vert, bleu, marron.
<b>Système cristallin</b>	triclinique ou monoclinique
<b>Densité</b>	2.5-2.8

#### I.4.4.6.1 Application des feldspaths dans la dépollution des eaux :

Le feldspath est utilisé pour traiter les eaux métallifères en particulier le plomb et autres métaux lourds [53].

Ils contiennent du calcium, du potassium et du sodium. Ces trois ions sont appelés les ions "échangeables". Lorsqu'une eau entre en contact avec le feldspath, le

plomb qu'elle contient va remplacer ces ions au sein du feldspath. C'est la même chose pour les autres métaux lourds.

Les feldspaths diffèrent par leur capacité à fixer plus facilement tel ou tel métaux lourds. Cela est dû aux différentes quantités relatives de ces trois ions échangeables.

Le feldspath que nous allons utiliser est un feldspath potassique issu du gisement d'Ain Barbar (Annaba). dans cette étude nous allons évaluer ces propriétés adsorbants pour l'élimination d'un colorant cationique qu'est le CV, comme par son toxicité.

### I.5 Les plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples, ils sont aussi les plus utiles, car ils forment la base de tous le début d'étude. Les premiers résultats obtenus grâce à ces plans peuvent toujours être complétés par de nouvelles expériences permettant d'atteindre le degré de précision et d'information recherché. Pour ces plans le nombre de niveaux de chaque facteur est restreint à deux, ces plans peuvent être utilisés dans le cas des variables continues et de discrètes.

#### I.5.1 Finalité

Une matrice factorielle complète, noté  $2^k$ , est obtenue en formant toutes les combinaisons des deux niveaux de chacun des deux facteyrs.

Ces matrices d'expériences permettent de calculer l'effet moyen ; les effets principaux des facteurs ; leurs interactions 2 à 2, 3 à 3 jusqu'à l'interaction générale entre k facteurs. Ces différents effets sont notés respectivement  $a_0, a_1, a_{ij}, a_{12...k}$ .

Le nombre d'expériences à réaliser (N) est en fonction du nombre k des paramètres :  
 $N = 2^k$

#### I.5.2 Modèle mathématique

On peut écrire le modèle polynomiale du premier degré avec interactions sous la forme suivante :

$$Y = b_0 + \sum_i^k b_i X_i + \sum_i^k b_{ij} X_i X_j + \sum_i^k b_{ijk} X_i X_j X_k \quad (I.16)$$

$Y$  : représente la réponse.

$b_i$  : coefficients de régression linéaire.

$b_{ij}$  : coefficients du double interactions.

$b_{ijk}$  : coefficients des interactions triples.

### I.5.3 Variables centrées réduites

La notion de  $Y_{ate}$  permet une représentation simple des combinaisons des niveaux, elle permet aussi un calcul aisé des effets des interactions. Les niveaux sont représentés par les signes + et – symbolisant la valeur haute et basse d'un facteur.

Si on dispose de  $i$  facteurs il faut les transformer en facteurs centrés et réduits (codés). la formule du codage qui permet du passage des variables courantes aux variables centrées et réduites est la suivante :

$$x_i = \frac{A_i - A_{i0}}{pas} \quad (I.17)$$

$$pas = \frac{A_+ - A_-}{2} \quad (I.18)$$

$$A_0 = \frac{A_+ + A_-}{2} \quad (I.19)$$

$x_i$  : valeurs codées du facteur  $i$

$A_i$  : valeur naturelle du facteur  $i$  au niveau supérieure  $A_{isup}$  ou inférieure  $A_{i inf}$

$A_{i0}$  : valeur naturelle du facteur  $i$  au niveau zéro.

Souvent on remplace les symboles (+1) et (-1) respectivement par (+) et (-). Les niveaux supérieure et inférieure des facteurs sont d'habitude pris égaux à leurs valeurs limites.

Lorsque  $N=4$  on remarque le champ d'expérience est un carré et les points des expériences ont lieu aux sommets du carré. Pour  $N=8$  les points des expériences sont situés aux sommets d'un cube.

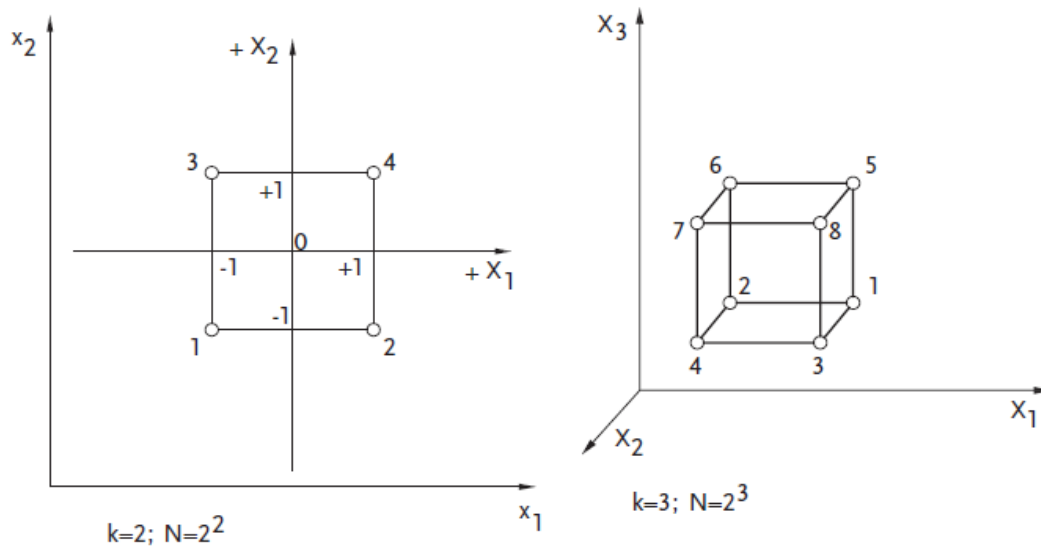


Figure I 11: Cube des variables centrées réduite.

### I.5.4 Propriétés de la matrice de la planification des expériences

a-La somme des valeurs codées des niveaux des facteurs de n'importe quelle colonne de la matrice de planification est égale à zéro on peut écrire la relation suivante :

$$\sum_{u=1}^N X_{iu} = 0 \text{ avec } i = 1, 2 \dots k \quad (I.20)$$

b-la somme des carrés des valeurs codées des niveaux des facteurs de n'importe quelle colonne de la matrice ; du plan de l'expérience est égale aux nombres d'essais c'est-à-dire :

$$\sum_{u=1}^N X_{iu}^2 = N \text{ avec } i = 1, 2 \dots k \quad (I.21)$$

c-La somme des produits des valeurs codées de toutes les lignes de deux colonnes voisines quelconques, du plan de l'expérience est égale à zéro :

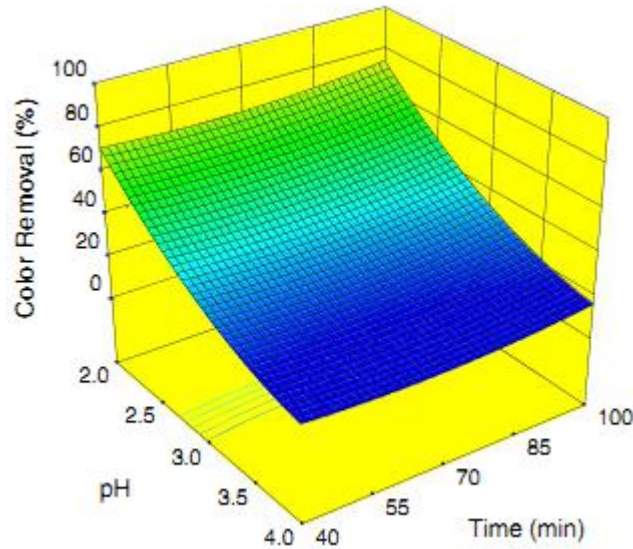
$$\sum_{u=1}^N X_{iu} X_{ju} = 0 \text{ avec } i, j = 1, 2 \dots k \text{ et } i \neq j \quad (I.22)$$

Lorsque ces trois conditions sont vérifiées on dit que la matrice représentant le plan d'expériences est une matrice orthogonale.



### I.5.5 Surface de réponses

L'ensemble des réponses des points du domaine d'étude se localisent sur une surface appelée surface de réponse, en pratique on ne connaît que quelques réponses celles qui correspondent aux points expérimentaux, les autres points sont obtenus par interpolation à l'aide d'un modèle mathématique.



**Figure I 12:** Optimiser l'adsorption de colorant sur un déchet dérivé.

### I.5.6 Effet globale et moyen d'un facteur

On appelle effet globale d'un facteur la variation de la réponse lorsque le facteur passe de son niveau bas à son niveau haut.

L'effet moyen d'un facteur est la demi-variation de la réponse lorsque le facteur passe de son niveau bas à son niveau haut, on peut dire aussi qu'il est la moitié de l'effet globale.

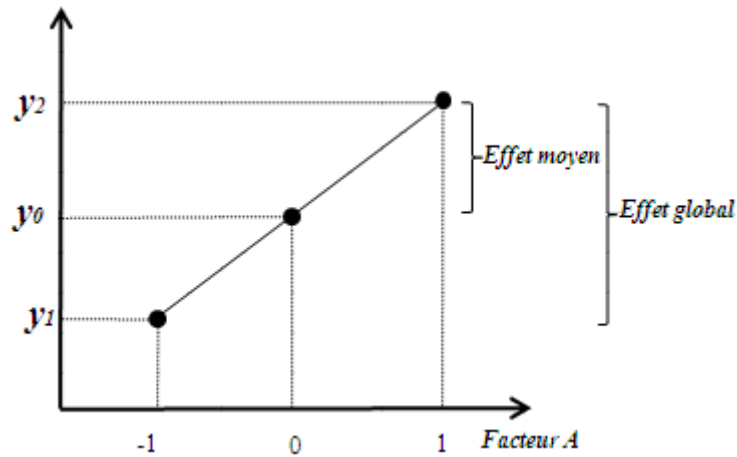


Figure I 13:diagramme des effets des paramètres

$$\text{Effet globale} = y_2 - y_1 \quad (I.23)$$

$$\text{Effetmoyen} = \frac{y_2 - y_1}{2} \quad (I.24)$$

$$\text{Reponse théorique au centre du domaine d'experience} = \frac{y_1 + y_2}{2} \quad (I.25)$$

**I.5.7 Notion d'interaction**

On dit qu'il ya interaction entre deux facteurs si l'effet moyen de l'un n'est pas le même suivant que l'on se place au niveau bas ou au niveau haut de l'autre. On distingue deux types d'interactions : synergétique et anatognistique.

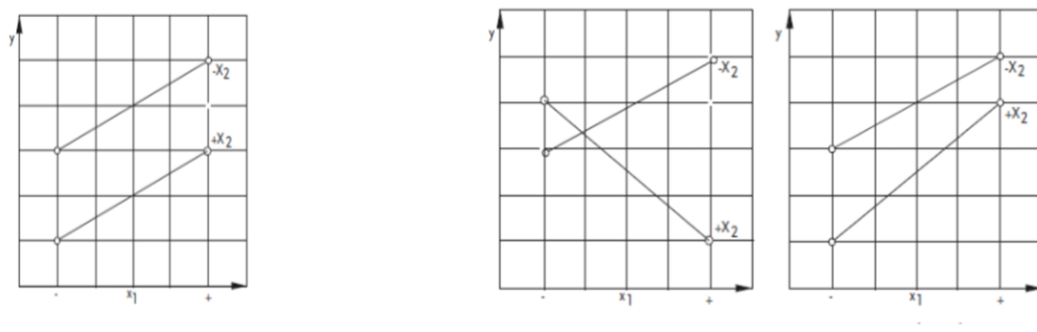


Figure I 14: Graphique d'interaction des paramètres.

An orange scroll graphic with a dark orange border and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curving upwards and downwards respectively. The text is centered on the unrolled portion.

## **Chapitre II**

### **Etude expérimental**

Dans ce chapitre nous avons étudié le processus d'adsorption de CV sur le feldspath potassique (KF) extrait du gisement d'Ain Barbar. Pour cela l'étude a été accomplie selon l'approche suivant : dans un premier temps nous avons caractériser notre adsorbant par quelques techniques à savoir la fluorescence des rayons X ; le microscope électronique à balayage (MEB) et par la mesure de son  $pH_{zpc}$ , afin de mieux comprendre les interactions adsorbant adsorbat .Ensuite une étude de l'adsorption sera réalisée en tenant compte de l'influence des différents paramètres, la cinétique d'adsorption, l'étude thermodynamiques, la modélisation de l'isotherme d'adsorption par quatre modèles, et en fin on termine par une modélisation en utilisant un plan factoriel complet.

## II.1 Caractérisation de l'adsorbant

### II.1.1 La composition chimique

La composition chimique élémentaire du KF a été réalisé par la technique de la fluorescence des rayons X (FRX) sur un appareil de type plco-Fox 32 Bruker. On remarque qu'il est riche en silicium, potassium, et aluminium,, mais il contient également de petits pourcentages de fer, de calcium, et de baryum

**Tableau II 1:** composition chimique du KF .

Eléments	Si	K	Al	Fe	Ca	Ba
% (en masse)	32	7.54	5	0.4	0.3	0.17



**Figure II 1:** Feldspath du gisement d'Ain Barbar (KF).

La morphologie du KF a été obtenue en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) de marque Philips XL30, avec une tension accélération de 20 kV. Le cliché MEB est représenté dans la Fig.II.2 montre des agrégats et des amas de différentes tailles et formes mais sans aucune morphologie de forme régulière.

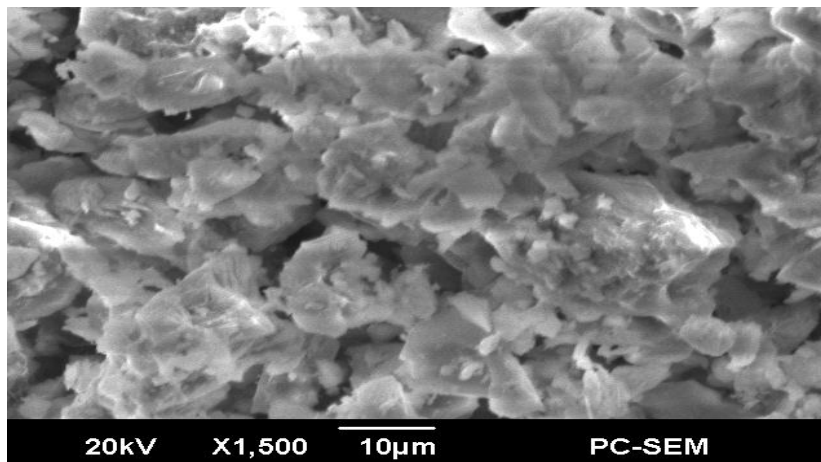


Figure II 2: image MEB du KF

### II.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Jasco FT/IR-4200, sur une gamme de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , en mettant 2 mg du KF avec 200 mg de KBr sous forme d'une pastille. Tous les échantillons sont séchés à  $110^\circ\text{C}$  pendant 24h avant d'effectuer l'analyse. Les résultats de l'analyse FTIR sont montrés dans la figure suivante :

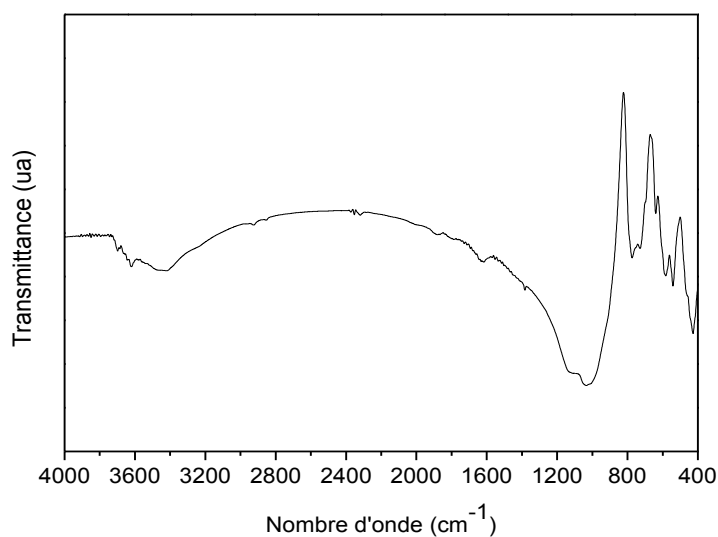


Figure II 3: Spectres FTIR de KF

D'après la Fig.II.3 on distingue l'existence de deux pics situés à 729 et à 770  $\text{cm}^{-1}$  qui représentent respectivement les liaisons Si(Al)-Si et Si-Si. On constate aussi la présence des pics situés à 1135, 1037 et à 540  $\text{cm}^{-1}$ , ces derniers sont caractérisent les vibrations de la liaison Si-O-(Al). On peut également constater que le (KF) contient deux formes de feldspath potassique qui sont l'aurthoclase et la microline, caractérisés par deux pics situés à 588 et 640  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. la présence de la sépiolite à également observé par son pic caractéristique à 424  $\text{cm}^{-1}$

### II.1.3 pH de la charge nulle (pH zpc)

La détermination de cette propriété, permet de mieux connaître la nature de charges existantes en surface de l'adsorbant en fonction du  $\text{pH}_i$  de la solution et par conséquence de mieux comprendre l'effet du  $\text{pH}_i$  sur le taux d'élimination du CV.

Afin de calculer le pH au point de charge nulle, nous avons effectués une mesure du pH initial de sept solutions contenant 0.1  $\text{mol.L}^{-1}$  de NaCl et 0.1 g de KF de pH compris entre 3 et 11. Les solutions ont été agitées et de nouvelles valeurs du pH ( $\text{pH}_f$ ) ont été mesurées.

Le  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  peut être tiré facilement à partir de la courbe qui représente le  $\text{pH}_i$  en fonction de ( $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ ) comme montre dans la figure si dessous.

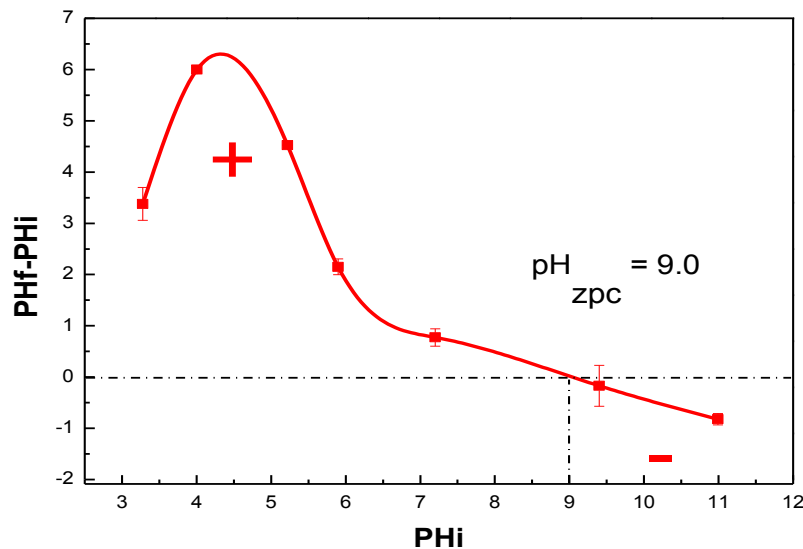


Figure II 4:  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  du KF

D'après la Fig.II.4, On observe que la valeur du  $pH_{zpc}$  est de 9. Donc le KF porte une charge positive lorsque le  $pH_i$  de la solution est inférieur au  $pH_{zpc}$ . Par contre, lorsque le  $pH_i$  de la solution est supérieur au  $pH_{zpc}$ , la surface du KF est chargée négativement. On peut également dire qu'en augmentant le  $pH_i$  le nombre de charges négatives présentent au surface du KF augmentent au détriment du nombre de charge positives.

## II.1.4 Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

### II.1.4.1 Réalisation de la mesure UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil à mono-faisceau de type Uviline 9600 avec des cuves de 1 cm de trajet optique. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues par balayage entre 200 et 900 nm.



**Figure II 5:** Spectrophotomètre UV-Visible (Uviline 9600)

Les analyses sont effectués avec une longueur d'onde 590 nm qui correspond à une absorbance maximal. La courbe d'étalonnage est élaborée à partir des solutions diluées de CV en mesurant l'absorbance a la longueur d'onde 590 nm. Le calcul des quantités adsorbées à l'équilibre à chaque instant t est effectué ont utilisant les relations suivantes :

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

$$q_t = \frac{V}{m} (C_0 - C_t) \quad (II.2)$$

Avec  $C_0$ ,  $C_e$  et  $C_t$  représentent les concentrations initial, à l'équilibre et à chaque instant t respectivement.

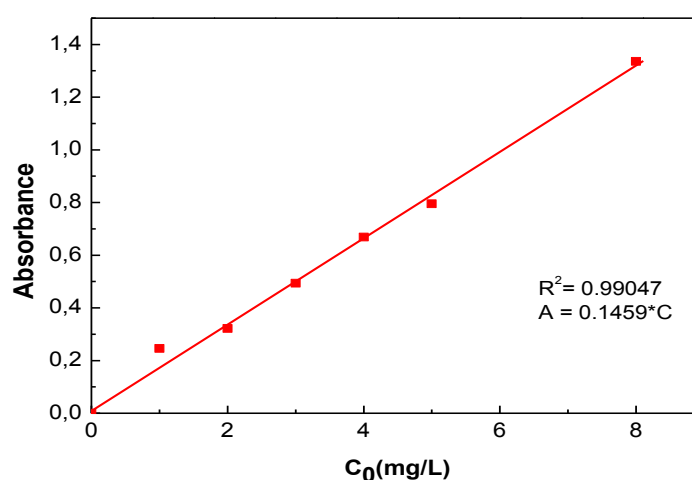
L'erreur à chaque point expérimentale a été déterminée par la relation suivante :

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^k \frac{1}{N} (y_{moy} - y_i)^2} \quad (II.3)$$

N : nombre d'expérience

$Y_{moy}$ : moyenne des observations à chaque point expérimental

$Y_i$ : observation au point i



**Figure II 6:** Courbe d'étalonnage du CV à  $\lambda_{max} = 590$  nm

La courbe d'étalonnage obtenue est représentée sur la Fig.II.6.

## II.2 Etude de l'adsorption de CV sur le KF

### II.2.1 Montage expérimental

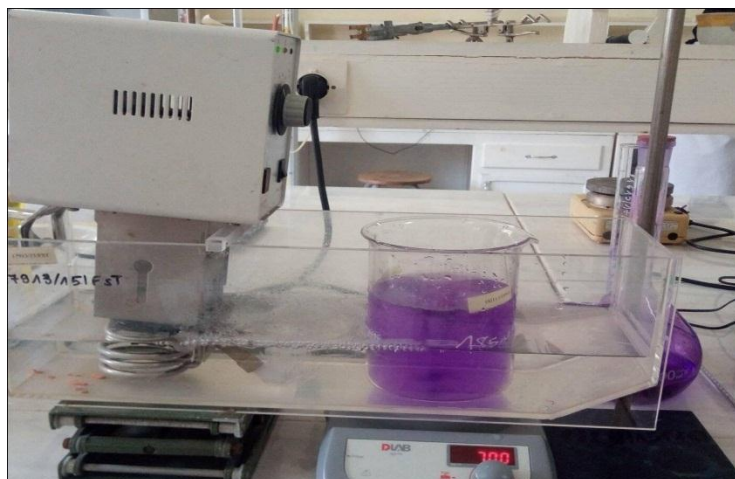
L'étude de l'adsorption du CV sur la KF, ainsi que l'influence des différents paramètres a été réalisée en système batch en utilisant le dispositif montré sur la Fig.II.7.

Ce montage comprend un bain thermostat dans lequel on plonge un bécher contenant les mélanges réactionnels (solution colorée avec l'adsorbant).

L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Des prélèvements à intervalle de temps sont effectués, centrifugés et la concentration résiduelle en colorant est déterminée par UV-Visible.

Ce système permet d'avoir un meilleur contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, en évitant toute décantation de l'adsorbant.

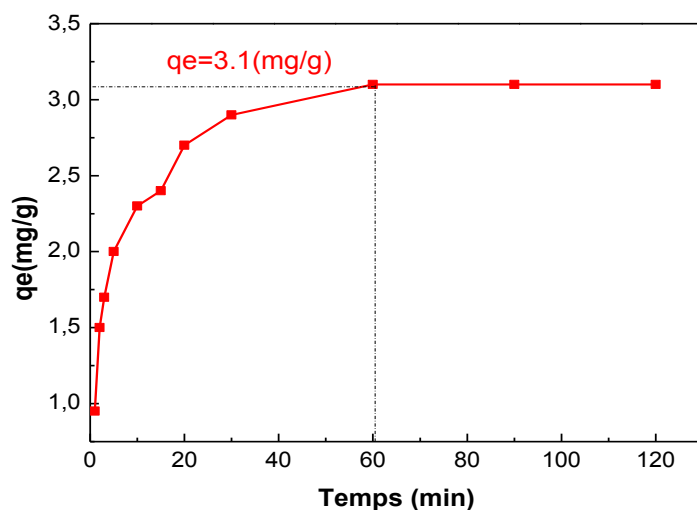




**Figure II 7:** Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'adsorption en système batch

### II.2.2 Etude de l'établissement de l'équilibre

Pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption du CV sur KF, nous avons suivi la quantité adsorbée au cours du temps et à une température de 25°C. Une quantité de 0.2 g KF a été mise en contact avec 200 ml d'une solution du CV à une concentration initiale de 10 mg/L. Le mélange est mis sous agitation dans un bain thermostaté. La courbe représentant la variation de la quantité adsorbée du CV en fonction du temps est représentée dans la Fig.II.8.



**Figure II 8:** Variation de la quantité du CV éliminé en fonction du temps

( $m = 0.2$  g,  $\text{pH} = 5.9$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V_r = 700$  Tr / min,  $V = 200$  mL)

Cette figure montre que l'équilibre d'adsorption est atteint après 1h et que la quantité adsorbée est égal à 3,11 mg/g. donc nous avons choisi 1h comme temps de contact pour l'étude paramétrique

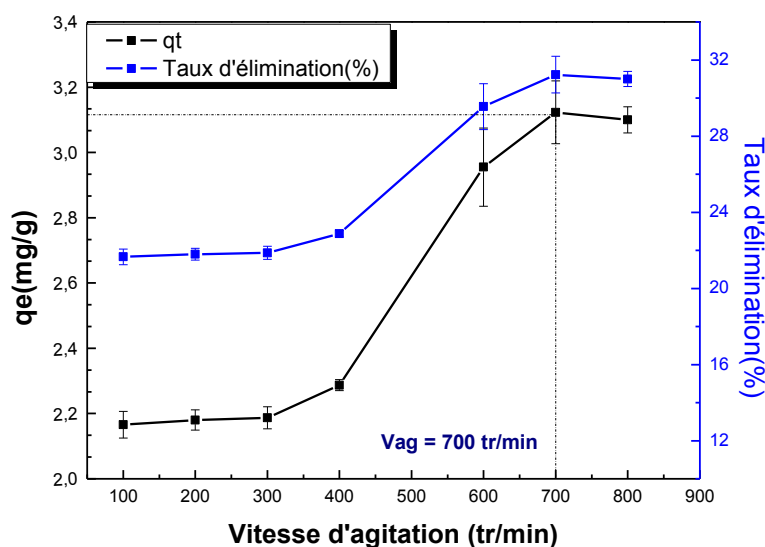
### II.2.3. Etude de l'influence de différents paramètres

L'adsorption des colorants peut être influencée par différents paramètres concentration initiale, temps de contact, vitesse d'agitation, pH, température, et quantité de l'adsorption. Dans cette partie nous allons étudier l'influence de tous ces paramètres sur l'adsorption de CV sur le KF.

#### II.2.3.1 Effet de la vitesse d'agitation

Généralement l'agitation provoque la diminution de la couche limite autour des particules, résultant l'augmentation de la diffusion externe à travers le film.

Pour voir de près son effet, l'expérience a été réalisée toujours en système batch en choisissant sept vitesses d'agitation 100, 200, 300, 400, 600, 700 et 800 Tr/min.



**Figure II 9:** Effet de la vitesse d'agitation.

( $m = 0.05$  g,  $C_0 = 10$  mg/L,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_i = 5.9$ ,  $t = 1$  h,  $V = 50$  mL)

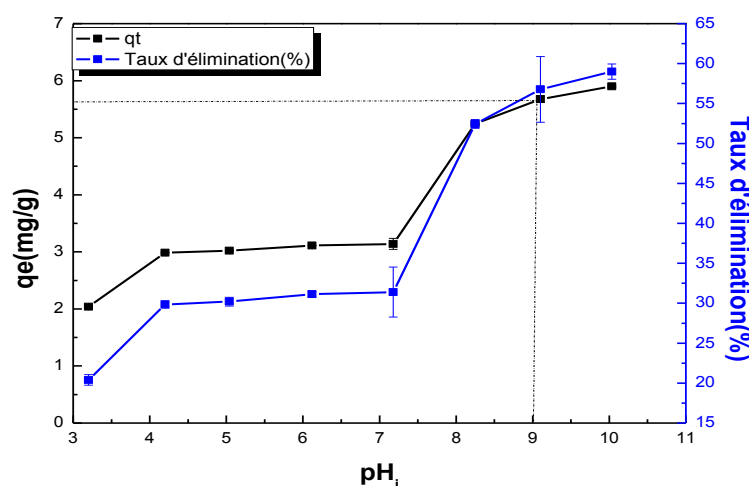
Les résultats représentés dans la Fig.II.9 montrent que la quantité adsorbée par unité de masse ainsi que le taux d'élimination croient avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. En effet en passant de 100 Tr / min jusqu'à 700 Tr / min, ils augmentent de 2.1 à 3.1 mg /g et de 21% jusqu'à 31% respectivement. De plus l'augmentation de la

vitesse d'agitation au-delà de 700 Tr / min n'affecte ni la quantité adsorbée ni le taux d'élimination.

### II.2.3.2 Effet du pH initial ( $\text{pH}_i$ )

Le  $\text{pH}_i$  est un facteur important, du fait qu'il peut influencer à la fois la charge de la charge de l'adsorbant et de l'adsorbant.

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence du  $\text{pH}_i$  des solutions sur l'adsorption dans une gamme de  $\text{pH}_i$  allant de 3 jusqu'à 10. Les résultats obtenus sont présentés sur la Fig.II.10



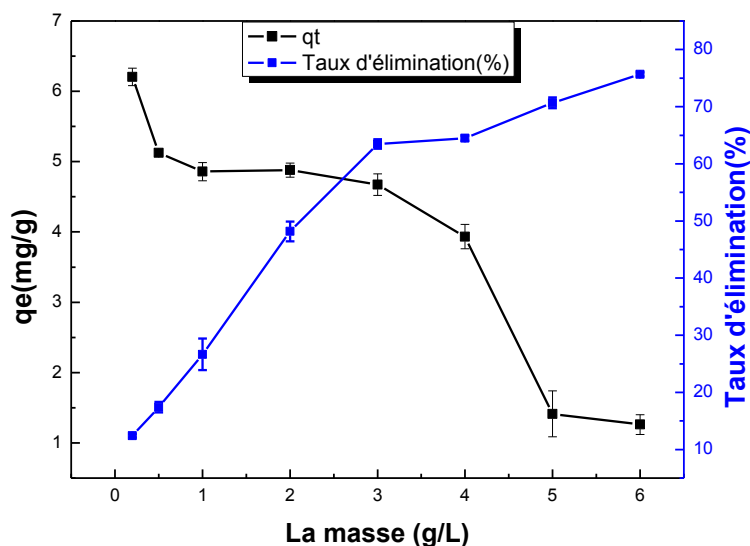
**Figure II 10:** Effet de pH de la solution

( $m = 0.05$  g,  $C_0 = 10$  mg./L,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 1$  h,  $V_r = 700$  Tr/min,  $V = 50$  mL)

A travers cette figure, on constate que l'augmentation du  $\text{pH}_i$  de 3 jusqu'à 10 implique une augmentation significative de la quantité adsorbée et du taux d'élimination, ils passent de 2 mg / g jusqu'à 5.6 mg / g et de 20% jusqu'à 60% respectivement. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'aux milieux acides il existe une compétition entre les cations  $\text{CV}^+$  et les protons  $\text{H}^+$  qui sont préférentiellement adsorbés. En outre il y a lieu à des forces de répulsions entre les cations  $\text{CV}^+$  et la surface des KF dominée par des charges positives. Par contre dans les milieux basiques, l'adsorption est favorisée puisque il y a une augmentation des forces d'attraction entre la surface dominée par des charges négatives et les cations  $\text{CV}^+$ .

On ne peut pas travailler à un pH supérieur à 9 puisque le colorant perd sa coloration

## II.2.3.3 Effet de masse

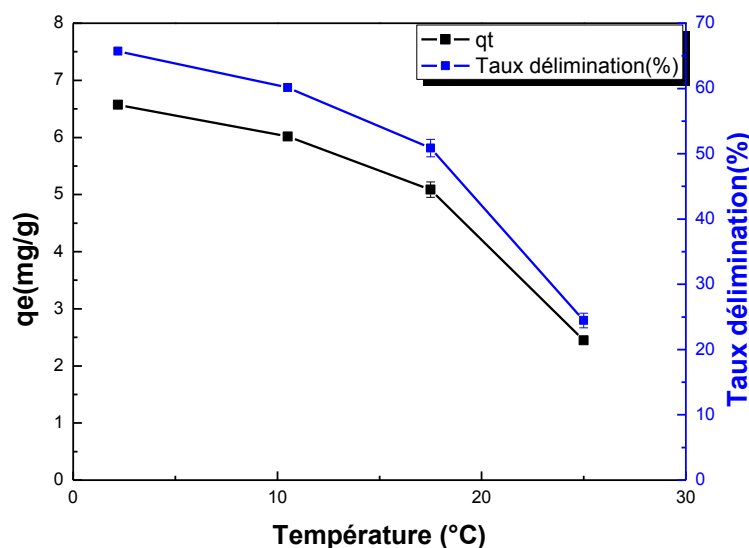


**Figure II 11:** Effet de la masse de KF sur l'adsorption de CV.

( $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_i = 5.9$ ,  $t = 1\text{h}$ ,  $V_r = T_r / \text{min}$ )

L'effet de la masse du KF sur l'adsorption du CV est représenté sur la Fig.II.11. Cette figure montre que l'augmentation de la masse entraîne une amélioration du taux d'élimination. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse induit un accroissement du nombre des sites disponibles d'adsorption. Cependant la quantité adsorbée par unité de masse diminue, ceci est dû à une insaturation des sites d'adsorption. En tenant compte de la quantité adsorbée du taux d'élimination, nous avons choisi une dose de 3 g/L pour l'étude de la cinétique.

## II.2.3.4 Effet de la température



**Figure II 12:** Influence de la température sur l'adsorption de CV.

( $m = 0.05$  g,  $C_0 = 10$  mg/L,  $\text{pH} = 5.9$ ,  $t = 1$  h,  $V_r = 700$  tr/min)

Afin d'examiner l'influence de la température sur l'adsorption du CV sur le KF, nous avons examiné l'évolution de la quantité adsorbée au temps d'équilibre à quatre températures (2, 10, 17, 25) en utilisant une concentration initiale de 10 mg/L. Les résultats obtenus sont montrés dans la Figure II.12

Cette figure indique que lorsque la température augmente de 2°C à 25°C, la quantité adsorbée diminue de 6.57 jusqu'à 2.44 mg/g, ce qui correspond à une diminution du taux d'élimination de 65.7% jusqu'à 24%. Ce résultat nous a conduit à conclure que le processus est exothermique et peut être de nature physique. Un résultat qui sera confirmé par l'étude thermodynamique.

➤ **Choix des paramètres pour l'étude cinétique**

L'étude paramétrique de l'adsorption montre que les conditions pour avoir un résultat maximal sont :  $V_r = 700$  Tr / min, le  $\text{pH}_i = 9$ ,  $T = 2^\circ\text{C}$ , et la masse ( $m = 0.15$ g). De ce fait nous avons effectué des expériences préliminaires pour confirmer le choix des paramètres pour l'étude de la cinétique. Cependant la combinaison de ces conditions n'a pas donné le meilleur rendement, ceci peut être expliqué par l'existence de fortes interactions entre ces paramètres ( $m$ ,  $\text{pH}$ , et  $T$ ) le tableau suivant montre ces résultats.

Tableau II 2: choix des paramètres pour l'étude cinétique

m (g/L)	V(Tr/min)	T (°C)	pH <sub>i</sub>	Taux d'élimination(%)
1	700	2	9	40
1	700	10	9	28
1	700	25	9	62
1	700	10	No ajusté	37.3
1	700	2	No ajusté	48
3	700	25	9	53
3	700	10	9	43.25
3	700	2	9	39.9
3	700	10	No ajusté	55

### II.2.3.5 Etude cinétique

Cette étude a été menée de manière à déterminer la quantité de l'adsorbant choisi (le CV) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique. La masse de l'adsorbant et la vitesse d'agitation sont tous fixés, sauf les concentrations initiales de colorant (2 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L) sont changées pour chaque expérience.

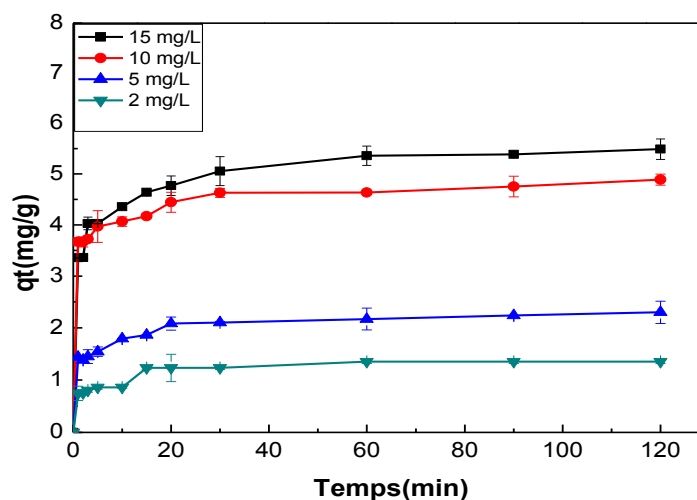


Figure II 13: Influence du temps de contact et de la concentration initiale du CV sur le KF.

(V = 200 ml, m = 0.2g, pH<sub>i</sub> = 9, T = 25°C, t = 120min, Vr = 700 Tr / min)

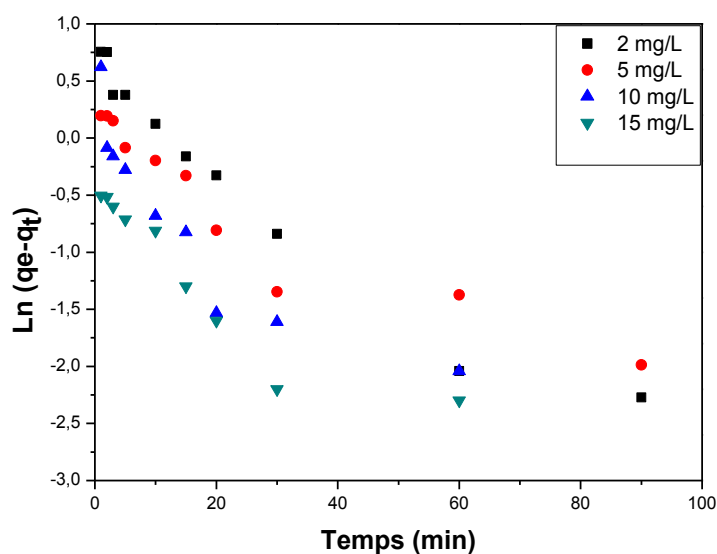
D'après la Fig.II.13 nous constatons que la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Ceci est attribué à l'augmentation de la force motrice et du gradient de la concentration entre la solution et la surface de l'adsorbant. On peut dire également que le processus d'adsorption est considéré comme rapide car le taux nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 20 min pour 2 et 5 mg/L et de 60 min pour 10 et 15 mg/L.

#### II.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des différents modèles discutés dans la partie théorique.

##### II.2.4.1 Modèles pseudo premier ordre (PPO)

La modélisation de la cinétique d'adsorption du CV sur le KF en utilisant l'équation de Lagergren pour différentes concentration initiale en colorant est présentée sur la Fig. II.13. Les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau II.3.



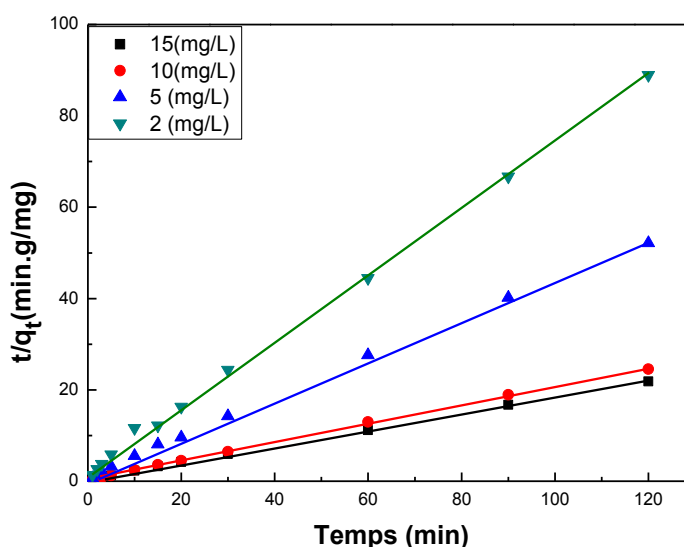
**Figure II 14:** Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre.

( $m = 0.2$  g,  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_i = 9$ ,  $V_r = 700$  Tr / min,  $v = 200$  mL)

Les courbes de la cinétique de pseudo-premier ordre nous à révéler que ce modèle ne décrit pas la cinétique d'adsorption. Cela a été également confirmé par les valeurs des coefficients de détermination  $R^2$  qui ont été trouvées loin de l'unité et aux quantités adsorbées qui sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales.

### II.2.4.2. Modèle pseudo second ordre (PSO)

L'application de l'équation de ce modèle sur des données expérimentales nous permet de tracer des droites présentées sur la Fig.II.15 et de calculer les paramètres consignés dans le tableau II.3. Au vu de ces résultats il apparaît que les valeurs de  $R^2$  sont trouvées proches de l'unité et que les quantités adsorbées déterminées par le modèle correspondent aux quantités adsorbées expérimentales. Ces deux dernières constatations nous amènent, de conclure que ce modèle décrit parfaitement la cinétique du processus



**Figure II 15:** Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo deuxième ordre.

$$(m = 50 \text{ mg}, t = 25^\circ\text{C}, \text{pH}_i = 9, V_r = 700 \text{ tr / min})$$

On remarque également que la constante  $k_2$  diminue avec l'augmentation de la concentration initiale, ceci peut être expliqué par le fait qu'aux faibles concentrations la vitesse d'adsorption est plus importante puisque, les sites actifs sont facilement accessibles. Par contre à des hautes concentrations, la vitesse d'adsorption diminue puisque il existe une compétition entre les molécules, de plus les sites actifs deviennent de plus en plus difficilement accessibles.



Tableau II 3: Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier et pseudo second ordre

Concentration initiale du CV (mg/L)	$q_{exp}$ (mg/g)	Modèle pseudo 1 <sup>er</sup> ordre			Modèle pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre		
		$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_{e1}$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg.min)	$q_{e2}$ (mg/g)	$R^2$
2 mg / L	1.23	0.370	0.753	0.931	0.19	1.2	0.994
5 mg / L	2.084	0.052	2.965	0.856	0.012	2.113	0.998
10 mg / L	4.442	0.017	3.354	0.740	0.011	4.531	0.999
15 mg / L	5.05	0.001	4.860	0.984	0.010	0.014	0.999

II.2.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

La Fig.II.16 montre le trace du modèle pour les quatre concentrations étudiés les valeurs de  $K_{int}$ , aussi que celles de  $R^2$  et de la constante C sont consignés dans le tableau II.3. Les graphes obtenus présentent une double linéarité.

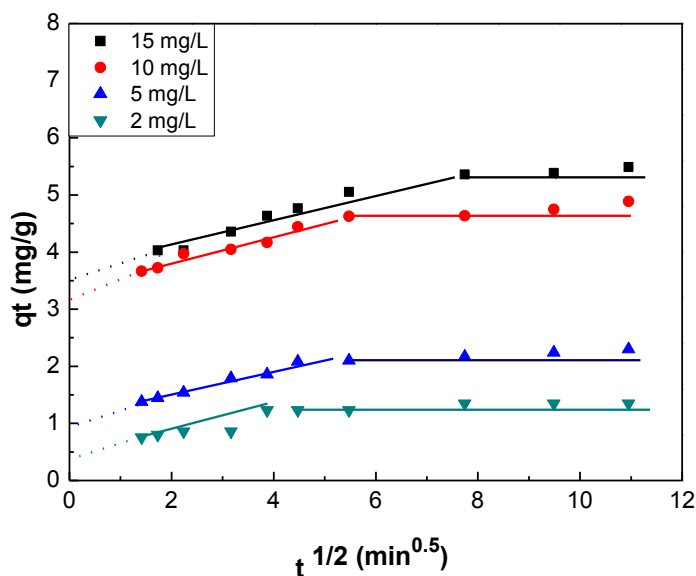


Figure II 16: Cinétique de diffusion intra-particulaire.

( $m = 0.2$  g,  $C_0 = 10$  mg/L,  $pH_i = 9$ ,  $T = 25^\circ C$ ,  $V_r = 700$  Tr/min,  $V = 200$  mL)

On observe que la première droite qui ne passe pas par l'origine, représente l'étape ou la diffusion intra-particulaire contribue au contrôle de la vitesse d'adsorption, avec la diffusion externe, tandis que la deuxième courbe représente l'équilibre.

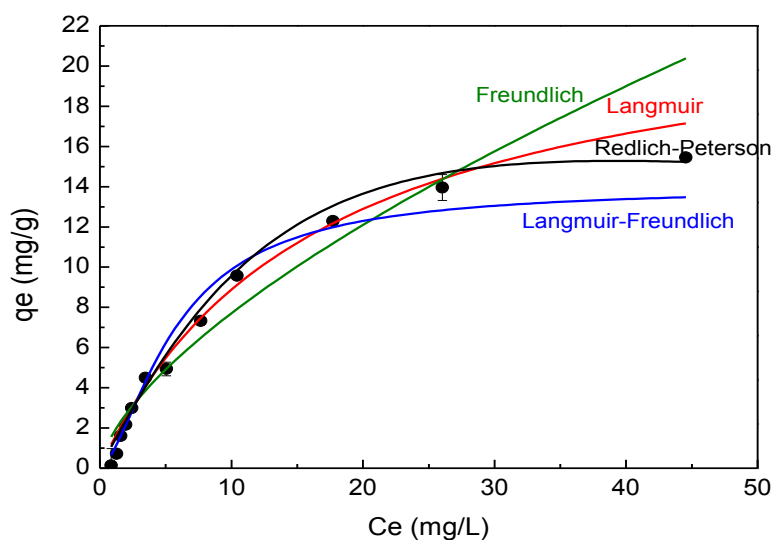
**Tableau II 4:** Paramètre du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire.

<b>C<sub>0</sub> (mg/L)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Intervalle de temps (min)</b>	<b>K<sub>int</sub></b>	<b>C</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>2 mg/L</b>	25	1min-30min	0.064	0.772	0.984
<b>5 mg/L</b>	25	1min-40min	0.092	1.422	0.960
<b>10 mg/L</b>	25	1min-60min	0.122	3.670	0.802
<b>15 mg/L</b>	25	1min-60min	0.166	3.880	0.714

On remarque que la valeur de la constante de vitesse du modèle de diffusion intra-particulaire augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en CV indique que la contribution de la diffusion intra-particulaire dans le contrôle de la vitesse du KF devienne de plus en plus importante avec l'augmentation de la concentration initiale.

### II.2.5 Modélisation de l'isotherme d'adsorption du CV sur le KF

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



**Figure II 17:** Isotherme d'adsorption du CV sur le KF.

( $m = 0.05\text{g}$ ,  $\text{pH}_i = 9$ ,  $V_r = 700 \text{ Tr} / \text{min}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ )

D'après la Fig.II.17, on observe que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Cependant l'adsorption devient plus difficile lorsque le taux de recouvrement augmente. D'après cette constatation on peut dire que l'isotherme appartient à la classe (L). Une hypothèse qui reste à vérifier en utilisant les quatre modèles, dont deux à deux paramètres (Langmuir, Freundlich) et deux à trois paramètres (Redlich-Peterson et Langmuir-Freundlich). Les paramètres de ces modèles sont calculés par régression non linéaire en utilisant le logiciel origine 8 et ils sont donnés dans le tableau II.5. En se basant sur les coefficients de détermination il semble que les modèles de Freundlich et celui de Langmuir sont les meilleurs modèles qui peuvent décrire l'isotherme. Par contre les modèles à trois paramètres et surtout celui de Langmuir Freundlich semble être le meilleur modèle du fait que la valeur de  $R^2$  est proche de l'unité avec une capacité d'adsorption ( $q_m$ ) = 13.9 (mg/g). Cette dernière est proche de la valeur expérimentale (15.45 mg/g) on peut dire que pour des faibles concentrations l'adsorption se fait sur une surface homogène selon le modèle de Freundlich par contre à des concentrations élevées l'adsorption suit le modèle de Langmuir

Tableau II 5: Paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich

		Paramètres des modèles			
Freundlich	$K_F$	$1/n$	$R^2$		
	1.720	0.651	0.831		
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	$K_L$	$R^2$		
	23.476	0.06	0.940		
Redlich-Peterson	A	B	G	$R^2$	
	0.01	1.455	1.244	0.951	
Langmuir-Freundlich	$q_{mlf}$	$K_{lf}$	$m_{lf}$	$R^2$	
	13.998	0.173	1.587	0.979	

### II.2.6. Etude thermodynamique de l'adsorption du CV

Les paramètres thermodynamiques, telles que l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) ont été calculés.

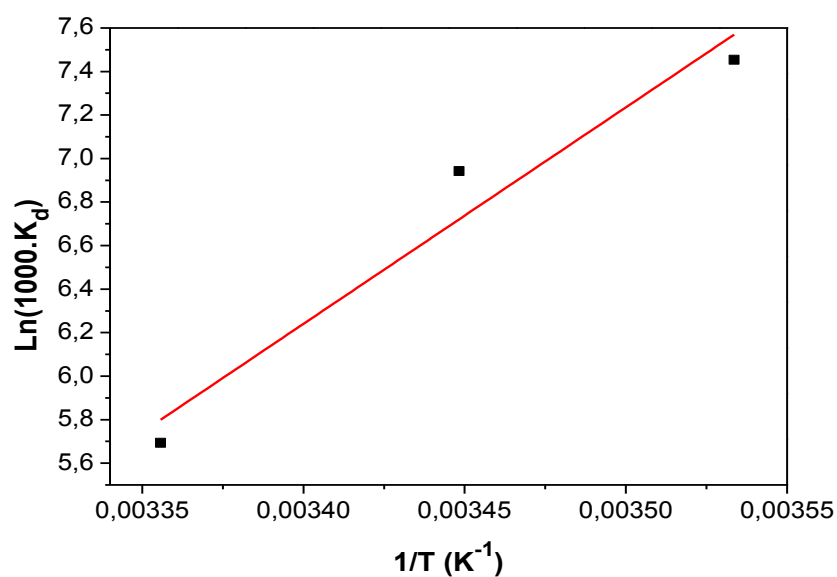


Figure II 18: Représentation graphique de  $\ln(1000 \cdot K_d)$  en fonction de  $1/T$ .

Les valeurs calculées des paramètres thermodynamique de l'adsorption de CV sur la KF sont indiquées dans le tableau suivant :

**Tableau II 6:** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du CV sur le KF.

T(K)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol. K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/ mol)	$R^2$
283	-82.73	-0.229	-17.923	0.910
290.5			-16.206	
298			-14.488	

D'après ces résultats on peut conclure les points suivants :

- ✓ La valeur négative de  $\Delta H^\circ$  indique que le processus d'adsorption de CV sur KF est exothermique. Cette nature confirme que l'adsorption est de nature physique (même si la cinétique suit le modèle du pseudo second ordre)[57] et qu'elle est due aux faibles forces d'attractions [58].
- ✓ Les valeurs négative du  $\Delta S^\circ$  indique qu'il y'avait une diminution du désordre, dans le système de solution à l'interface solide-soluté.
- ✓ Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  pour les trois températures étudiées, indiquent que le processus d'adsorption de CV sur le KF est spontané. De plus l'augmentation des valeurs  $\Delta G$  avec le temps, indique que le processus devient de plus en plus difficile
- ✓ Les valeurs de  $\Delta G$  qui sont comprise entre 0 et 20 confirment également la nature physique [58]

### II.3.1 Choix des facteurs

Pour l'étude de l'adsorption du CV sur la KF, nous avons choisi les facteurs les plus influant sur le phénomène d'adsorption de CV, cette étude montre que le taux d'élimination de plusieurs paramètres qui n'agissent pas de la même manière, il est donc utile d'effectuer un plan d'expérience pour identifier les paramètres les plus influents et aussi d'élaborer un modèle mathématique capable de décrire le phénomène dans le domaine d'étude. De ce fait nous avons choisi aux plans fonctionnels complets à deux niveaux aux trois paramètres qui sont la température, le  $pH_i$  et la masse. Les niveaux des trois paramètres sont illustrés dans le tableau suivant :

**Tableau II 7:** Regroupement des facteurs du domaine d'étude.

Paramètres opératoires	Notation	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
Température °C	$X_1$	10	25
Masse (g/L)	$X_2$	1	3
pHi.	$X_3$	3	9

La matrice du plant factoriel complet ( $2^3$ ) est constituée de 8 expériences puisque chaque expérience est répétée deux fois (tableau.II.8).

**Tableau II 8:** Matrice du plan factoriel complet ( $2^3$ )

Expériences	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Y(%)
<b>1</b>	+1	+1	-1	37.32
<b>2</b>	-1	+1	+1	64.91
<b>3</b>	+1	-1	-1	8.72
<b>4</b>	+1	+1	+1	33.42
<b>5</b>	+1	-1	+1	50.21
<b>6</b>	-1	+1	-1	46.54
<b>7</b>	-1	-1	-1	15.87
<b>8</b>	-1	-1	+1	45.21

Si  $Y$  est la variable de réponse, alors l'équation de régression à trois paramètres et leurs interactions, peut-être écrite sous la formule suivante :

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (\text{II.4})$$

Avec  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  sont les coefficients linéaires, et  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ ,  $b_{23}$  est les termes d'interaction de deuxième ordre et  $b_{123}$  est le terme d'interaction du troisième ordre.

$X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  sont, respectivement, les facteurs étudiés en dimensions codées : (Température, masse adsorbant et  $\text{pH}_i$ ).

### II.3.2 Graphique en cube

La Figure II.19 montre le graphique en cube qui est constitué par les 8 points expérimentaux. Le modèle mathématique proposé est valable dans l'espace intérieure délimité par le cube.

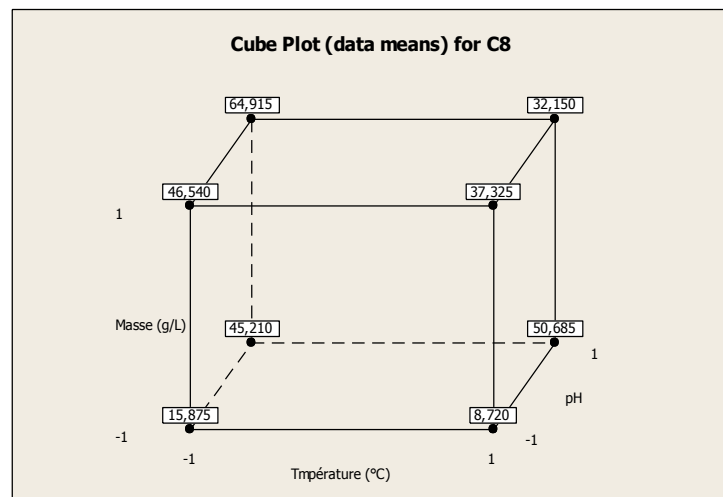


Figure II 19: graphique en cube avec réponses

### II.3.2 Tests de signification des termes ses modèle

Les effets individuels et d'interaction, les coefficients  $b_i$  et  $b_{ij}$  du modèle, les erreurs, les valeurs du test Student noté  $T$  et les valeur de  $P$  (effets standardisés) sont présentés dans le tableau II-9

Tableau II 9: coefficient du modèle, valeur de P, et test de Student T

Terme	Effet	Coefficient	Erreur	T	P
Constante		37.678	0.265	141.85	0.000
Température	-10.915	-5.457	0.265	-20.55	0.000
Masse	15.101	7.555	0.265	28.44	0.000
pH <sub>i</sub>	21.125	10.562	0.265	39.77	0.000
Température-masse	-10.075	-5.037	0.265	-18.96	0.000
Température-pH <sub>i</sub>	-2.730	-1.365	0.265	-5.14	0.001
Température- masse-pH	-9.045	-4.523	0.265	17.03	0.000
$R^2 = 0.9965$					

D'après ce tableau, on remarque que le coefficient de détermination  $R^2$  est proche de l'unité (0.9965), on peut que 99.65% des observations sont expliquées par le modèle. En outre les valeurs de P sont trouvées inférieures à 0.05, de ce fait tous les termes sont significatifs et compris les interactions d'ordre 2 et l'interaction du 3<sup>ème</sup> ordre.

Le test de Student noté T a été effectué afin de déterminer si les effets principaux et d'interaction étaient significativement différents de zéro. Les valeurs absolues des effets des facteurs principaux et l'interaction de facteurs sont illustrés dans (Fig.II.20). Avec un niveau de confiance de 95% et 15 degrés de liberté, la valeur de T est égale à 2.31. Pour indiquer le niveau minimum, une ligne verticale est tracée dans le diagramme de Pareto. Les barres des effets de A, B, C, AB, AC, BC et ABC dépassent la ligne de référence dans le diagramme de, ce qui indique que ces termes sont significatifs à la prédiction du taux d'élimination du CV sur le KF.



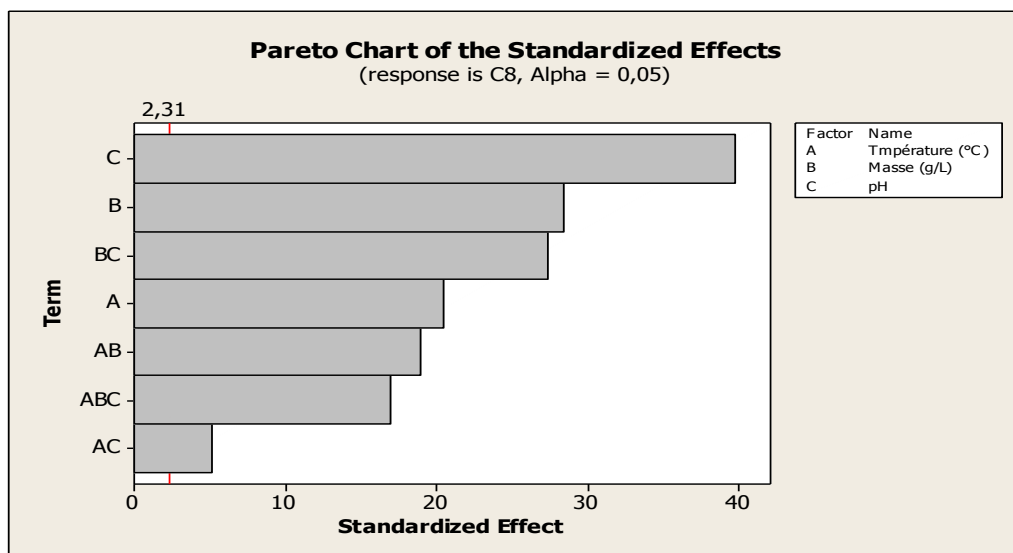


Figure II 20: Diagramme de Paret..

D'après le diagramme de Pareto Fig.II.20 On constate également que le pH<sub>i</sub> Possède l'effet le plus important suivi par la masse, l'interaction masse-pH<sub>i</sub> et enfin la Température. Ces résultats ont été également confirmés par la représentation du graphe de la probabilité normale, on observe que tous les facteurs principaux aussi que les interactions sont loin de la ligne droite donc les effets est considérés comme réel. A droite de la ligne on observe les termes B et C, donc leur contribution est positive par contre le terme A et les interactions AB, AC, BC et ABC se situent à gauche de la ligne de référence donc il est claire qu'ils possèdent un effet négatif

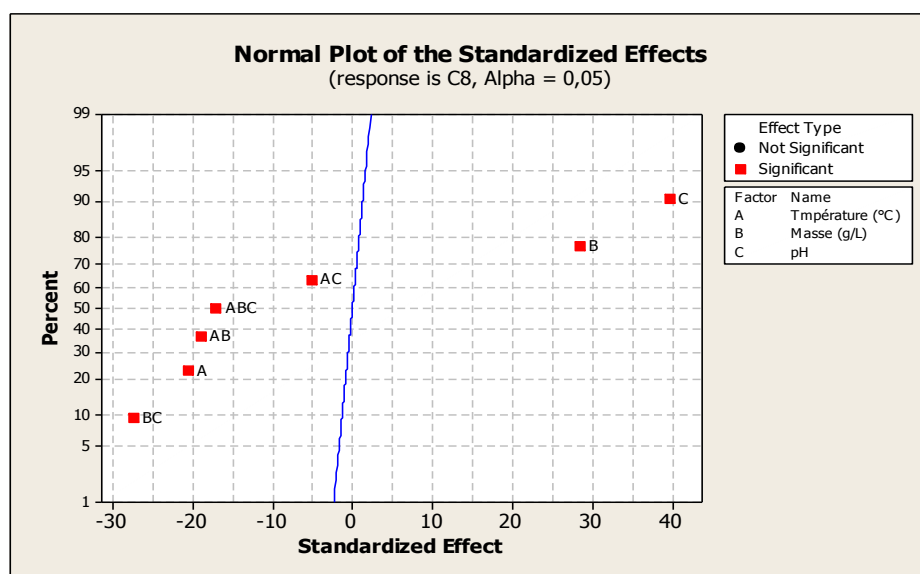
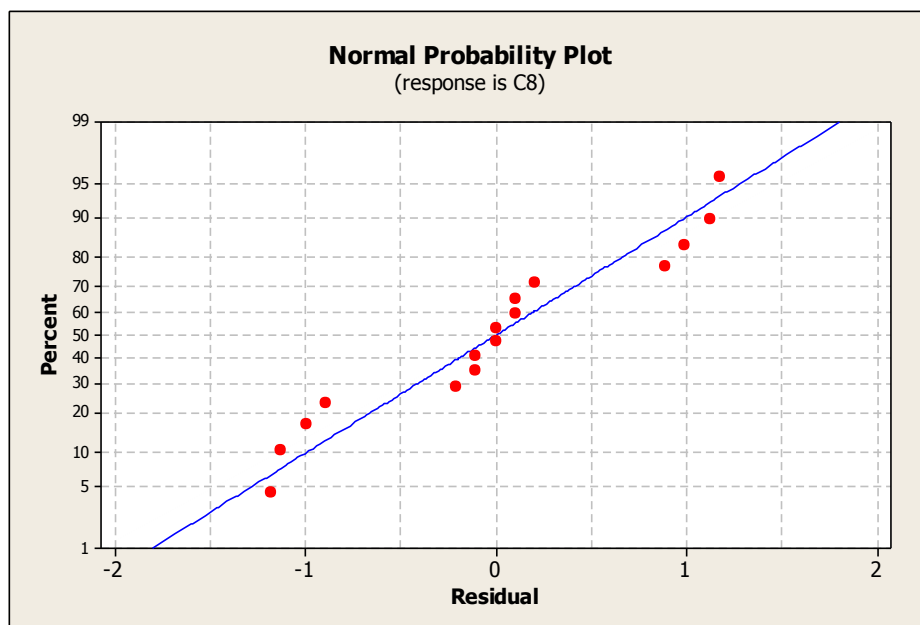


Figure II 21: graphe de probabilité des effets standardisés.



**Figure II 22:** graphe de probabilité normal des résidus

La Fig.II.22 montre la distribution des valeurs des résidus définies comme la différence entre les valeurs déterminé à partir du modèle et aux observées expérimentalement, on peut dire que les valeurs des résidus suit une distribution normale avec 8 valeurs négatives < 50% et 8 valeurs positifs supérieurs 50% de plus la déviation de ces valeurs du zéro est seulement de F 1.180 donc le modèle décrit bien le phénomène

D'après tous ces résultats le modèle peut être écrit sous la forme suivante :

$$Y_{cv} = 37.678 - 5.457X_1 + 7.555X_2 + 10.56X_3 - 5,037 X_1X_2 - 1.365X_1X_3 - 7.263X_2X_3 - 4.523X_1X_2X_3. \rightarrow \text{L'équation codée} \quad (II.4)$$

Afin d'obtenir le modèle en paramètres réel on effectue les changements de variable suivantes :

$$X_1 = \frac{x_1 - 17.5}{7.5} \implies x_1 = 7.5X_1 + 17.5 \quad (II.5)$$

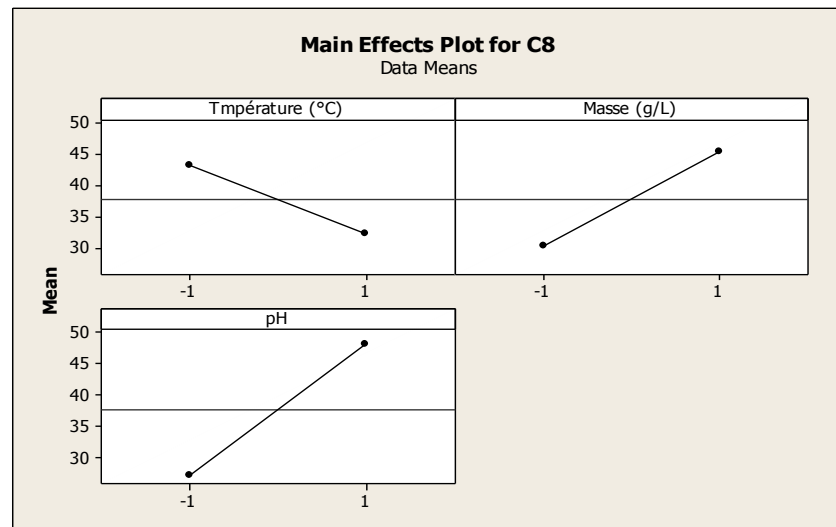
$$X_2 = \frac{x_2 - 2}{1} \implies x_2 = X_2 + 2 \quad (II.6)$$

$$X_3 = \frac{x_3 - 6}{3} \implies x_3 = 3X_3 + 6 \quad (II.7)$$

Donc le modèle devient :

$$Y_{cv} = -2.53 - 1.43x_1 + 12.72x_2 + 2.39x_3 + 0.538x_1x_2 + 0.34x_1x_3 + 1.09x_2x_3 - 0.2x_1x_2x_3 \quad (II.8) \rightarrow \text{L'équation réelle}$$

### II.3.3 Graphique des effets principaux

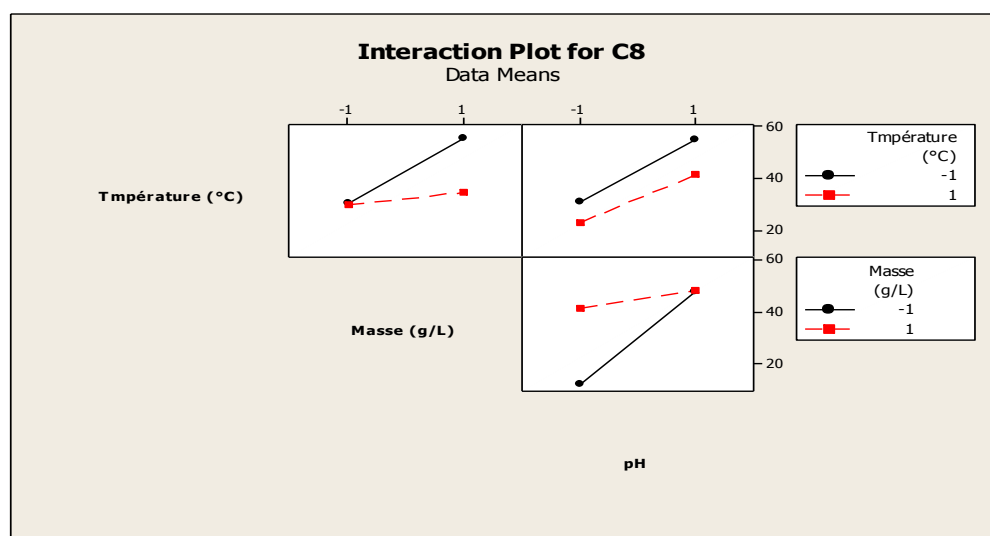


**Figure II 23:** Effets des paramètres. Principaux.

La Fig.II.23 montre l'effet de chaque paramètre :

- L'effet de pH est le plus important, car en augmentant le  $pH_i$  de 3 à 9, le taux d'élimination passe de 28% à 47%.
- Pour la masse on observe que le taux d'élimination passe de 25 % à 47% lorsque la masse de l'adsorbant passe de 1g/L à 3g/L. Cependant la température possède l'influence la plus faible sur le processus, car le taux d'élimination diminue de 43% jusqu'à 26% lorsque la température augmente de 10°C à 25°C.

### II.3.4 Graphique d'interactions



**Figure II 24:** Graphique d'interactions

La Figure.II.24 représente le graphique des interactions d'ordre 2 entre les trois paramètres. Il est bien évident que l'interaction  $pH_i$  – masse est la plus importante, En effet lorsque la masse est à son niveau bas, le  $pH_i$  possède l'effet le plus important. En ce qui concerne l'interaction masse température, on remarque que lorsque la température est à son niveau bas la température possède l'effet le plus important.

**II.3.5 Surface de réponse et contours des iso-réponses**

Les graphiques des contours des isoreponses ainsi que les surfaces de réponses, pour tous les couples possibles des trois paramètres étudiés en fonction du taux d'élimination du CV, sont représentés sur les Fig.II.25 et Fig.II.26. En montrant les trois conditions aux valeurs de l'étude cinétique, on constate que les graphes obtenus sont en bonne accordance avec le modèle postulé. L'augmentation de la masse, et de  $pH_i$  implique une augmentation du taux d'élimination. Par contre l'augmentation de la température induit une diminution du taux d'élimination.

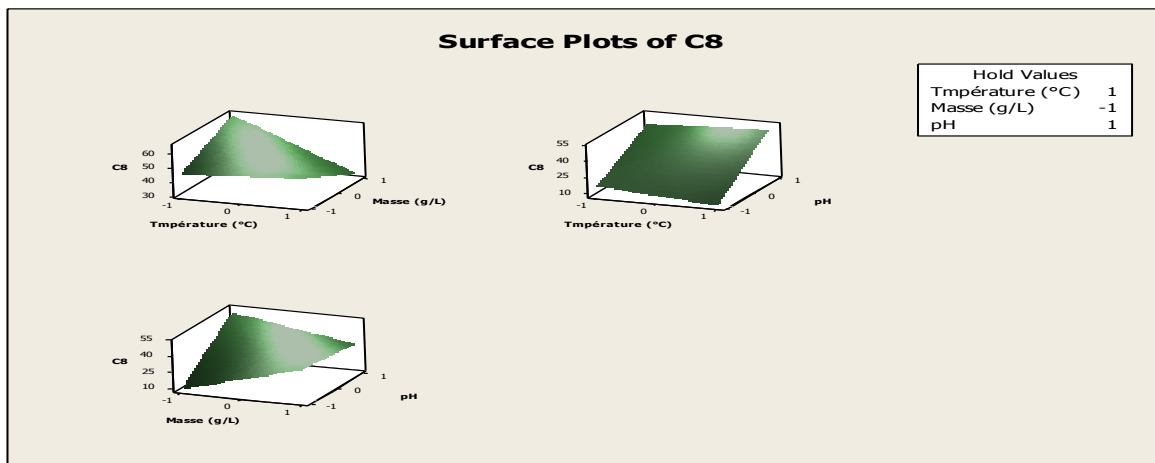


Figure II 25: Graphiques des surfaces de réponses

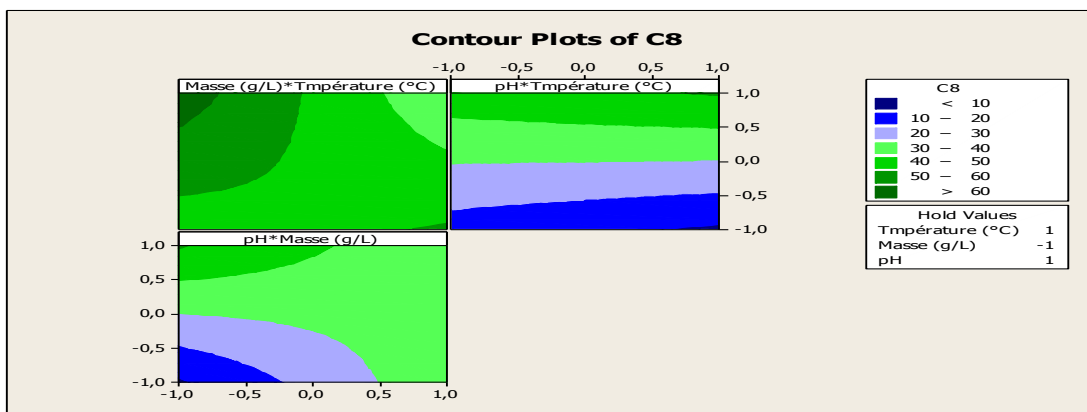


Figure II 26: Graphiques des contours isoréponses

An orange scroll graphic with a dark orange border and rounded corners. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curling upwards and downwards respectively. The text "Conclusion Générale" is centered on the unrolled portion.

## **Conclusion Générale**

### Conclusion

L'étude de l'adsorption de Crystal violet sur le Feldspath potassique d'Ain Barbar a été menée en fonction de plusieurs paramètres afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption. C'est une approche qui vise la valorisation d'une ressource minérale disponible et économiquement rentable.

D'après cette étude on peut conclure les points suivant :

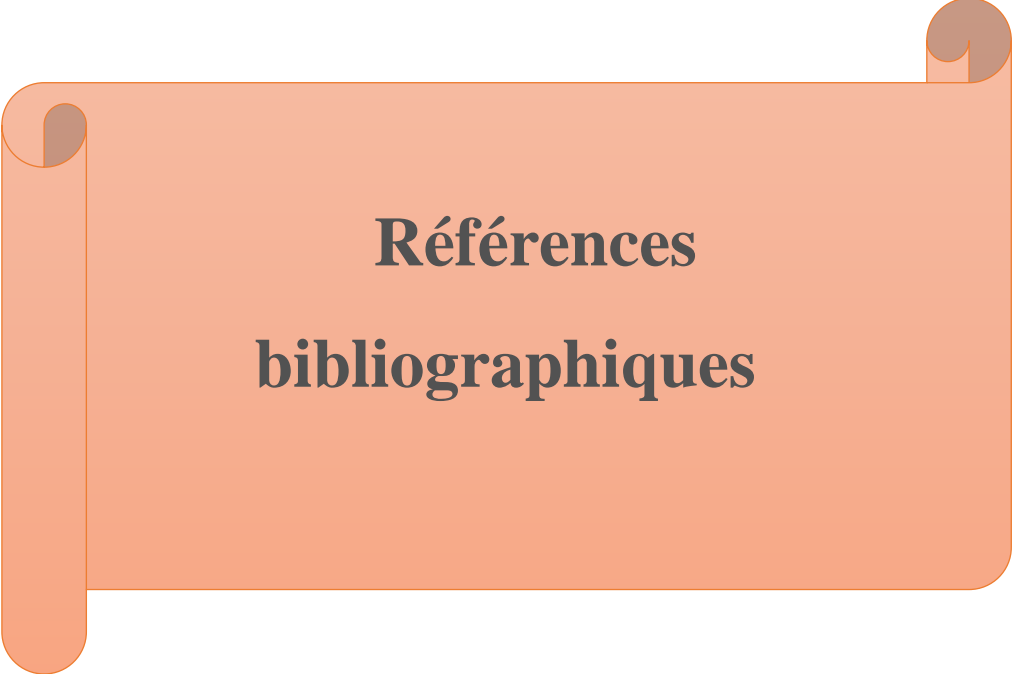
- L'augmentation de la vitesse d'agitation favorise la rétention de CV sur feldspath.
- Le pH affecte la capacité d'adsorption, car une augmentation du pH favorise la rétention de CV.
- Le taux de décoloration augmente considérablement avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant.
- L'accroissement de la température diminue le taux d'élimination de CV, cela indique que le processus d'adsorption de CV est exothermique.
- Une cinétique rapide d'adsorption du CV par le feldspath a été observée.
- Les modèles cinétiques de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, ont été utilisés pour analyser les données obtenues pour l'adsorption du CV sur Feldspath. Les résultats ont indiqué que l'équation de pseudo-second ordre s'est révélé le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption du CV sur feldspath.
- La diffusion intra-particulaire contrôle la vitesse d'adsorption de CV sur le feldspath.
- Le modèle de Langmuir-Freundlich semble le modèle adéquat pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption.
- L'étude thermodynamique montre que le processus d'adsorption est exothermique et de nature physique.
- Le mécanisme d'adsorption de CV sur le feldspath est principalement lié aux interactions électrostatiques.

Dans ce travail, nous avons établi un modèle mathématique basé sur un plan factoriel complet  $2^3$  de deux niveaux à trois facteurs.

Cette modélisation nous apporte une bonne connaissance du phénomène de l'adsorption de CV par Feldspath. Nous avons étudié l'effet de différents facteurs (pH, la

masse de l'adsorbant, Température) sur l'adsorption de CV. On a montré que tous ces paramètres ont un effet significatif sur l'adsorption du CV.

Le feldspath possède une faible capacité d'adsorption donc une activation chimique et/ ou physique peut améliorer ces propriétés adsorbantes.



**Références  
bibliographiques**



- [1].V.K. Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90. (2009) 2313–2342.
- [2].M.H.Karaoglu, M.Dogan, M.Alkan, Removal of cationic dyes by kaolinite, *Microporous and Mesoporous Materials* 122 (2009) 20-27.
- [3].A.AICHOIR, Synthèse et propriétés de bio adsorbant encapsulés dans l’alginate : application à l’élimination des colorants du milieu aqueux, Thèse de Doctorat : Université Setif1, 2019.
- [4].M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture, et technique, Paris: Cultures et Techniques, 1999, Formation, ISBN-10 : 2950244424.
- [5].S. Bentaleb, Etude expérimentale d’adsorption d’un colorant cationique «Rhodamine B Modélisation par application d’un plan » sur argile naturelle. Mémoire de Master : Université Saida, 2018.
- [6].M. Flandrin-Bletty, *Technologie et chimie des textiles*. 2ème Editions, Toulouse: CEPADUES, 1991,185.
- [7].L. Howard, *Textile Fibres, Dyes, finishes, and Processes*, Davis California: William Andrew, 1987, ISBN: 0815510764.
- [8].DJ.Belkebir, Élimination d’un colorant cationique par une biomasse activée. Mémoire de Master : Université Mostaganem, 2015.
- [9].N. Bouaniba, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>, thèse de doctorat, université costantine 1, 2014.
- [10].A. Adak, M. Bandyopadhyay, Pal, A., 2005. Removal of crystal violet dye from waste water by surfactant-modified alumina. *Sep. Purif. Technol.* 44, 139–144.
- [11].M.A. Ahmad, N.A.A. Puad, O.S Bello, 2014. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. *Water Resour. Ind.* 6, 18-35.
- [12]. A.A. Ahmad, B.H. Hameed, 2010. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J. Hazard. Mater.* 175(1–3), 298–303.

- [13].J, Aghautier. J, G. Kiger. F, Pellerin. Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire. Mises au point de chimie analytique, Paris : Masson, 1964.
- [14].Degremonte, G.Polyamines.adsorbées sur silice caractérisation physicochimique: Application au traitement des eaux. Thèse de Doctorat : Université de Lille, 1996.
- [15].O, Kebiche. Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité convertex d'Ain. Djasser. Mémoire de Magistère : Université de Constantine, 1996.
- [16]. N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [17].Ruthven, Douglas M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, 1984.
- [18]. Huchon R., Activité photo catalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photo réacteurs pilote. Thèse de doctorat; Université Claude Bernard –Lyon, (2006).
- [19]. Chitoure S.E., Chimie physique des phénomènes de surface, (1979).
- [20].N, Bougdah. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire Magister: Université de Skikda, 2007.
- [21].M, Amourache-Benazzouz. Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études. Thèse Doctorat : Université de Guelma, 2019.
- [22].S, BENCHABANE., S, BENNACER. Etude Cinétique et Optimisation par la Méthode des Surfaces de Réponses de L'adsorption du Phénol sur le Charbon Actif. Mémoire de Master : Université de Béjaïa, 2016.
- [23].S, Saoudi .O, Hamouma ,Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié. Mémoire de Master : Université de Bejaïa, 2013.
- [24].D.Duong, Adsorption analysis: equilibria and kinetics, London: Imperial College Press, 1998, vol2.
- [25].Lagergren, S., 1989. Zur theorie der sogenannten Adsorption gelöster stoffe. *KungligaSvenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.* 24 (4), 1-39.
- [26].Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *ProcessBiochem.* 34, 451-465.

- [27].Weber, W.J., Morris, J.C., 1962. Water Pollution Symposium. Proc. Int. Conf. vol. 2, Pergamon, Oxford. 231-266.
- [28].S, HADJ. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de Doctorat : Université de Grenoble, 2012.
- [29].A, Dabrowski. P, Podkocielny., Z, Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review,Chemosphere, 2005, vol58, 1049-1070.
- [30].L, Yang. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resinparticle, Water Research, 2003, vol37, 1535-1544.
- [31].H, Halimi. A.Mayad, Synthèse d'un charbon actif pour l'élimination des polluants en phase aqueuse par adsorption et photocatalyse. Mémoire de Master : université de Jijel, 2018.
- [32]. Bellir.B, 2002 : SLEJKO ET DEKKER, 1985.
- [33]. Rawajfih Z., Najwa N., Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto Surfactant modified bentonite, J. Colloid and Interface Science 298, (2006) 39–49.
- [34]. Langmuir I., Physical Review 6 (1915), 79.
- [35]. Gao, Z., LI, X., WU, H., Deligeer, W., Directacide activation of kaolinite abd its effects on the adsorption of methylene blue.Applied Clay Science, 2016.vol126, 98-106.
- [36]. G.M. Walker, L.R. Weatherley. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. Water Res. 33(1999) 1895–1899.
- [37].A, Zennaki. Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2016.
- [38].F.Al Mardini, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieux aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de doctorat en chimie et microbiologie de l'eau, Université de Poitiers, 2006
- [39].S. Rangabhashiyam, N. Anu, M.S.G.Nandagopal, N. Selvaraju, Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts, Journal of Environmental Chemical Engineering 2 (2014) 398–414.
- [40].H.Zheng, D.Liu, Y.Zheng, S.Liang, Z.Liu, Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite, Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 141–147.
- [41].Arris. Sihem Epouse CHEBIRA, Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales, thèse de doctorat.2008.

- [42].Sena, Marcelo M., Scarminio, Ieda S., Collins, Kenneth E., et al. Speciation of aqueous chromium (VI) solutions with the aid of Q-mode factor analysis followed by oblique projection. *Talanta*, 2000, vol. 53, no 2, p. 453-461
- [43]. N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010)
- [44] C.C. Manole. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007).
- [45] L.M, Sun., F, Meunier. Adsorption : aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, 2007, vol2, 1-20.
- [46] P.A.M. Mourao, P.J.M. Carrott, M.M.L.Ribeiro Carrott. Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon* 44 (2006) 2422–2429.
- [47] Sébastien Roustel. Zéodratation. *Techniques de l'Ingénieur*. Vol.f3010. Paris – France. 2011 ,2.
- [48]. Siti Aida Binti Ibrahim. Mémoire de master. Synthesis and Characterization of Zeolites from Sodium Aluminosilicate Solution. University Malaysia Sabah. Malaisie. 2007, 02.
- [49].D.Belkharchouche, Adsorption du bore par les alumines modifiées, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [50].E.Gailliez-Degremont, polyamines adsorbées sur silice caractérisation physico-chimique application au traitement des eaux : étude préliminaire, université de Lillie, 1996.
- [51].M.Djebbar, Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants, thèse de doctorat, université D'Oran, 2014.
- [52] S.Kitouni, impact des additions en petites et grandes proportions sur les propriétés physiques de la porcelaine, thèse de doctorat, université constantine 1, 2013.
- [53]. J.S.Reed, Introduction to the Principles of Ceramic Processing, Wiley Editions, (1995)
- [54]. C.Garcia, P. Parigot, Les boues de forage, Technip Editions, (1968)
- [55]. L. Lecrivain « Céramique et Généralité », *Techniques de l'ingénieur*, 1987.
- [56]. Encyclopédie Encarta 2007.

[57].A.Boukhemkhem, A.H.Pizarro, B.Molina, Enhancement of the adsorption properties of two natural bentonites by ion exchange, Cambridge university press, clay minerals(2020), 55, 132-141.

[58].K.Boufnar, A.Litim, Elaboration d'un charbon actif pour l'élimination de la Rhodamine B en phase aqueuse par adsorption, Mémoire de master, université Jijel, 2020.



**Titre du mémoire : Adsorption de Crystal violet par le feldspath potassique d'Air barbar.**

**Nom : Dehman Prénom : Soumia Encadreur : Boukhemkhem Ali**

**Nom : Fafa Prénom : Sadjia Encadreur : Boukhemkhem Ali**

## **Résumé**

Le but de ce travail est d'étudier l'adsorption de CV par le Feldspath potassique extrait du gisement d'Air Barbar (Annaba). L'effet de différents paramètres tels que : la concentration initiale du colorant, le temps de contact, la masse de l'adsorption, le pH de la solution, la vitesse d'agitation, la température ont été étudiés. La cinétique a été vérifiée par trois modèles : pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et celui de la diffusion inter particulaire.

L'étude de l'équilibre d'adsorption, indique que le feldspath possède une affinité vis-à-vis ce colorant. La modélisation de l'isotherme d'adsorption indique qu'il est mieux par le modèle de Langmuir-Freundlich que ceux de Freundlich et Langmuir et Redlich-Peterson. L'étude thermodynamique indique que le processus est exothermique et de nature physique.

D'autre part, notre travail a pour objectif d'établir un modèle mathématique basé sur le plan d'expériences  $2^3$ . Nous avons constaté que la température, la masse de KF et le pH de la solution ont un effet fort sur le rendement l'adsorption, alors que la température a un faible effet.

**Mots clés :** Adsorption, Crystal violet, Feldspath, exothermique .

**Memory title :** Adsorption of purple Crystal by the potassium feldspar of Air barbar.

**Name : Dehman First name : Soumia Directed by : Boukhemkhem Ali**

**Name : Fafa First name : Sadjia Directed by : Boukhemkhem Ali**

## **Abstract**

In the present work low cost and naturally abundant feldspar issued from the Ain Brbar deposit, located in the east of Algeria, was investigated in order to evaluate its feasibility to use it as an effective adsorbent for CV dye from aqueous solution. Adsorption was carried out in a batch system. The effect of parameters such as: initial dye concentration, contact time, adsorbant dose, initial pH dye solution and temperature were investigated. The adsorption kinetic was tested using: pseudo-first order, pseudo-second order and the intra particule diffusion models. Analysis of equilibrium isotherm indicated that the isotherm was best described by Langmuir-Freundlich model than Freundlich et Langmuir et Redlich-Peterson models. The thermodynamic study revealed the exothermic, and the domination of the physical nature on the adsorption. On the other hand, our work aims to establish a mathematical model based on desing of experiments  $2^3$ . We found that the temperature, the mass of KF and the pH of the solution have a strong effect on the yield of adsorption, while the temperature has a small effect.

Key words: Adsorption, Purple crystal, Feldspath, exothermic

**عنوان المذكورة: الامتزاز من الكريستال الأرجواني من قبل فيلدسبات البوتاسي من لعين بربار .**

**اللقب: دحمان الاسم: سمية المشرف: بوخمخ علي**

**اللقب: فافة الاسم: سجية المشرف: بوخمخ علي**

## **ملخص**

ان الهدف من هذا العمل هو دراسة امتزاز الكريستال البنفسج من قبل الفلدسبات البوتاس المستخرجة من منجم عن بربار (عنابة). تم دراسة تأثير مختلف العوامل على امتزاز هذا الملون مثل: تركيز البتدائ للملون زمن العملية ، ونسبة الفلدسبات المستعملة ، ودرجة الحموضة للمحلول ، ومعدل التحرك ، ودرجة الحرارة. تم التحقق من الحرقة من خلال ثلاثة نماذج معروفة: نموذج شبه الدرجة الأولى، نموذج شبه الدرجة الثانية، ونموذج الانتشار ما بين الحبيبات. ان دراسة التوازن وضحت بان الفلدسبات يمتلك قدرة على امتزاز هذا اللون، كما ان نموذج فراندلش صنف بطريقة احسن ازو تترام الامتزاز من نماذج الغمر، فراندلش ردلش باترسن. كما بنيت دراسة الخصائص الترمودنامكة بان الكريستال البنفسج ناشر للحرارة و ذو طبيعة فزيائية.

ودرجة الحموضة للمحلول لها تأثير قوي على من ناخة اخرى، هدف عملنا إلى إنشاء نموذج راض سنند إلى مستوى التجربة  $2^3$  وجدنا أن درجة الحرارة وكتلة عائد الامتزاز، ف حن أن درجة الحرارة لها تأثير صغر .

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز. الفلدسبات. الكريستال البنفسجي. ناشر للحرارة.