

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université ABDE RAHMANE MIRA-BEJAIA



Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Master

Filière: Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

## Thème

Elimination du bleu de méthylène en phase aqueuse sur des solides de type aluminosilicates poreux (zéolithes et argile)

Présenté par

Mr.AGNANE DAOUADI

Mr.FOUNAS MAHDI

Devant le jury :

Mr.BERKANI Madjid,	président	Université A.Mira/Bejaïa
Mr.BOUDRAHEM FAROUK,	Examineur	Université A.Mira/ Bejaïa
Mr.SOUALAH Ahcène,	rapporteur	Université A.Mira/ Bejaïa
Mme. KASMI TAOUS	Invité	Université A.Mira/ Bejaïa

2011-2012

# *Remerciements*

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

Nous tenons à exprimer toute nos reconnaissance à notre encadreur **Monsieur AHCÈNE SOUALAH** pour nous avoir permis de préparer notre Master dans les meilleures conditions, tout particulièrement pour tous ses efforts , le savoir qu'il nous a transmis, sa disponibilité permanente, son soutien morale tout au long de cette étude placée sous sa direction.

Nous vifs remerciements à Mr **BERKANI Madjid**, Maître de conférences à l'université de Bejaia, pour l'honneur qu'il nous a fait en président le jury de notre soutenance. nous tenons également à remercier Mr **BOUDRAHEM Farouk** qui a pris la peine d'examiner ce travail.

Nous désirons également remercier Melle **Kasmi** pour leur soutien et sympathie.

Nous remerciements s'adressent également à Mr Chaouati Nourdinne, Melle Foura Ghania, Mendil Fastiha, Farida, Souad et Wahiba.

Enfin, nous exprimons nous profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

## Liste des symboles et sigles

### Caractères Grecs

$\alpha$		Pente de la droite transformée BET.
$\beta$		Ordonnée à l'origine de la droite transformée BET.
$\lambda_{\max}$	nm	Longueur d'onde maximale
$\rho$	g/l	Masse volumique de l'azote
$\sigma$	Å <sup>2</sup>	Surface occupée par une molécule de vapeur.

### Caractères Latins

A	cm <sup>3</sup> /g. Å	Pente du diagramme t-plot
A	l/g	Constante de l'isotherme de Temkin
b	J/mol	Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption
B	mol/kJ	Constante de Dubinin-Radushkevich reliée à la chaleur d'adsorption
Ce	mg/l	Concentration du bleu de méthylène dans la solution à l'équilibre
Ci	mg/l	Concentration initiale du bleu de méthylène
Ct	mg/l	Concentration du bleu de méthylène dans la solution à l'instant t
D		Facteur dépendant de la température et du système gaz solide étudié.
K		Constante caractérisant la dimension des pores du solide
K <sub>d</sub>	cm <sup>3</sup> /g	Coefficient de distribution
K <sub>di</sub>	mg .g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup>	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire
C'	mg/g	Constante liée à l'épaisseur de la couche limite
K <sub>F</sub>		Coefficient de Freundlich
b	l/mg	Constante de Langmuir caractéristique
k <sub>1</sub>	min <sup>-1</sup>	Constante de vitesse du premier ordre
k <sub>2</sub>	mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	Constante de vitesse du second ordre
m	g	Masse de solide
N	mol <sup>-1</sup>	Nombre d'Avogadro.
1/n		Paramètre de Freundlich
P	atm	Pression
P <sub>0</sub>	atm	Pression de vapeur saturation.
P/P <sub>0</sub>		Pression relative
q <sub>e</sub>	mg/g	Quantité du bleu de méthylène adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre

$q_{\max}$	mg/g	Capacité maximale d'adsorption
$q_s$	mg/g	Constante de Dubinin-Radushkevich
$q_t$	mg/g	Quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t
R	J/mol.K	Constante des gaz parfait.
$R_L$		Paramètre d'équilibre ou facteur de séparation
$R^2$		Coefficient de corrélation
$S_{\text{BET}}$	m <sup>2</sup> /g	Surface spécifique calculée par la méthode BET
$S_{\text{mic}}$	m <sup>2</sup> /g	Surface microporeuse
$S_{\text{ext}}$	m <sup>2</sup> /g	Surface spécifique externe
t	Å	Épaisseur statique des couches adsorbées.
t	min	Temps de contact
T	°C ou	Température
V	ml	Volume de la solution
$V_{\text{miso}}$	cm <sup>3</sup> /g	Volume misoporeux.
$V_p$	cm <sup>3</sup> /g	Volume poreux

## Sigles

BET	Brunauer Emmett et Teller
D6R	Double 6 Ring
DRX	Diffraction des Rayons X
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée (en anglais:International Union of Pure and Applied Chemistry).
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
UV	Ultra – Violet.
VIS	Visible.

Liste des symboles et abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

**CHAPITRE I**  
**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1. colorants .....	3
I.1.2. Classification des colorants .....	3
I.1.2.1. Structure chimique .....	4
I.2.2. Méthode d'application .....	4
I.1.3. colorants et l'environnement .....	4
I.1.3.1. toxicité aiguë .....	4
I.1.3.2. toxicité chronique .....	5
I.1.4. Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées .....	5
I.1.4.1. traitement biologique .....	5
I.1.4.2. Filtration sur membrane .....	5
I.1.4.3. traitement chimique .....	5
I.1.4.4. Elimination par adsorption .....	6
I.2. Adsorption.....	6
I.2.1. Adsorption physique .....	6
I.2.2. Adsorption chimique.....	6
I.2.3. Isothermes d'adsorption .....	7
I.2.3.1. Système gaz-solide.....	7
I.2.3. 2. Système liquide-solide .....	9
I.2.3.3 Chimisorption .....	12
I.2.4. Transports dans les adsorbants.....	12
I.2.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	13
I.2.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	15
I.3. type d'adsorbants.....	18
I.3.1 Zéolithes .....	19
I.3.1.1. Définition .....	19

I.3.1.2. types de zéolithes .....	20
I.3.1.3. Propriétés des zéolithes .....	21
I.3.1.4. Principales applications des zéolithes .....	23
I.3.2 Les argiles .....	25
I.3.2.1. Classification et structure des minéraux argileux .....	25
I.3.2.2. La bentonite .....	27
I.3.2.2.1. Types de bentonites .....	27
I.3.2.2.2. Propriétés de la bentonite .....	28
I.3.2.2.3. L'utilisation de la bentonite .....	29

**CHAPITRE II  
MATERIELS ET METHODES**

II.1. Matériels et produits .....	30
II.1.1. Matériels .....	30
II.1.2. Produits .....	30
II.2. Méthodes .....	32
II.2.1. Calcination des zéolithes .....	32
II.2.2 Caractérisation des adsorbants .....	32
II. 2. 2.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	32
II. 2. 2. 2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	33
II. 2. 2. 3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	33
II. 2. 2. 4. Caractérisation texturale des adsorbants .....	33
II.2.2.4.1. Calcul de la surface spécifique par la méthode Brunauer-Emett-Teller (BET).....	33
II.2.2.4.2. Détermination de la surface externe par la méthode t-plote .....	35
II.2.2.4.3. Détermination du volume microporeux par la Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R).....	36
II. 2. 2. 6. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible du colorant .....	37
II.2.4. Calcul des quantités adsorbées ( $q_t$ ) .....	38
II. 3. 5. Détermination du taux d'élimination du colorant (%élim) .....	39

**CHAPITRE III  
RESULTATS ET DISCUSSIONS**

III.1. Caractérisation des adsorbants .....	40
III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	40
III.1.1.1. zéolithes faujasites.....	40
III.1.1.2. zéolithe HBEA .....	41
III.1.1.3. HZSM-5 .....	42

III.1.1.4. Bentonite .....	42
III.1.2. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).....	43
III.1.2.1. HBEA .....	43
III.1.2.2. H-FAU .....	43
III.1.2.3. ZSM-5 .....	44
III.1.3. Adsorption-désorption d'azote à 77 K .....	45
III.2. Adsorption de bleu de méthylène .....	46
III.2.1.1. Influence du temps de contact .....	46
III.2.1.2. Effet des paramètres expérimentaux .....	50
III.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	54
III.4. Isothermes d'adsorption .....	57
III.5. Modélisation de l'équilibre d'adsorption .....	58
CONCLUSION GENERALE .....	60

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



## **Introduction**

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète tourne mal. Elle sera confrontée à une hausse drastique des besoins en eau dans un proche avenir. Ceci commence d'ailleurs déjà à se faire sentir dans certaines régions du globe. Or si on en arrive là aujourd'hui, c'est à cause de notre comportement irresponsable vis-à-vis de cette nature que nous n'avons pas respectée à sa juste valeur.

En effet, avec le progrès technologique conjugué à un accroissement démographique, la demande en eau n'a fait qu'augmenter. Or si le volume d'eau qui couvre la surface de la terre est resté constant via son cycle naturel évaporation/condensation, la qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. Le temps où la nature s'auto-épure est révolu. Cette capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants.

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

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants.

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux chargées en colorant (bleu de méthylène) nous avons comme méthode de traitement l'adsorption. On a utilisé comme adsorbant cinq zéolithes et une bentonite. Cette étude vise à déterminer la capacité de ces adsorbants. sous l'effet de ces différents paramètres (pH, granulométrie, la dose et la concentration initial de polluant) pour déterminée les conditions optimal de travail.

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble les données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption.

La deuxième partie fait l'objet du traitement par adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants (zéolithes et bentonite). L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'élimination de ce colorant.

La troisième partie de notre étude est consacrée aux résultats des adsorbants utilisée et modélisations des différentes isothermes obtenues lors de notre travail.

# ***CHAPITRE I***

## ***SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

## I.1. Les colorants

Les colorants sont des composés organiques capables de teindre une substance d'une manière durable et d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir, ou de diffuser les radiations complémentaires, cette propriété résulte de l'introduction, dans leurs molécules de certains groupements d'atomes insaturés qui leur confèrent la couleur appelés « Chromophores » qui sont: C=O, C=S, -C=N, -N=N-, -N=O, -NO<sub>2</sub>, et des groupements qui permettent leur fixation dénommés auxochromes qui sont essentiellement les groupements -NR<sub>2</sub>, -OH, -SH, -SO<sub>3</sub>H et -COOH et quelques-uns de leurs dérivés [1, 2].

### I.1.2. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classifiés selon plusieurs manières, y compris la couleur, l'utilisation prévue, le nom commercial, la constitution chimique et la base de l'application [3]. Parmi ces classifications, les plus utilisées sont la classification selon la structure chimique et la méthode d'utilisation ou d'application.

- **Structure chimique**

Dans la méthode chimique de classification, les colorants sont regroupés selon certains dispositifs structuraux chimiques communs. Suivant cette méthode de classification un colorant textile peut être classé selon son groupement chromophores qui lui confèrent la couleur ou selon son groupement auxochromes qui permettent sa fixation [4].

**Le tableau I.1.** Représente les principaux groupes chromophores et auxochromes :

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

### **I.1.3. Méthode d'application**

Les méthodes varient avec la structure chimique de la fibre à colorer. Un colorant approprié aux laines ou à la soie peut être insuffisant pour le coton. Quelques classes de colorants les plus importantes selon la méthode d'application sont décrites ci-dessous.

#### **a. Les colorants directs**

Ils contiennent souvent un ou plusieurs groupes azoïques reliant les chromophores aromatiques [3]. Ces colorants sont souvent employés pour teindre la laine, la soie, la rayonne, le coton, le papier, le cuir et le nylon [5, 4].

#### **b. Les colorants acides**

Les colorants acides sont de grands colorants contenant un ou plusieurs groupes fonctionnels de sel d'acide sulfonique ou carboxylique. Seulement les fibres qui développent une charge positive en présence de l'acide, tel que les laines, soie et d'autres fibres de protéine, nylon et certains synthétiques modifiés sont aisément teintés par les colorants acides [3].

#### **c. Les colorants basiques (cationiques)**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels cationiques colorés des dérivés minés. Ils sont généralement appliqués dans des solutions modérément acides ou neutres et ils peuvent être appliqués à la fibre cellulosique et protéine, au nylon, à l'acrylique et aux fibres synthétiques particulièrement modifiées [3].

### **I.1.4. Les colorants et l'environnement**

Il y a plus de 30 ans, l'industrie de colorants en Europe occidentale a commencée à étudier les propriétés toxicologiques des colorants. Actuellement, des lois et des règlements exigent des fabricants, d'évaluer le potentiel de risque, de chacune de leurs substances [4], sachant que les effets toxiques des colorants peuvent être aigus ou chronique.

#### **I.1.4.1. La toxicité aiguë**

La toxicité aiguë se rapporte aux effets de l'exposition à court terme à une substance [4]. Les études menées sur les colorants textiles suggèrent que seulement quelques colorants cationiques présentent des effets toxiques significatifs [6].

#### **I.1.4.2. La toxicité chronique**

La toxicité chronique se rapporte à l'effet de l'exposition régulière à une substance sur une période prolongée. L'effet toxicologique chronique le plus grave qui peut être provoqué par un colorant est le potentiel d'induire le cancer [6]. D'autre part les dermatologues ont rapporté des cas de réactions de peau, de la dermatite, de la conjonctivite allergique..., d'autre part les effluents colorés de l'industrie textile déchargés dans les fleuves et les océans endommagent la vie aquatique [7].

#### **I.1.5. Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées**

Dans les pays développés les eaux usagées des usines de colorant et de textiles sont traitées par plusieurs techniques d'élimination [4]. Les principales techniques d'élimination des colorants dans les eaux usagées sont :

##### **I.1.5.1. Le traitement biologique**

Il y a deux types de traitement biologique, aérobie et anaérobie. Le système aérobie a besoin de l'air (l'oxygène) pour que les bactéries effectuent le processus de dégradation sur la boue activée, tandis que les bactéries anaérobies fonctionnent en l'absence d'air. La boue activée détruit habituellement une quantité modérée de 10 à 20 % de la couleur.

##### **I.1.5.2. Filtration sur membrane**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores.

##### **I.1.5.3. Le traitement chimique**

Le traitement chimique de l'effluent avec un agent de floculation est généralement la manière la plus efficace et la plus robuste d'enlever la couleur. Le processus implique

l'ajout d'un agent de floculation, tel que les ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ou d'aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ), à l'effluent [4].

#### I.1.5.4. Elimination par adsorption

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées

### I.2. Adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Cette dernière est caractérisée par le fait que la valence de ses atomes n'est pas saturée ; ce qui conduit à la formation d'un champ d'adsorption qui provoque l'accumulation des molécules qui se trouvent à proximité de cette surface [8,9]. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption et le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [10].

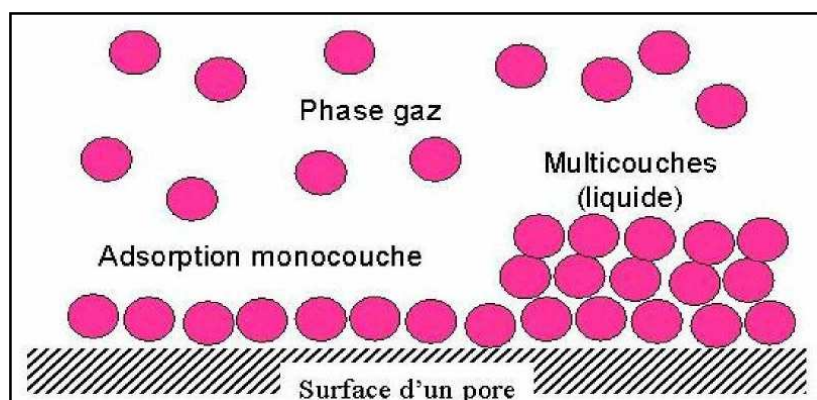


Figure I.1 Phénomène d'adsorption.

### **I.2.1. Adsorption physique**

La physisorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "Van Der-Waals". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol.

### **I.2.2. Adsorption chimique**

La chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol. D'après WEBER[11].

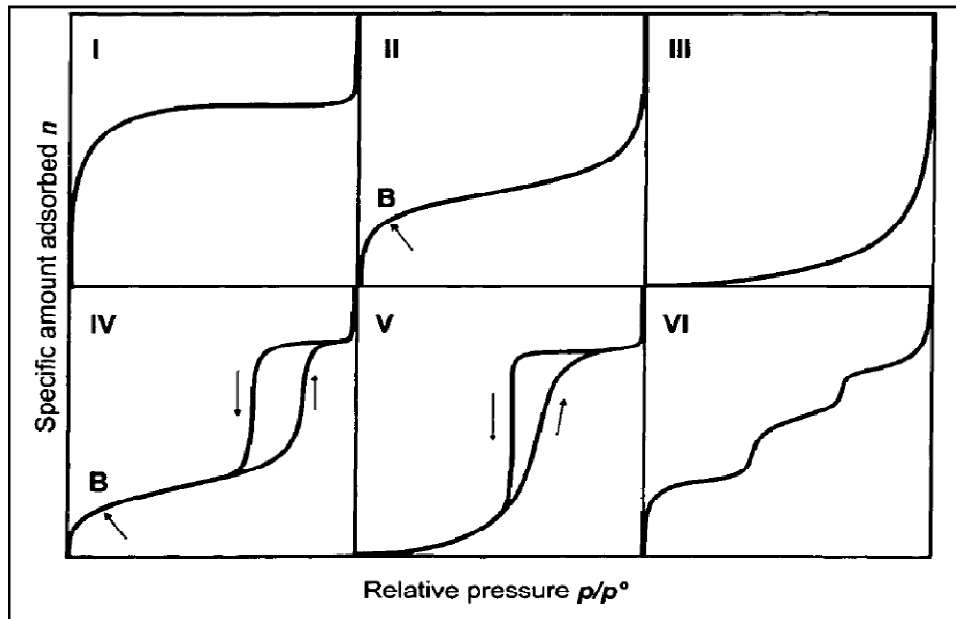
### **I.2.3. Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour la caractérisation de la surface et la porosité des adsorbants. Un léger changement dans le tracé de ces isothermes est indicateur de propriétés bien particulières. Il existe différents formes d'isothermes d'adsorptions, elles sont tracées en représentant la quantité adsorbée par gramme de solide en fonction de la pression relative ( $P/P_0$ ) ou encore en fonction de la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ) de la phase adsorbée dans le cas de l'adsorption en phase liquide [12].

#### **I.2.3.1. Système gaz-solide**

Ces isothermes sont regroupées en six types selon la classification de l'IUPAC (Figure I.2). Les cinq premiers types (I à V), ont été proposés par S. Brunauer, L.S. Deming et E. Teller en 1940. Le type VI, a été observé récemment [13]. Les isothermes de physisorption sont très utilisées pour la caractérisation texturale des solides poreux tels que la surface, la distribution moyenne de la taille des pores, la mésoporosité, la microporosité ainsi que le volume poreux totale.





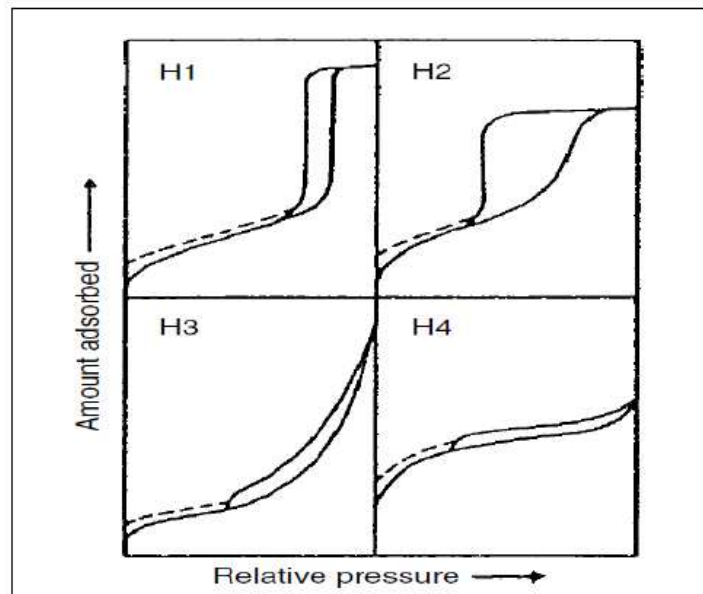
**Figure I.2** Classification des isothermes d'adsorption des gaz selon l'IUPAC.

- **Isotherme type I** : est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.
- **Isothermes types II et III** : sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire, ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.
- **L'isotherme type IV** : est associée aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

- **L'isotherme type V** : sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant.
- **L'isotherme type VI** : est associée à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme [14].

#### ❖ Boucles d'Hystérésis

Une classification empirique des boucles d'Hystérésis a été proposée par l'IUPAC, basée sur la classification de De boer (Figure I.3) [15].



**Figure I.3** Différentes boucles d'Hystérésis

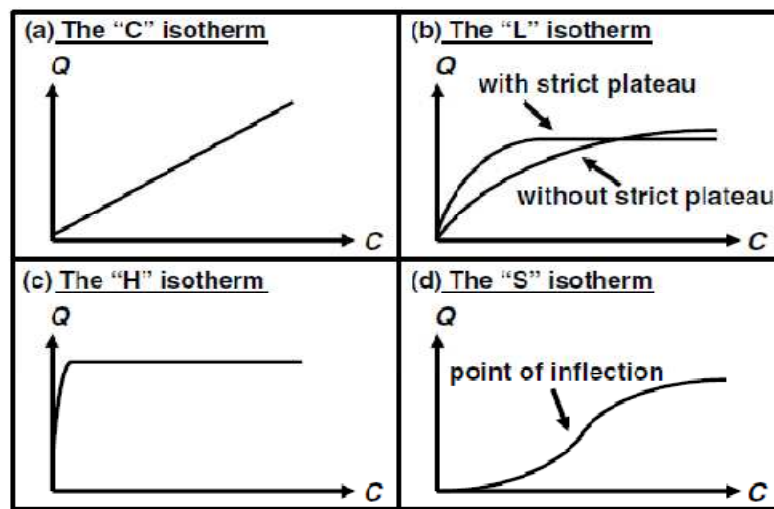
- **La boucle d'Hystérésis de type H1** : est associée aux matériaux poreux dont les mésopores sont de forme cylindrique ou dans le cas des solides formés par empilement compacte de sphères uniformes.
- **Le type H2** : est rencontré dans le cas des solides qui présentent une distribution hétérogène de la taille et de la forme des mésopores.

- **Le type H3** : est observé lorsque le système adsorbant-adsorbé n'admet pas de limite d'adsorption même à pressions relatives très élevées, comme dans le cas des solides constitués d'agrégats non rigides de particules en feuillets. En fin,
- **Le type H4** : est attribué aux solides ayant des pores sous forme de fentes, mais aussi il inclue des pores dans la région des micropores [15].

### I.2.3. 2. Système liquide-solide

L'isotherme d'adsorption tracée en représentant la quantité adsorbée par gramme en fonction de la concentration à l'équilibre ( $q_{\text{adsorbé}} = f(C_{\text{équilibre}})$ ) [13].

La forme de l'isotherme peut fournir des informations sur la nature des interactions entre le soluté et l'adsorbant. La classification la plus utilisée pour l'adsorption d'un soluté dans une solution aqueuse est celle proposée par Giles et al. [16] publiée en 1974 (Figure I.4). On distingue quatre classes caractéristiques, basées sur la configuration de la partie initiale de la courbe (les classes S, L, H, C), les sous-groupes sont reliés au comportement à des concentrations élevées (Figure I.5) [17]. J. Lyklema [18], a proposé une autre classification basée sur celle de Giles (Figure I.6).



**Figure I.4.** Classification de GILLES des isothermes.

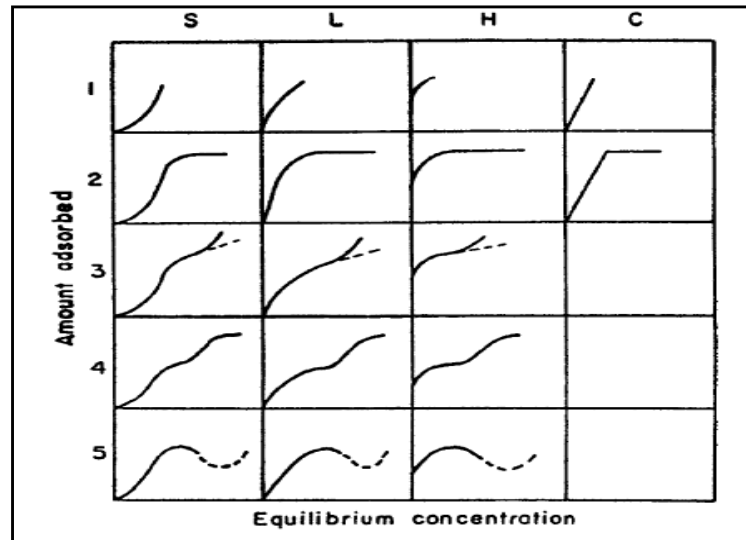


Figure I.5. les sous-groupes de chaque classe.

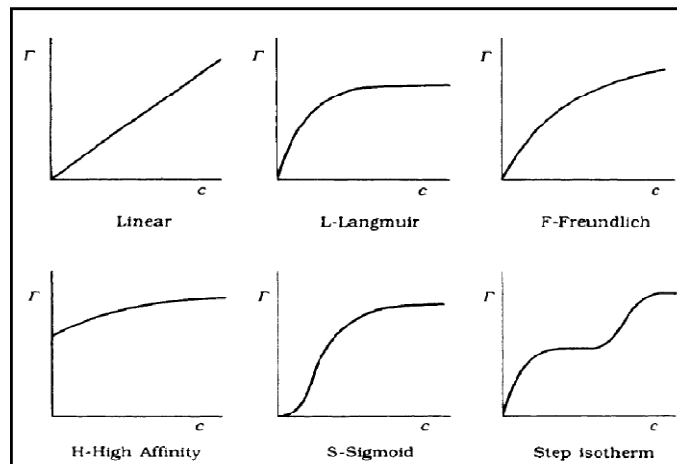


Figure I.6. Classification de LYKLEMA des isothermes d'adsorption en phase liquide.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [19]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
  - Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
  - L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
  - Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.
- **La classe S** : les courbes de cette classe sont généralement obtenues lorsque les molécules du soluté (adsorbat) ne se fixent au solide que par l'intermédiaire d'un seul

groupement. Dans ce type d'isothermes les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [20, 21].

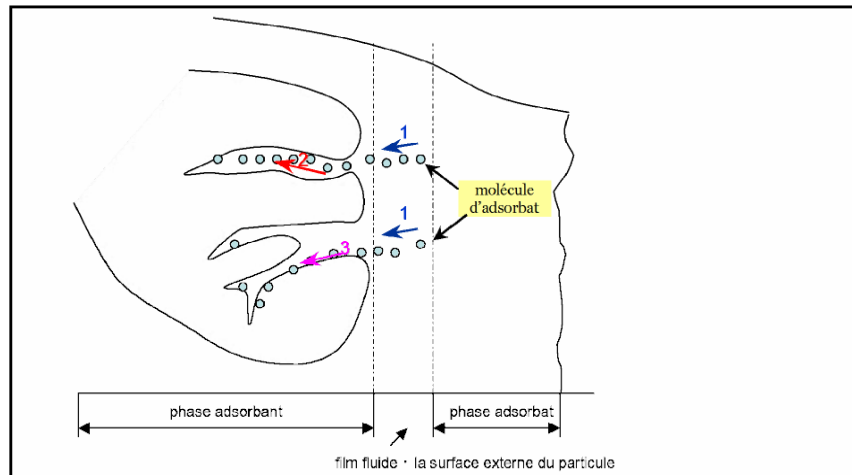
- **La classe L** : Les courbes de type **L** dite de « Langmuir » sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. Ce type de courbes suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [22].
- **La classe H** : ce type de courbe est obtenu avec des solutés ayant une grande affinité pour l'adsorbant. À très faibles concentrations les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, dans certains cas d'échange d'ions et dans l'adsorption sur les fibres textiles [22].
- **La classe C** : Cette classe est caractéristique de l'adsorption des molécules d'un soluté ayant une grande affinité pour un adsorbant. Elle est rencontrée lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption et lorsque l'adsorption concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour déplacer les molécules de solvant [23].

### I.2.3.3 Chimisorption

Les isothermes de chimisorption sont caractérisées par la présence d'un plateau à partir de  $P/P_0$  plus basses que celles observées lors du remplissage des micropores. Cette limite d'adsorption est due à la formation d'une monocouche monomoléculaire liée par liaisons chimiques aux atomes de la surface du solide. Ce genre d'isotherme peut être assimilé aux isothermes de Langmuir même si le mécanisme de la chimisorption ne correspond pas strictement à celui-ci [13].

### I.2.4. Transports dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (figure I.7) [24].



**Figure I.7** adsorption sur un matériau microporeux [19].

- 1- Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant ;
- 2- Diffusion de surface : Les molécules adsorbées sur les parois des pores peuvent migrer en passant d'un site actif à un autre.
- 3- Le transfert de matière interne : les molécules migrent à l'intérieur des pores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain [19,24].

Pour définir la ou les étapes limitant l'adsorption on fait appel à des modèles cinétiques qui nous permettent de mieux comprendre le transfert de masse des molécules de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant.

### I.2.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

#### a. Modèle pseudo- premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 [25]. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif. L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption du 1<sup>er</sup> ordre est :

$$\frac{dq_{ads}}{dt} = k_1 (q_e - q_{ads}) \dots \dots \dots (I.1) \quad ,,$$

Avec  $q_e$  et  $q_{ads}$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à l'instant  $t$ .  $k_1$  est la constante de vitesse de premier ordre (min<sup>-1</sup>). L'intégration de l'équation entre 0 et  $t$  conduit à l'équation:

$$\ln (q_e - q_{ads}) = \ln (q_e) - k t \dots \dots \dots (I.2)$$

La valeur de  $q_{ads}$  en mg/g est à l'instant  $t$  est calculé à l'aide de la relation I.3 :

$$q_{ads} = (C_0 - C_e)V/m \dots \dots \dots (I.3)$$

Avec

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

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

$C_0$  : Concentration initiale (mg/l) ;

$C_e$  : Concentration résiduelle à l'instant  $t$  (mg/l) ;

$q_{ads}$ : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g) ;

### b. Modèle pseudo- second ordre

Ce modèle Développé par Y.S. Ho et G. McKay en 1998 traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-seconde-ordre suit l'équation I.4[25]:

$$\frac{dq_{ads}}{dt} = k_2 (q_e - q_{ads})^2 \dots \dots \dots (I.4)$$

qui à pour solution :

$$\frac{1}{q_e - q_{ads}} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \dots \dots \dots (I.5)$$

Elle s'écrit aussi sous la forme linéarisée suivante :

$$t/q_{ads} = (1/k_2)q_e^2 + 1/q_e t \dots \dots \dots (I.6)$$

$K_2$ : Constante de vitesse du second ordre ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Notons que  $k_2$  et  $q_e$  sont déterminés en traçant  $\frac{1}{q_e - q_{ads}}$  en fonction de  $t$ .

Cette équation s'avère plus adapté pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo-première-ordre pour de nombreux systèmes d'adsorptions.

### c. Modèle de diffusion intraparticulaire

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire exactement le mécanisme de diffusion, Weber et Morris [26] ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intraparticulaire, décrit par l'équation 19 :

$$q_{ads} = K_d t^{1/2} + C' \dots \dots \dots (I.7)$$

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

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

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

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

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [10]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

#### a. Modèle d'Henry

Les considérations thermodynamiques exigent qu'à faibles concentrations de la phase adsorbée sur une surface homogène, l'isotherme d'adsorption décrivant l'équilibre s'approche toujours d'une forme linéaire (droite qui passe par l'origine), c'est ce que l'on appelle le domaine de validité de la loi d'Henry. La pente de cette droite est appelée la constante d'Henry :  $\lim_{C_e \rightarrow 0} (\partial q_{ads} / \partial C_e)_T = K_H$  ;  $(\lim_{P \rightarrow 0} (\partial q_{ads} / \partial P)_T = K'$  dans le cas de la phase gaz).

L'isotherme d'Henry décrivant l'équilibre d'adsorption en phase liquide est donnée par l'équation suivante :

$$q_{ads} = K_H C_e \dots \dots \dots (I.8)$$

$q_{ads}$  : quantité adsorbée par gramme de solide ( $\text{mg/g}$ ) ;

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mg/L}$ ) ;

$K_H$  : constante d'Henry.

$K_H$  est la constante de l'équilibre thermodynamique de l'adsorption, elle dépend de la température selon l'équation de Van't Hoff :



$$K_H = K_\infty e^{-\Delta U/RT} \dots\dots\dots (I.9)$$

Où  $\Delta U$  est la variation de l'énergie interne du système. L'adsorption est dans la majorité des cas exothermique, donc la constante d'Henry diminue avec l'augmentation de la température [27].

### b. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir permet de rendre compte d'isotherme de type I de l'isotherme d'adsorption. Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant ;

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- 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 :

$$q_e = q_m \frac{b C_e}{1+bC_e} \dots\dots\dots (I.10)$$

Avec :

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

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

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

$b$  : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Dans le cas d'une faible adsorption le terme  $(b C_e)$  tend vers 0 car il est très inférieur à 1 et peut être donc négligé, dans ce cas la relation de Langmuir deviendra :  $q_e = q_m \cdot b C_e$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée,  $bC_e$  devient largement supérieur à 1 ce qui implique que  $q_e$  tend vers  $q_m$ . La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m} \dots\dots\dots (I.11)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente  $1/q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/(b \cdot q_m)$  [10].

### c. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle se présente sous la forme:

$$q_m = K_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots (I.12)$$

$q_m$ : Quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$ : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

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

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

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \dots\dots\dots (I.13)$$

En traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$  [19].

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

Distingue :

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

Plus  $1/n$  est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [10,28].

#### d. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin est un modèle semi-empirique qui est beaucoup plus utilisé dans le cas de l'adsorption chimique. Dans ce modèle on considère que la chaleur d'adsorption décroît de manière linéaire avec le degré de recouvrement. [29]

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\theta = q_e / q_m = (RT) / (\Delta Q) \cdot \ln K_0 \cdot C_e \dots \dots \dots (I.14)$$

$\theta$  : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant

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

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

$q_m$  : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

$K_0$  : Constante d'équilibre

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à

$$q_e = [q_m (RT/ \Delta Q)] \cdot \ln C_e + [q_m (RT/ \Delta Q)] \ln K_0 \dots \dots \dots (I.15)$$

En traçant  $q_e = f(\ln C_e)$ , on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption  $\Delta Q$  et la constante d'équilibre  $K_0$ .

Actuellement, il s'avère que la technique d'adsorption est efficace pour l'élimination de colorants des eaux usagées de l'industrie textile. L'utilisation du charbon actif comme adsorbant est toujours très efficace en raison de sa surface spécifique, sa structure microporeuse, sa capacité d'adsorption élevée et sa réactivité extérieure importante [30]. Cependant son coût de production croissant et sa régénération ou réutilisation très coûteuse, sont des facteurs qui ont poussé les chercheurs à examiner d'autres adsorbants peu coûteux et facilement régénérables [11].

#### I.3. Les type d'adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants: les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les alumines activées et les argiles. Les zéolites se distinguent

des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de **tamis moléculaires**).

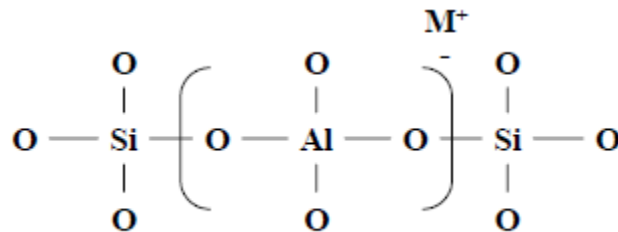
**Tableau I.2.** Caractéristique des principaux adsorbants industriels [31].

Adsorbants	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tailles des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

### I.3.1 Zéolithes

#### I.3.1.1. Définition

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux résultant d'un enchainement tridimensionnel de tétraèdres TO<sub>4</sub> (SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> ou AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup>) reliés par des atomes d'oxygène et de formule générale :



**Figure I.8.** Structure générale des zéolithes [32].

Ou

**n** : représente la valence du cation M,

**x+y** : le nombre total de tétraèdres par maille élémentaire e

**y/x** : le rapport Si/Al

Ce rapport peut cependant s'élever jusqu'à l'infini dans les matériaux purement siliciques (silicalite). Chaque zéolithe possède donc ses propres caractéristiques

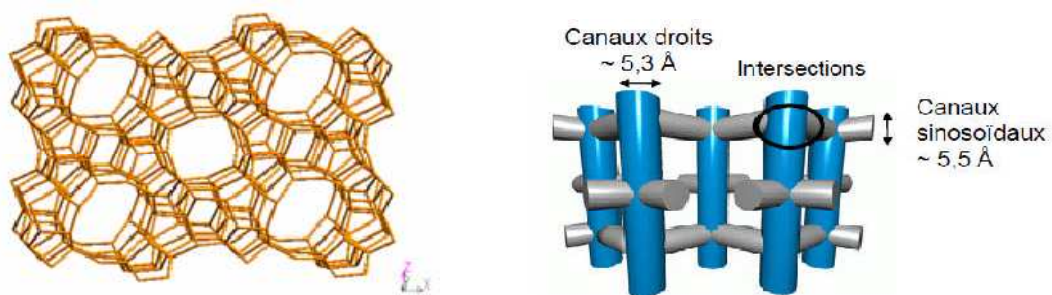
tridimensionnelles constituées de réseaux de canaux et de cavités de plus ou moins grandes de tailles [32,31].

La présence de l'atome d'aluminium dans la structure induit des charges négatives qui doivent être compensées par des cations de type alcalin ou alcalinoterreux ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) à l'état naturel, et par des cations du type  $\text{Na}^+$  pour les zéolites synthétiques. Pour ces dernières, le cation alcalin va être échangé par le cation ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). C'est ce dernier cation qui va pouvoir être modifié par calcination et ainsi donner un proton. Sa présence provoque ainsi la formation de groupements hydroxyles pontés créant une acidité protonique, ou acidité de Bronsted, mais aussi une acidité de Lewis, formée par des groupements silanols ou encore de l'aluminium extra-réseau [32, 31].

### I.3.1.2. Les types de zéolites

#### a. Les MFI

La première zéolithe utilisée est une zéolithe à canaux de type MFI (Mobil Five) qui a été étudiée dans une très grande gamme de rapport Si/Al. Il s'agit de la ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil n°5). Ces zéolites, très utilisées dans le domaine de la pétrochimie pour leurs canaux étroits à forte sélectivité stérique, ont été à la base de cette étude et permettent d'établir des comparaisons avec des zéolites possédant des caractéristiques différentes [33, 34].

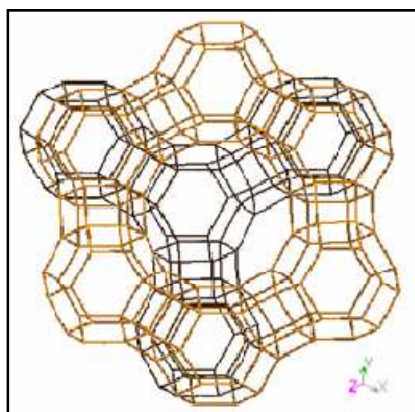


**Figure I.9.** Structure de la zéolithe MFI [35, 36].

#### b. Les Faujasites

Les faujasites (structure FAU) sont composées d'un empilement de cages sodalités (ou cages  $\beta$ ) de diamètre interne de l'ordre de 6,6 Å et de diamètre d'ouverture de 2,2 Å ; elles sont chacune formées de 24 tétraèdres. Du fait du faible diamètre d'ouverture des

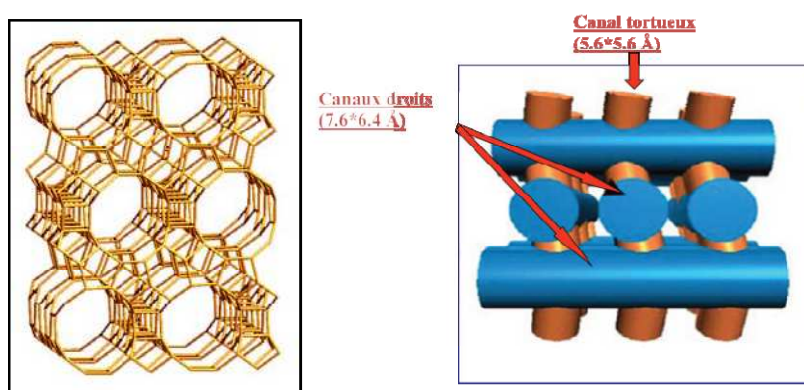
cages  $\beta$ , seules de petites molécules telles que l'eau ou l'ammoniac peuvent y pénétrer. Reliées entre elles par des doubles prismes hexagonaux, appelés D6R pour Double 6-Ring, les cages sodalites assemblées donnent la structure finale cubique des faujasites représentée Figure I.10.



**Figure I.10.** Structure de la zéolithe de type FAU [35, 37].

### c. La BETA

La zéolithe BETA est un composé alumino-silicaté qui a été synthétisé pour la première fois en 1967 par Wadlinger, Kerr et Rosinski<sup>26</sup>, avec un rapport silice / alumine de la charpente compris entre 10 et 200. Elle présente un réseau de canaux tridimensionnels hautement complexe.



**Figure I.11.** Représentations de la zéolithe BETA [38,39].

### I.3.1.3. Propriétés des zéolithes

#### a. Acidité de Bronsted

Le réseau cristallin tridimensionnel d'une zéolithe se distingue par une alternance de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  où les atomes de silicium tétravalent ( $\text{Si}^{4+}$ ) et de tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$  avec des atomes d'aluminium trivalent ( $\text{Al}^{3+}$ ). La charge négative ainsi créée est compensée par des ions

$\text{NH}_4^+$  ou  $\text{H}^+$  (figure IV.5) qui agissent comme acides de Bronsted forts à l'interface solide-gaz. Les sites acides de Bronsted auront une force acide qui dépend de leur environnement, c'est-à-dire qu'ils dépendent de la composition chimique et de la structure de la zéolithe.

L'environnement local du site acide dans une zéolithe est déterminé par la structure, c'est-à-dire la coordination des tétraèdres  $\text{TO}_4$  dans la structure globale (topologie). Ceci conduit à différentes quantités de site T topologiquement non équivalents (site en position tétraédrique). Ces différentes positions tétraédriques différentes dans les angles des liaisons T-O-T et dans les longueurs des liaisons T-O.

Les calculs de chimie quantique indiquent que la longueur de la liaison O-H et l'énergie de déprotonation dépendent des longueurs de liaison Al-O et Si-O et aussi des angles correspondants Al-O-Si et Si-O-Si. Ceci a été démontré pour les douze différentes positions des sites acides de HMF1 avec des méthodes semi empiriques. Par conséquent, différents angles T-O-T pour les sites topologiquement différents et pour les énergies de déprotonation différentes conduisent à différentes forces acides [40, 42].

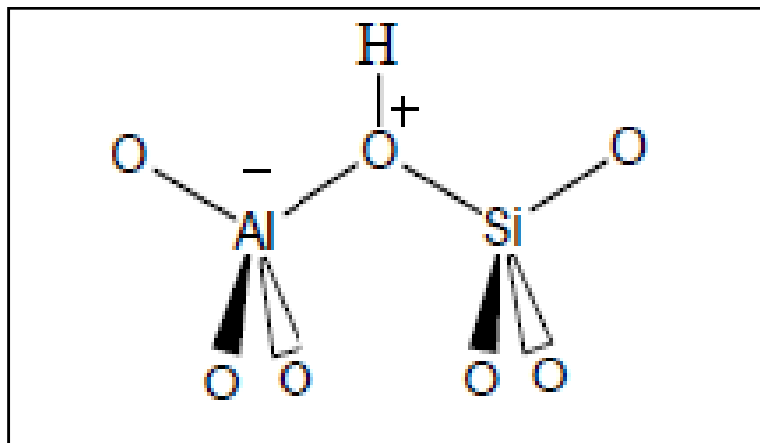


Figure I.12. Site acide de Bronsted.

## b. Acidité de Lewis

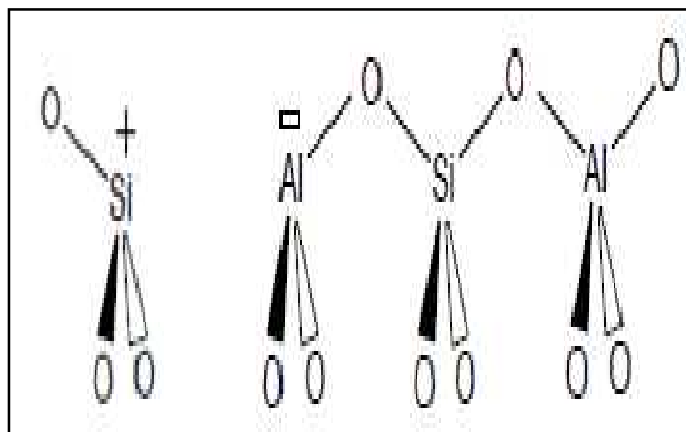
Les sites acides de Lewis (sites accepteurs de paires d'électrons) sont attribués à la formation de cluster oxydes chargés positivement ou à des ions dans la structure poreuse des zéolithes. Ces espèces, typiquement constitués d'alumine ou silice (figure 10), sont créés :

- Soit par l'extraction d'atomes Al de réseau (formation d'alumine extraréseau),
- Soit par des cations métalliques échangés avec les protons des sites de Bronsted.

Selon la nature de ces cations métalliques, ces sites acides peuvent contenir des groupements hydroxyles.

Il est également à remarquer que ces cations métalliques en interaction avec les oxygènes de structures adjacentes, vont se comporter comme des sites acide/base de Lewis et peuvent ainsi polariser les liaisons des molécules, induisant ainsi une réactivité chimique.

Il apparaît que le premier type d'acidité de Lewis (clusters d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) octahedriquement et tétrahedriquement coordonnés sont généralement plus forts que les cations métalliques échangeables. Ces espèces sont généralement créés par extraction d'atomes Al hors de la structure zéolithique cristalline, par traitement de la vapeur à des hautes températures, sous forme d'espèces oxohydroxides ou oligomériques, neutres ou chargées [37, 40, 41].



**Figure I.13.** Site acide de Lewis.



#### **I.3.1.4. Principales applications des zéolithes**

Les zéolithes ont des applications dans les domaines suivants : échange ionique, adsorption, séparation et catalyse. Les zéolithes naturelles, du fait de leur faible rapport Si/Al et de la présence d'impuretés, trouvent des applications surtout dans le domaine de l'échange d'ions. Par exemple, suite au désastre de Chernobyl en 1986, une quantité importante de zéolithes naturelles a été utilisée pour l'encapsulation de déchets radioactifs ( $^{137}\text{Cs}$ ) [42, 40].

##### **1. L'échange ionique**

L'échange cationique est possible car le cation de compensation peut être facilement échangé par un autre cation. De ce fait, les zéolites sont employées dans les lessives et le traitement des eaux comme adoucissant en substituant les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  par un ion  $\text{Na}^+$ . L'utilisation des zéolithes comme agents d'échange ionique ajoutés aux détergents est à l'origine de la consommation de 70% des zéolithes [43, 41].

L'élimination des radio-isotopes ( $\text{Cs}^+$  et  $\text{Sr}^+$ ),  $\text{NH}_4^+$  et les cations métalliques des solutions aqueuses est également une autre application importante [44, 45].

##### **2. L'adsorption**

La polarité de ces matériaux due à la présence de l'atome d'oxygène ainsi leur structure (Leurs propriétés de tamis moléculaires), leur confère des propriétés d'adsorption exploitées dans plusieurs domaines applications (le séchage des gaz naturels et les réfrigérants, élimination du  $\text{CO}_2$  et des sulfures des mélanges gazeux, elles sont aussi utilisées pour la séparation des paraffines et isoparaffines, séparation du xylène, oléfine, solvants organiques, séparation de  $\text{O}_2$  de l'air, séparation du  $\text{CO}_2$   $\text{SO}_2$  et  $\text{NH}_3$  et séparation des sucres et acides aminés) [44, 45].

##### **3. La catalyse**

Les propriétés acides des zéolithes et leurs caractéristiques structurales qui leur confèrent des propriétés de sélectivité de forme [46, 47], font que ces matériaux sont largement utilisés dans les procédés de catalyse hétérogène [48, 49]. Depuis les années 1960, le domaine de la synthèse de produits organiques catalysés aux travers de zéolithes et de matériaux microporeux apparentés ne cesse de croître. Plusieurs réactions de chimie organique ont été explorées sur diverses zéolithes, la revue de Venuto [49] regroupe une

grande partie des réactions possibles sur ce type de matériau. Ainsi, l'industrie pétrolière profite largement de ces propriétés pour la valorisation des fractions du pétrole lors de son raffinage. La fraction d'essence peut être augmentée par craquage d'hydrocarbures et l'indice d'octane peut croître par formation de produits branchés (alkylation, craquage, hydrocraquage, isomérisation,...).

La transformation du méthanol en essence et en oléfines est également possible au moyen de réactions catalysées par des zéolithes.

### **I.3.2 Les argiles**

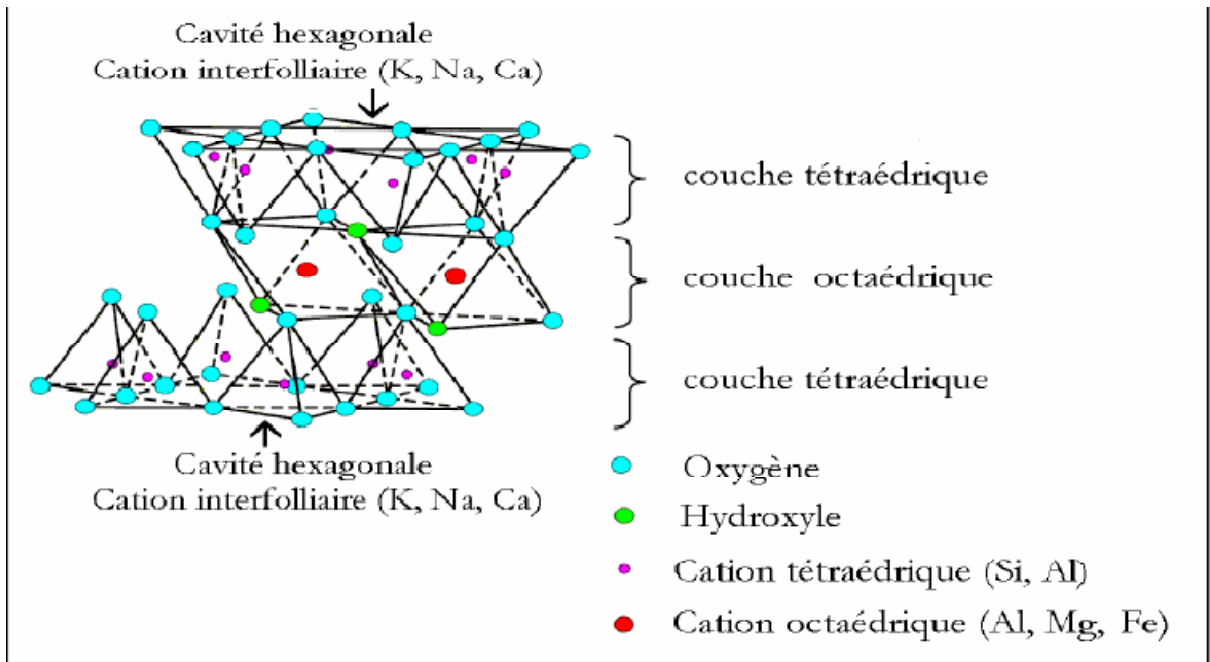
Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $<2\mu\text{m}$ ) qui représentent les individus cristallins (Phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [50].

#### **I.3.2.1. Classification et structure des minéraux argileux**

##### **a. Structure de minéraux argileux**

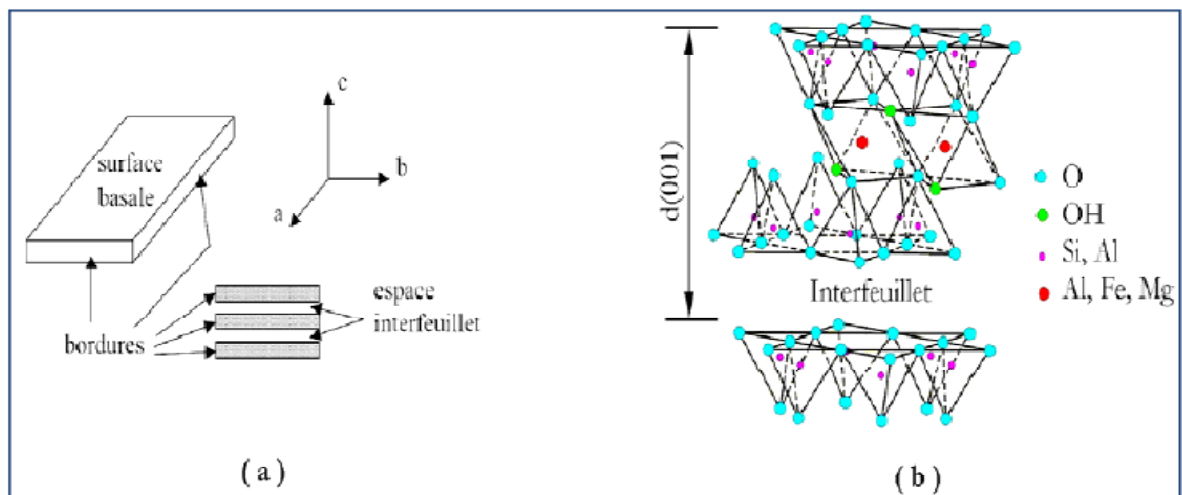
Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2-1 ou 1-1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure I.14.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ) et tétraédriques  $\text{O}^{2-}$ . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet [51].



**Figure I.14.** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 :

T = couche de tétraèdres, O = couche d'octaèdres[50].

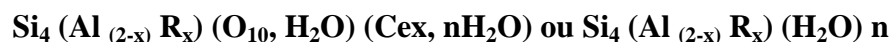


**Figure I.15.** (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets.

(b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

### I.3.2.2. La bentonite

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :



avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni
- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électro-positifs,...). Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses **études [11]**.

#### I.3.2.2.1. Types de bentonites

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- Bentonite sodique naturelle ;
- Bentonite calcique naturelle ;
- Bentonite activée.

##### a. Bentonites naturelles

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites:

- Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

##### b. Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées

ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium.

#### **I.3.2.2.2. Propriétés de la bentonite**

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes

##### **– L'hydratation interne ou gonflement**

Le caractère dipolaire des molécules d'eau a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

##### **– Cations échangeables et adsorption**

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ .

Comme il a été dit précédemment dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions  $\text{Al}^{3+}$  par des ions  $\text{Mg}^{2+}$ , en couche octaédrique, et des ions  $\text{Si}^{4+}$  par des ions  $\text{Al}^{2+}$  en couche tétraédrique.

Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations.

Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces interfoliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites.

Le dosage des cations permet donc de déterminer la nature de l'argile: sodique, calcique ou magnésienne. BLADE et BOULTON cités par MARCHAL classent les bentonites en tenant compte des deux cations échangeables. Pour le Na et le Ca, ils obtiennent ainsi 4 catégories: Na, Na-Ca, Ca-Na, Ca [11].

### **I.3.2.2.3. L'utilisation de la bentonite**

Les bentonites sont utilisées sous de nombreuses formes depuis le simple concassage du matériau jusqu'à son extraction et son traitement approfondi . En particulier, les smectites contenues dans les bentonites confèrent des propriétés adsorbantes, d'étanchéité, de transport ou de liant largement utilisées dans la construction, l'industrie chimique et l'ingénierie environnementale.

Chaque domaine a ses propres exigences au niveau des capacités d'adsorption, des propriétés mécaniques (viscosité, seuil, thixotropie) et des critères minéralogiques (présence de minéraux non argileux, polymères, surfactants). Les bentonites sont utilisées sous différentes formes de la poudre ou granulés (associé à un géotextile), jusqu'à la suspension plus ou moins concentrée et plus ou moins traitée (fluides de forage).

Les applications dans les domaines liés à l'agroalimentaire, la pharmacie et la cosmétiques nécessitent une connaissance accrue de la minéralogie de la bentonite étudiée. Leur utilisation est alors soumise à des règles strictes de composition [45].

# *CHAPITRE II*

## *MATERIELS ET METHODES*

## Matériels et méthodes

### II.1. Matériels et produits

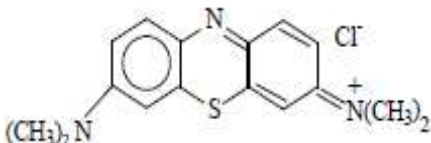
#### II.1.1. Matériels

- **Balance analytique** : SCALTEC SBC32, de précision  $\pm 0,001$ mg.
- **Centrifugeuse** : Hettich modèle D-7200 Tuttlingen avec une vitesse maximale de rotation de 6000 rpm.
- **pH-mètre** : HANNA pH211, affichage numérique avec électrode au calomel
- **Tamis** : de marque AFNOR (PROLABO, Paris) et de différentes dimensions (0,1, 0,2, 0,5mm)
- **Agitateur** : GFL 1086
- **Four** : VECSTARLTD
- **Spectrophotomètre uv-visible** : UV-SCAN (spectroscan50).
- **Spectrophotomètre Infrarouge** : NICOLET 380 FT-IR
- **Diffractomètre à rayon X** : X Pert Pro Panalytical
- **MEB** : de marque Philips
- **IR-TF** : Shimadzu modèle IR Affinity,

#### II.1.2. Produits

- **Bleu de méthylène** : Ces propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau suivant:

**Tableau II.1** : caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

<b>Bleu de méthylène</b>	
Fournisseur	MERCK Eurolab S.A.
Couleur	Bleu foncé
Odeur	Presque inodore
Nomenclature selon l'IUPAC	chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phénazathionium
Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl
Masse molaire (g/mole)	319,85 g.mol <sup>-1</sup>



Température de fusion (°C)	180°C
Densité volumique à 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	400-600 kg/m <sup>3</sup>
$\lambda$ (nm)	666 nm
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	50 g/l

- **Les adsorbants:** Pour notre étude, nous avons utilisé cinq zéolithes : trois zéolithes de type Faujasite (HFAU) de différents rapport Si/Al, une zéolithe HBEA, une zéolithe HZSM-5, fournies par *Zeolyst International*. Une argile de type bentonite fournie par (Taiko clay marketing sdn. Bhd). Les différentes caractéristiques des adsorbants utilisés sont données dans les tableaux ci-dessous :

**Tableau II.2 :** principales caractéristiques des zéolithes utilisées

Zéolithes	Si/Al	Diamètre d'ouverture des pores (Å)	Type de zéolithe	Type de réseau
HFAU-720 HFAU760 HFAU600	30 60 5,2	7,4	Large pores	3-D
Beta	25	7,3 x 6,5 & 5,6 x 5,6 Å	Large pores	3-D
ZSM-5	30	5,4 x 5,6 Å	Pores moyens	3-D

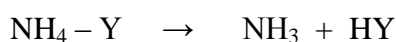
**Tableau II.3 :** Composition chimique des éléments essentiels de la bentonite

Composants	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	quartz
%	55 – 75	10 – 20	2 – 10	1 – 5	0 – 5	0 – 2	0 – 2	<0.1

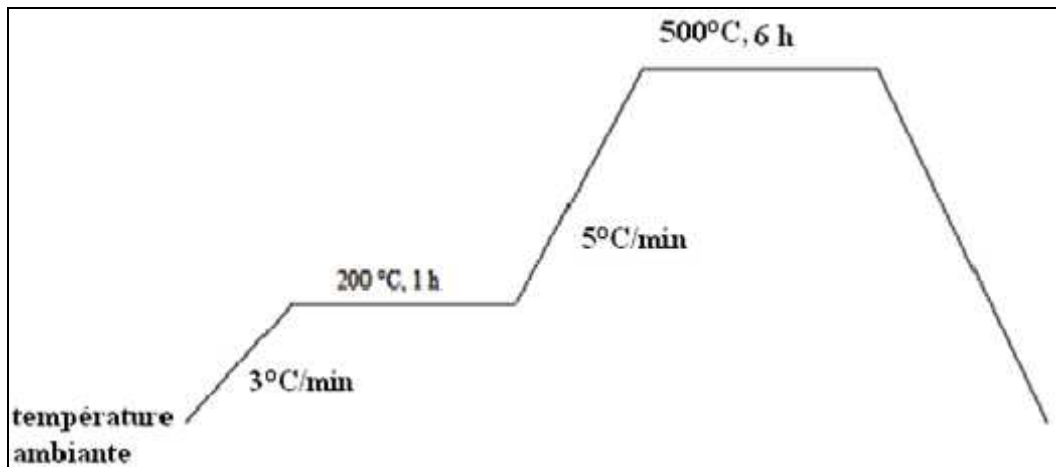
## II.2. Méthodes

### II.2.1. Calcination des zéolithes

Dans le cas des zéolithes, qui sont sous forme ammoniacale à savoir NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Beta et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-ZSM5 nous les avons calcinées pour les rendre sous forme protonique (zéolithes acides) c-à-d éliminer les ions ammoniac présents dans la zéolithe.



La calcination est effectuée en suivant une rampe de température puis un séchage sous air selon le schéma suivant



**Figure II.1** Profil de température de calcination

## II.2.2 Caractérisation des adsorbants

### II. 2. 2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour déterminer la structure cristalline d'un échantillon.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type XPert Pro Panalytical en utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,540598$  Å. Les diffractogrammes des zéolithes et de la bentonite ont été enregistrés de  $0^\circ$  à  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,01^\circ$ .

### II. 2. 2. 2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau, Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié, Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de type Philips, Les échantillons sont dispersés sur une pastille recouverte d'une fine couche d'or dont la surface est adhésive.

### II. 2. 2. 3. Caractérisation texturale des adsorbants

La porosité a été sondée par la physisorption de N<sub>2</sub> qui permet d'obtenir plusieurs informations sur la texture du solide comme : la surface spécifique, le volume poreux total, le volume des micropores ainsi que le volume mésoporeux.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K ont été obtenus à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2000 par injection automatique d'azote, Les échantillons sont prétraités sous vide primaire puis sous vide secondaire à 90°C pendant 1 h puis à 350°C pendant 4 h et sont ensuite maintenus à la température de l'azote liquide. L'injection automatique d'azote est assistée par un ordinateur couplé au Micromeritics. Cinquante-deux mesures sont généralement effectuées pour des pressions relatives (P/P<sub>0</sub>) d'azote variant de 0 à 1. L'équation BET pour l'adsorption d'un gaz (l'azote dans notre cas) sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé.

#### II.2.2.3.1. Calcul de la surface spécifique par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La surface BET est calculée par la relation suivante :

$$S_{\text{BET}} = n_m N_a \sigma \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

D'où

$S_{\text{BET}}$  : surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)

$N_a$  : nombre d'Avogadro (6.023\* 10<sup>23</sup>) ;

$\sigma$  : Surface occupée par une molécule d'azote ( $\sigma=16,2 *10^{-20}$  m<sup>2</sup>)

$n_m$  : nombre de moles nécessaire pour la formation d'une monocouche (mol/g)

Avec  $n_m = V_m/22414$

La relation (II.1) devient :

$$S_{\text{BET}} = 4.356 V_m \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Le volume  $V_m$  est déterminé par l'équation BET sous sa forme linéaire, qui est comme

suite :

$$\frac{P/P_0}{V_{\text{ads}}(1-P/P_0)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Ou :

$V_{\text{ads}}$  : volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression  $p$  ;

$P_0$  : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience ;

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

C : constante caractéristique du système gaz-solide avec  $C = \exp(E_1 - E_L/RT)$

$E_1$ : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide ;

$E_L$ : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée ;

R: constante des gaz parfaits ;

T: température absolue.

En traçant le graphe de  $\frac{P/P_0}{V_{ads}(1-P/P_0)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$ , On obtient une droite de pente  $\alpha$  ( $\alpha = \frac{C-1}{C V_m}$ ) et d'ordonnée à l'origine  $\beta$  ( $\beta = \frac{1}{C V_m}$ ) permettant de déterminer les constantes  $V_m$  et C, et la surface spécifique  $S_{BET}$  en remplaçant dans l'équation 2.

La droite BET est tracée dans le domaine de pressions relatives  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$ . Nous avons remarqué que la valeur de la constante C est négative pour cela nous avons restreint le domaine de pressions relatives à  $0,01 \leq P/P_0 \leq 0,06$  pour la HFAU(5,2) et HZSM5, à  $0,01 \leq P/P_0 \leq 0,1$  pour la HFAU(30) et HBEA, à  $0,04 \leq P/P_0 \leq 0,1$  pour la HFAU(60), à  $0,01 \leq P/P_0 \leq 0,13$  pour la bentonite.

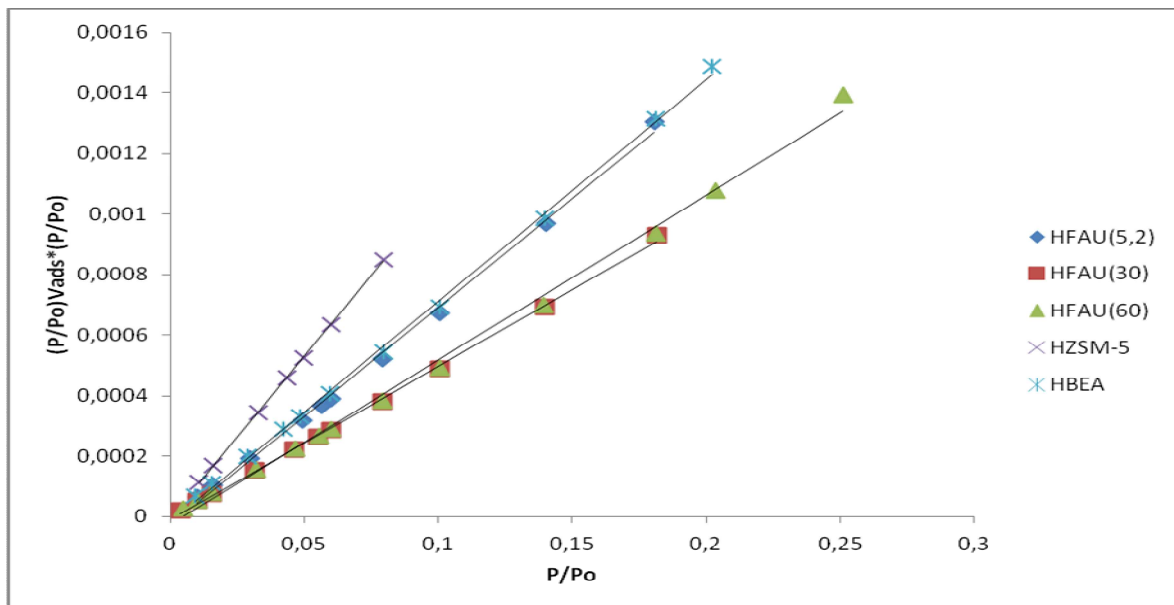


Figure II.2: Transformée linéaire BET.

### II.2.2.3.2. Détermination de la surface externe par la méthode t-plot

La méthode du t-plot, développée par Lippens et De Boer permet de déterminer le volume ultramicroporeux et la surface externe des adsorbants en traçant le volume poreux ( $V_p$ ) en fonction de l'épaisseur ( $t$ ) calculée par l'équation de Harkins-Jura, l'extrapolation à  $t = 0$  de la partie linéaire du t-plot nous donne la valeur du volume ultramicroporeux des adsorbants tandis que la pente permet de déterminer la valeur de la surface externe.

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}} \text{ (\AA)} \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

$$V_p = V_{ads} * M / V_M * \rho \text{ (cm}^3/\text{g)}$$

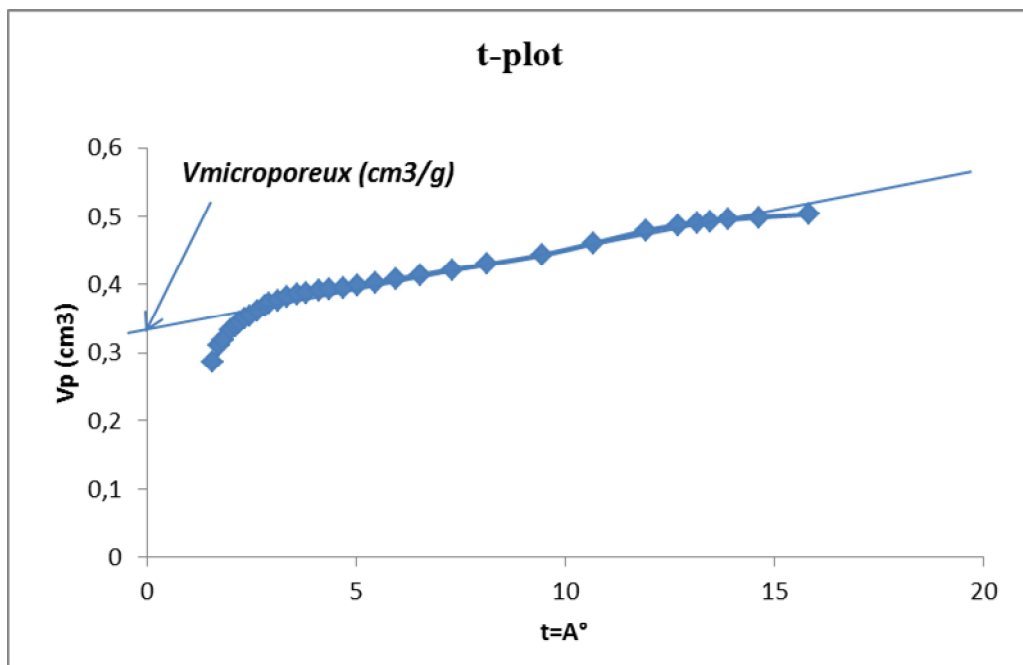
Avec

$V_{ads}$  : Volume du gaz adsorbé pour  $P/P_0$  donné ( $\text{cm}^3$ );

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

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

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



**Figure II.3.** Volume poreux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) en fonction de l'épaisseur  $t$  en nm

### II.2.2.3.3. Détermination du volume microporeux par la Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R)

Le volume microporeux peut aussi être calculé par l'équation de Dubinin-Raduskevich, qui suppose que la variation de  $\ln(V_p)$  en fonction de  $(\ln P_0/P)^2$  est linéaire sur l'intervalle  $0,04 < P/P_0 < 0,06$ . L'extrapolation à  $(\ln P_0/P)^2 = 0$  permet de calculer le volume microporeux total ( $V_{\text{microporeux}}$ ) qui correspond à la somme des volumes superultramicro poreux et ultramicro poreux

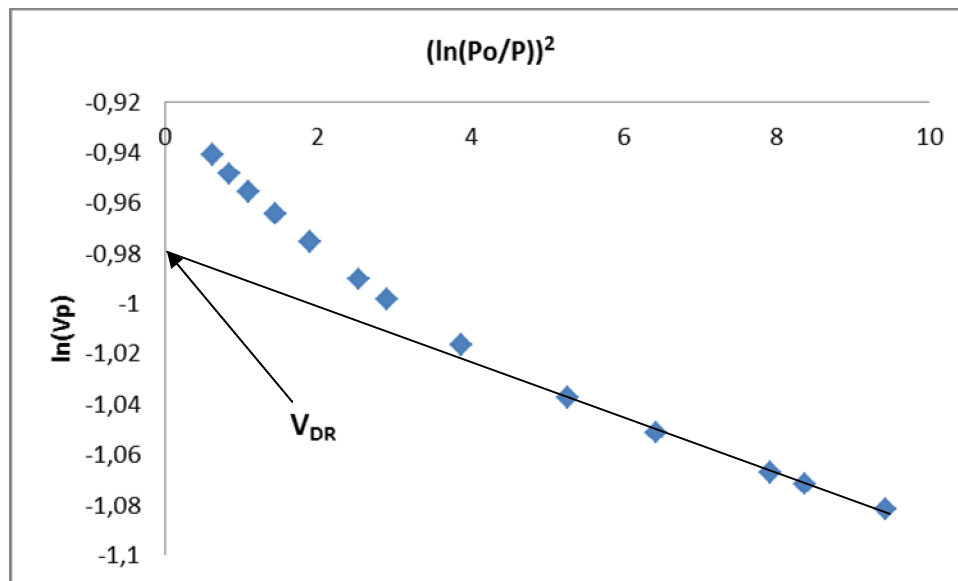
$$\text{Ln}(V_p) = \text{Ln}(V_\mu) + D(\text{Ln}\frac{P_0}{P})^2 \dots\dots\dots (II.5)$$

Où

$V_{D-R}$ : Volume microporeux total en  $\text{cm}^3/\text{g}$

$D$  : Facteur dépendant de la température et du système gaz-solide étudié.

$V_P$  : Volume poreux total pour  $P/P_0$  donné ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )



**Figure II.4** Transformée de Dubinin-Raduskevich.

Le volume poreux total ( $V_{\text{total}}$ ) est déterminé à  $P/P_0 = 0,97$ . La différence entre  $V_{\text{total}}$  et  $V_{\text{mic}}$  permet de déterminer le volume mésoporeux

### II.2.3. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible du colorant

Les concentrations du colorant utilisé sont déterminées avant et après adsorption par dosage avec un spectrophotomètre UV-SCAN (spectroscan50) afin de calculer les quantités adsorbées; pour cela nous avons préparé une solution mère du bleu de méthylène de  $100\text{mg}/\text{l}$  à partir de laquelle nous avons préparé des solutions filles diluées de concentrations bien déterminées pour tracer la courbe d'étalonnage.

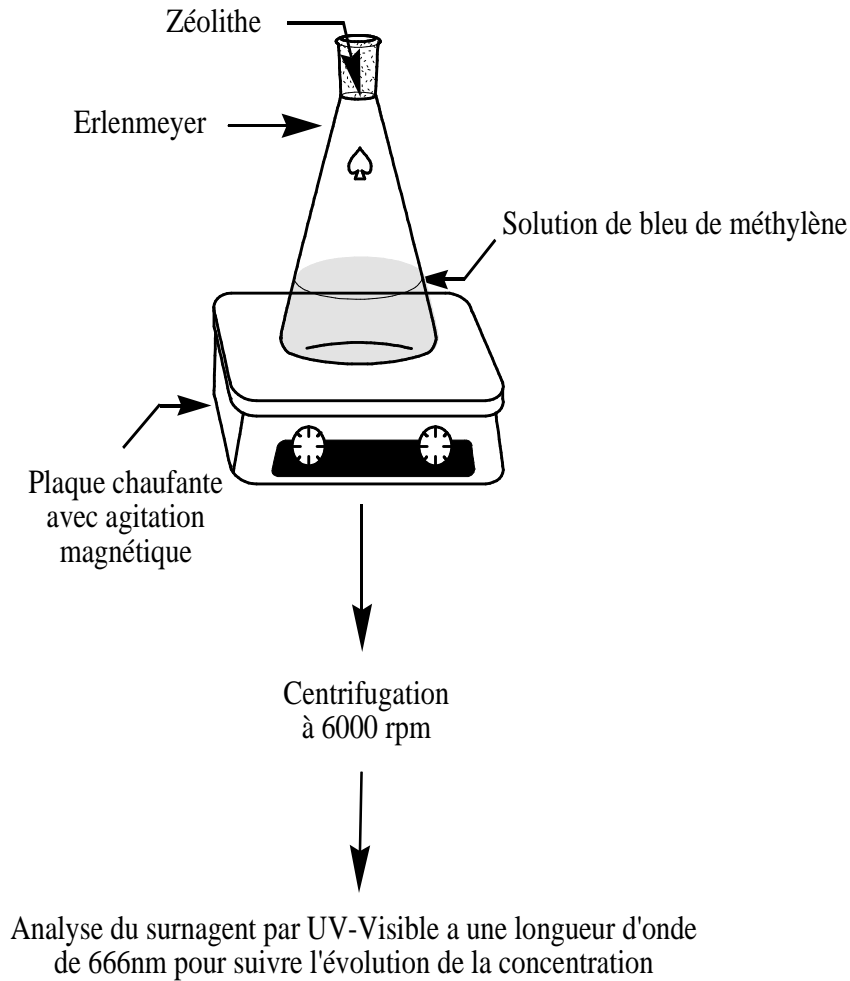
Après avoir étalonné l'appareil UV-SCAN (spectroscan50) avec la cuve (en quartz) qui contient le blanc (eau distillée), nous avons tracé le spectre d'absorption et tiré  $\lambda_{\text{max}}$  du colorant en faisant un balayage entre  $[200\text{nm}-800\text{nm}]$ . Une fois  $\lambda_{\text{max}}$  est déterminé

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique  $A$ , en fonction de la concentration  $C_i$  (mg/l).

#### II.4. Adsorption du bleu de méthylène

Tous les essais d'adsorption, quel que soit le paramètre étudié sont réalisés en conditions statiques à température ambiante et sous pression atmosphérique dans un réacteur batch (Erlen Meyer) (figure II.5). Une masse de 0,01g d'adsorbant est introduite dans un erlenmeyer en verre de 100 ml, à laquelle est ajoutée 20ml d'une solution contenant le bleu de méthylène à une concentration initiale  $C_i$  (mg/l) ( $C_{\text{solide}}=0,5\text{g/l}$ ). Le mélange hétérogène reste sous agitation à un temps défini et protégé de la lumière par le couvercle de l'agitateur afin d'éviter la décomposition du colorant. Par la suite les échantillons sont centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse à 6000 tr/min pour séparer les deux phases liquide et solides (adsorbant et adsorbat).

Le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV-visible pour déterminer la concentration du polluant après adsorption, à une longueur d'onde maximale de 666 nm à partir de la courbe d'étalonnage.



**Figure II.5.** Schéma représentatif du mode opératoire.

#### II.4.1. Calcul des quantités adsorbées ( $q_t$ )

La quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant  $t$ ,  $q_t$  (mg/g) est calculée à partir de la relation:

$$q_t = \frac{V}{m} (C_0 - C_t) \dots \dots \dots (II.6)$$

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

$C_t$  : Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant  $t$  (mg/l);

$m$  : masse de l'adsorbant (g).

$V$  : Volume de la solution (ml).



#### II. 4. 2. Détermination du taux d'élimination du colorant %ads

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

$$\%ads = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \dots \dots \dots (II.7)$$

Avec :

$C_i$  : concentration initial de la solution en colorant.

$C_t$  : concentration de la solution en colorant à l'instant  $t$ .

# *CHAPITRE III*

## *RESULTATS ET DISCUSSIONS*

Dans cette partie, nous allons présenter les différents résultats obtenus au cours de notre étude à savoir :

- Les résultats de caractérisation par différentes techniques des adsorbants utilisés : zéolithes HFAU de différents rapport Si/Al, zéolithe HBEA, zéolithe HZSM-5 et bentonite.
- Les résultats d'adsorption du colorant textile, bleu de méthylène, ainsi que la modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption de se coulorant.

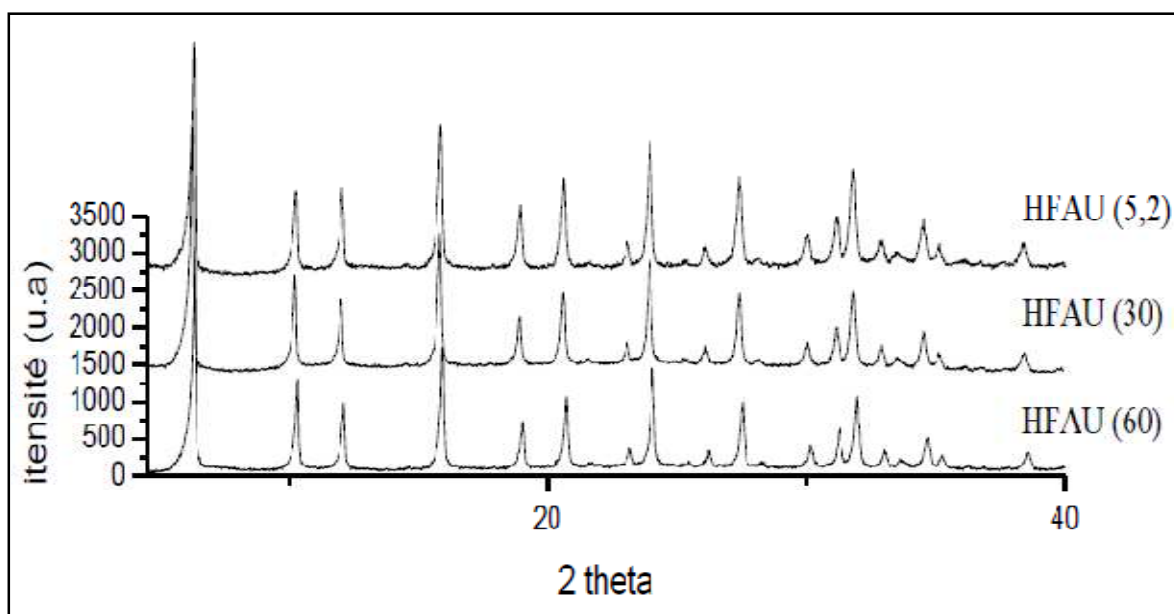
### III.1. Caractérisation des adsorbants

#### III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes obtenus pour les adsorbants sont représentés sur les figures ci-dessous

##### III.1.1.1. Les zéolithes faujasites (HFAU)

Nous avons obtenus les diffractogrammes suivants :



**Figure III.1.** Spectres de diffractions des rayons X différentes zéolithes de type Faujasite.

Nous remarquons que ces zéolithes ayant respectivement des rapports[ Si/Al 5,2, 30 et 60], présentent la même phase cristalline et donc la même structure (Figure III.1).

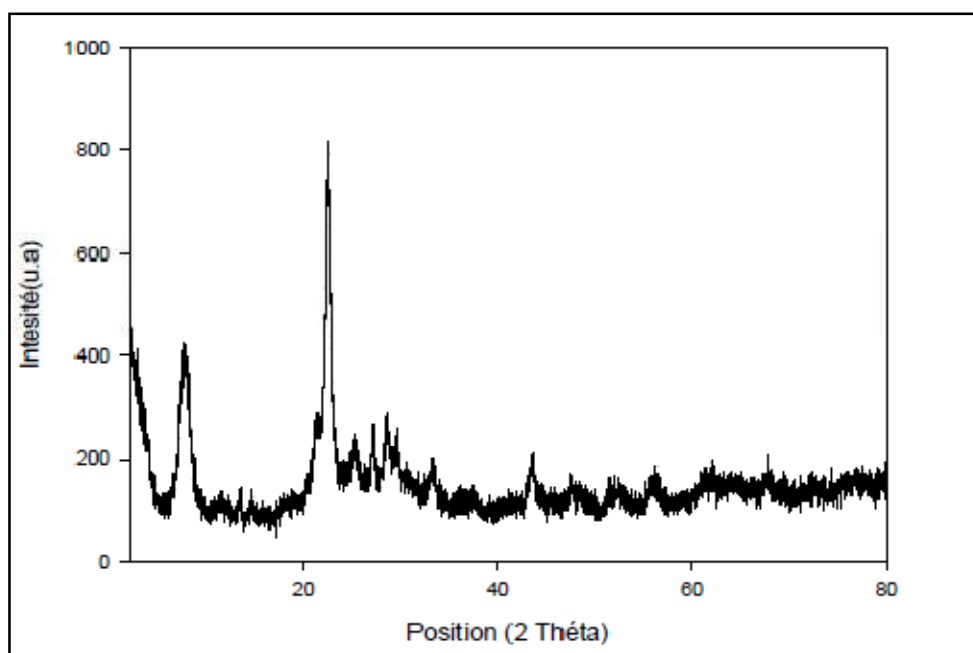
En comparant l'un de ces spectres avec un spectre de référence établi par Parise et al. [53], confirme qu'il s'agit de la structure Faujasite et qu'aucune autre phase n'est détectée.

**Tableau III.1.** Comparaison des positions des pics de diffraction des rayons X de la zéolithe HFAU.

Indices de Miller (hkl)	2 $\theta$ référence (°)	2 $\theta$ échantillon (°)	I référence (%)	I échantillon (%)
111	6.33	6.34	100.0	100
220	10.34	10.34	8.7	23
311	12.14	12.11	5.8	15
400	14.65	15.23	9.0	22
511	19.07	19.00	4.4	7
440	20.77	20.70	3.8	9
533	24.13	24.02	7.1	11
642	27.60	27.48	4.1	7
555	32.04	31.89	2.5	6
664	34.79	34.63	1.4	3

### III.1.1.2. La zéolithe HBEA

Le diagramme de diffraction des rayons X de la zéolithe HBEA est représenté sur la figure III.2. Il présente deux pics situés respectivement à 7° et à 22°, caractéristique de la zéolithe HBEA. Aucune autre phase cristalline n'est apparente.



**Figure III.2.** Diagramme de diffraction des rayons X de la zéolithe HBEA.

III.1.1.3. HZSM-5

Le diagramme de diffraction des rayons X de la zéolithe HZSM-5 est représenté sur la figure III.3. Il présente un doublet situé entre 7° et 9° et un triplet situé entre 22° et 25°, caractéristique de la zéolithe HZSM-5. Aucune autre phase cristalline n'est apparente.

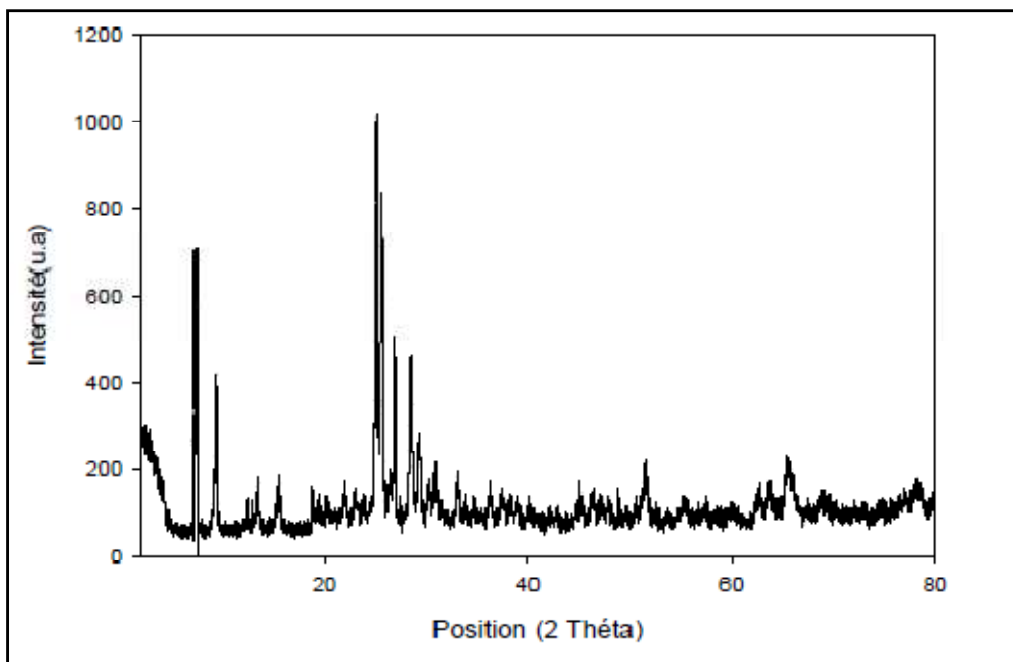


Figure III.3. Diagramme de diffraction des rayons X de la zéolithe ZSM-5.

III.1.1.4. Bentonite

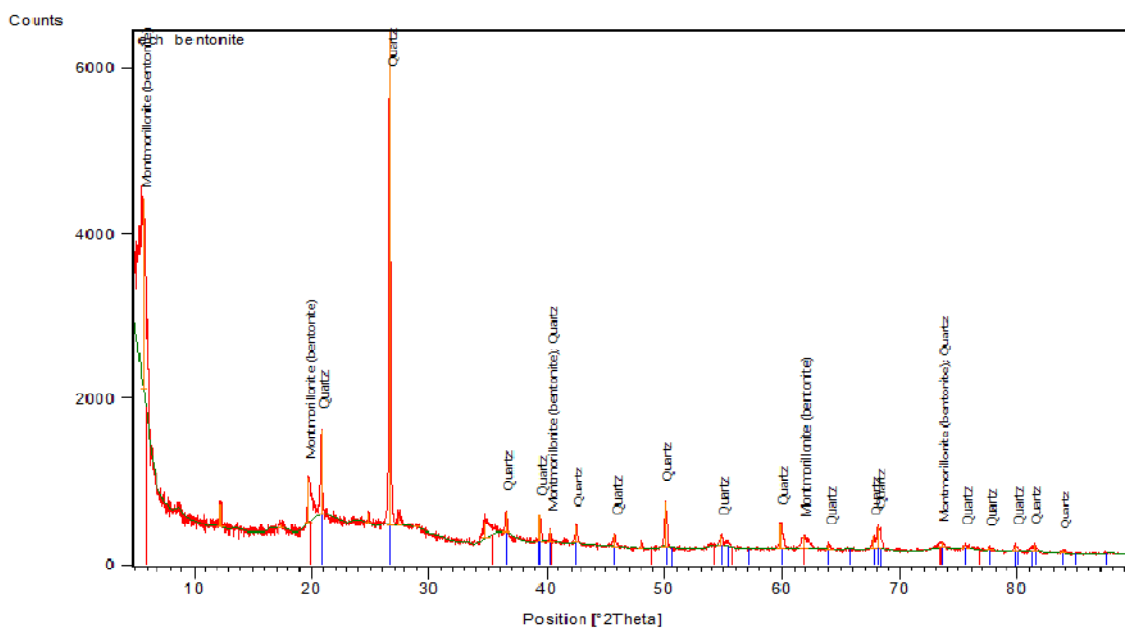


Figure III.4. Diagramme de diffraction des rayons X de bentonite.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la bentonite est représenté sur la figure III.4. Il présente des pics importants de la fraction montmorillonite situés entre  $0^{\circ}$  et  $20^{\circ}$  et un pic important représentant la fraction quartz à  $27^{\circ}$  caractéristique de la bentonite. Aucune autre phase cristalline n'est apparente.

### III.1.2. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X pour les zéolithes est nécessaire mais non suffisante. En effet, par exemple, des zéolithes telles que la ZSM-5 et la ZSM-11, présentent des profils de spectres des rayons X similaires bien que leurs configurations (structure de la charpente) sont différentes [54]. De ce fait, les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont appuyés par une analyse en microscopie électronique à balayage.

#### III.1.2.1. HBEA

La morphologie de la zéolithe HBEA est représentée sur la figure III.5. La zéolithe HBEA se présente sous forme de petites sphérules agglutinées les uns aux autres.

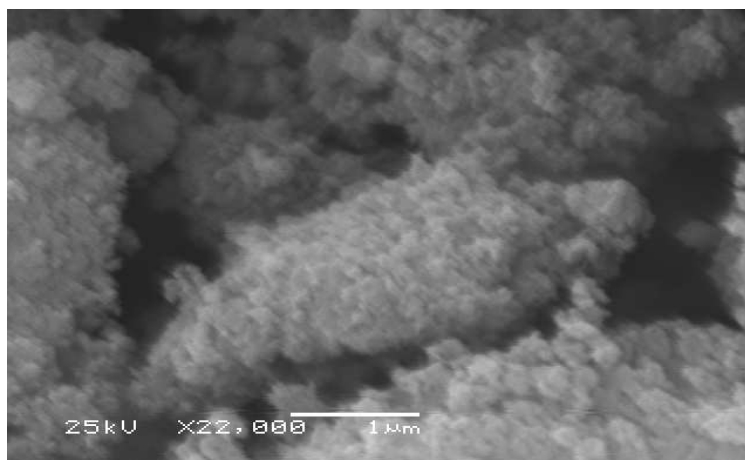


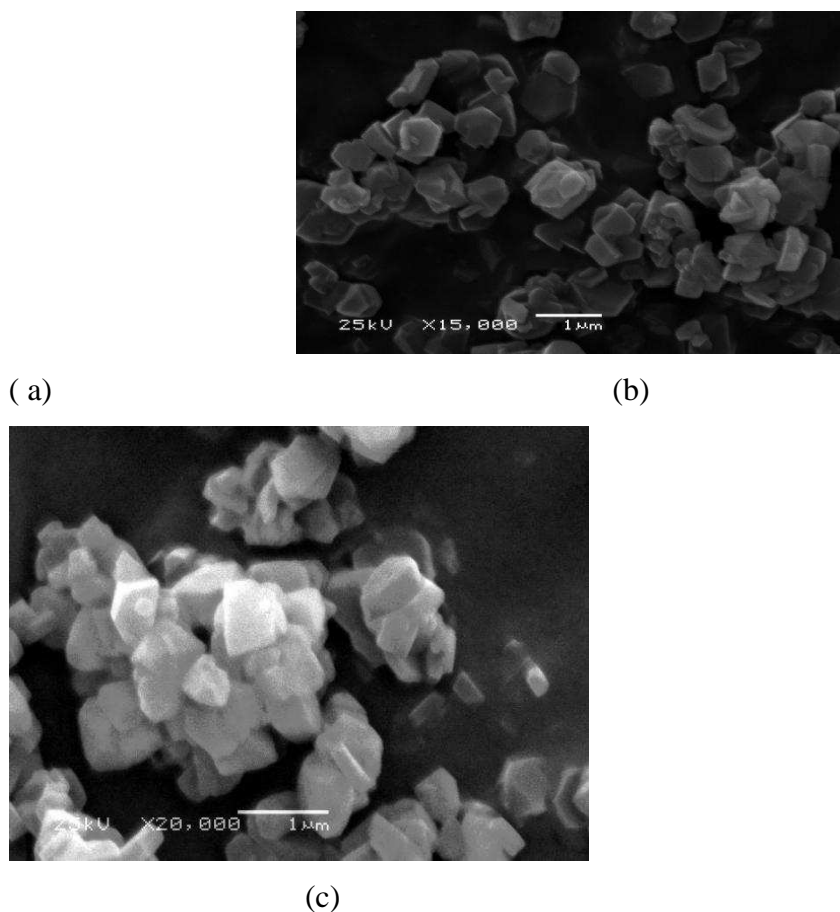
Figure III.5. Images MEB obtenus pour la zéolithe HBEA.

L'agencement de ces micrograins explique le volume mésoporeux et la surface externe importante mesurée par adsorption d'azote (Tableau III.2.).

#### III.1.2.2. H-FAU

La micrographie de la zéolithe HFAU (figure III.6) est très similaire à celle rapportée dans la littérature [55]. On peut observer des cristaux sous forme cubique

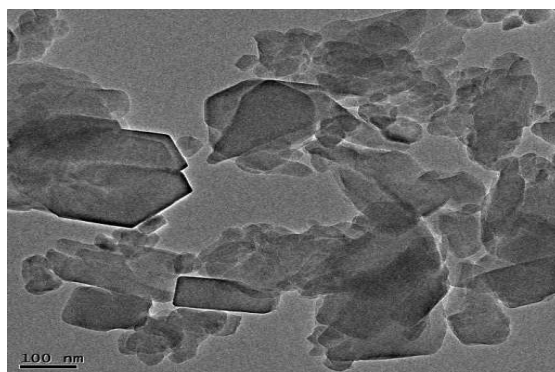
typique de la structure Faujasite. Les cristaux présentent des formes géométriques régulières et bien définies.



**Figure III.6.** Micrographie des différentes zéolithes ; (a) : HFAU(5,2), (b) : HFAU (30) et HFAU(60).

### III.1.2.3. HZSM-5

La zéolithe HZSM-5 a une géométrie unique, elle est constituée de deux types de canaux, rectilignes ayant une section de  $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$  et sinusoïdaux de section  $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ . Cette géométrie observée par microscopie électronique à balayage présente des formes typiques de la HZSM-5 (figure III.7). On peut observer des formes hexagonales prismatiques.

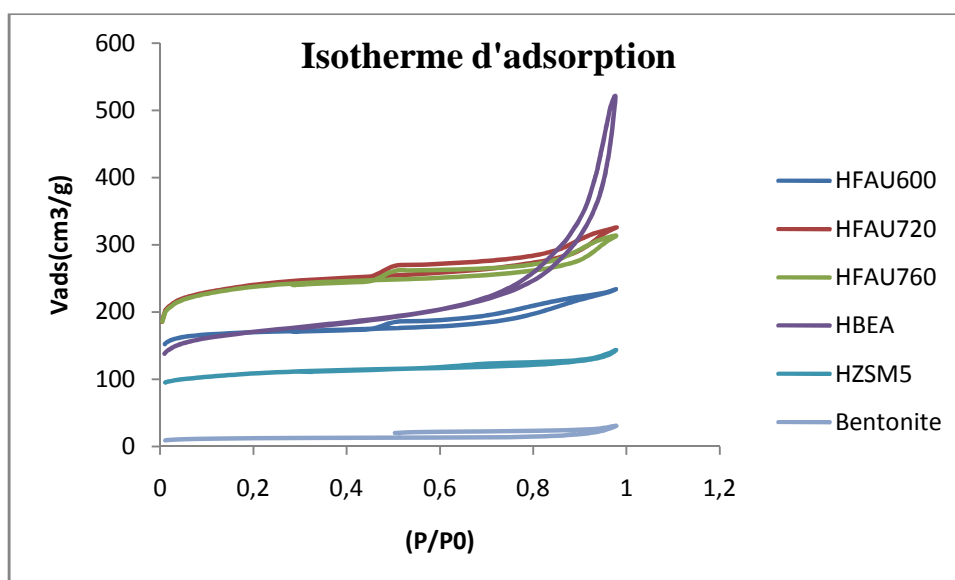


**Figure III.7.** Images MEB obtenus pour la zéolithe HZSM-5.

### III.1.3. Adsorption-désorption d'azote à 77 K

La porosité des différents adsorbants a été caractérisée par adsorption d'azote à la température 77 K, on observe une adsorption importante d'azote à faible pression relative ( $P/P_0 < 0,05$ ) caractéristique du remplissage des micropores des zéolithes et de l'espace entre les feuillets de la bentonite.

L'augmentation du volume d'azote adsorbé pour  $P/P_0$  proche de 0,8-0,9 observée pour la HBEA et la HFAU démontrent l'existence des mésopores sur ces zéolithes, existence confirmée par la présence d'une hystérésis. L'isotherme de la HZSM-5 ne semble pas présenter de mésopores.



**Figure III.8.** Isothermes d'adsorption d'azote par la HFAU(5), HFAU(30) et HFAU(60) HZSM-5 et HBEA.

Les caractéristiques texturales des adsorbants à savoir : les volumes microporeux, mésoporeux, les surfaces BET et les surfaces externes sont résumées dans le tableau suivant :



**Tableau III.2.** Caractéristiques texturales des adsorbants

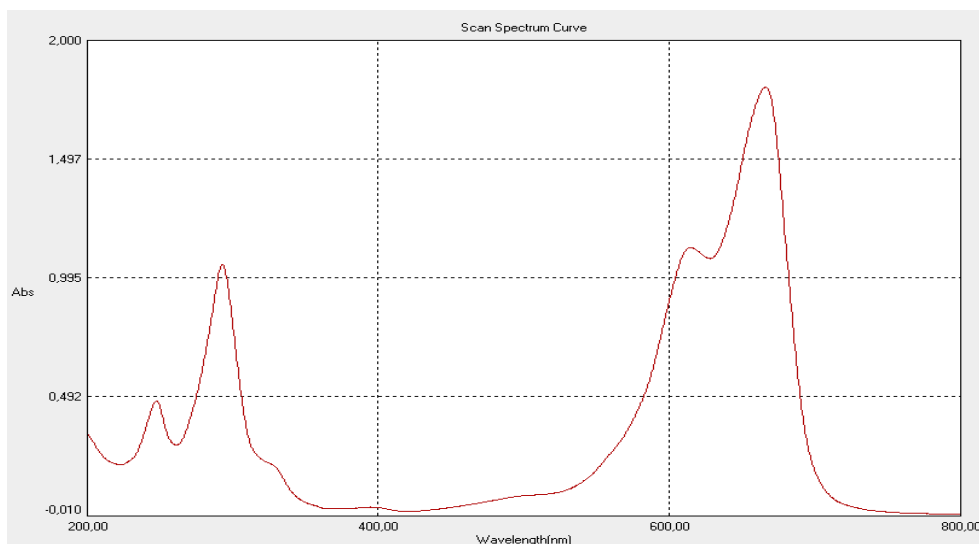
Zeolithes	SBET (m <sup>2</sup> /g)	Sext (m <sup>2</sup> /g)	Sint (m <sup>2</sup> /g)	Vmicro-DR (cm <sup>3</sup> /g)	Vtotal (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>ultraμ</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>superμ</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
HFAU(5,2)	670	67	603	0,26	0,36	0,24	0,024	0,10
HFAU(30)	907	103	804	0,39	0,50	0,33	0,059	0,11
HFAU(60)	907	128	779	0,37	0,48	0,36	0,006	0,11
HBEA	640	224	396	0,26	0,80	0,2	0,06	0,54
HZSM5	411	42	368	0,16	0,22	0,16	0,004	0,06
Bentonite	44	18	26	0,02	0,05	0,01	0,007	0,03

La fraction mésoporeuse constitue 30 % du volume poreux total, ce qui facilite la diffusion des molécules vers les sites internes dans le cas des zéolithes. La surface externe constitue 12 % environ de la surface totale (surface BET), ce qui voudrait dire que seulement 12 % des sites sont facilement accessibles et que la majorité des sites d'adsorption sont localisés à l'intérieur des cristallites. Par contre, la bentonite présente une surface BET assez faible.

### III.2. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible du colorant

Après avoir étalonné l'appareil UV-SCAN (spectroscan50) avec la cuve (en quartz) qui contient le blanc (eau distillée), nous avons tracé le spectre d'absorption et tiré  $\lambda_{\max} = 666\text{nm}$  du colorant en faisant un balayage entre [200nm-800nm]. Une fois  $\lambda_{\max}$  est déterminé Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique A, en fonction de la concentration  $C_i$  (mg/l).

Le spectre d'adsorption du bleu de méthylène est dans la figure **III.9**



**Figure III.9.** Spectre d'adsorption du bleu de méthylène

### III.3. Adsorption du bleu de méthylène

Nous avons étudié l'effet de différents paramètres tels que : le temps de contact, la concentration initiale, le pH, la masse de l'adsorbant et l'effet de la granulométrie. Les expériences ont été réalisées en système "batch", à pression atmosphérique et à température ambiante.

#### III.3.1. Influence du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant par les différents adsorbants (zéolithes et bentonite) comme premier paramètre est due à son importance pour le reste des expériences, car il nous permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre.

L'étude a été réalisée pour des concentrations en colorant qui varie de 5, 10, 50 et 100 mg/l et sous les conditions suivantes : agitation(120rpm), ph(6,8), dose de l'adsorbant (0,5g /l), volume de la solution V(20ml) masse du solide(0,01g). Les résultats obtenus sont représentés sur les figures de **III.10** à **III.15**, qui illustrent l'évolution de la quantité du colorant adsorbée  $q_{ads}$  (mg/g) en fonction du temps de contact  $t$  (h) pour les différents type d'adsorbants.

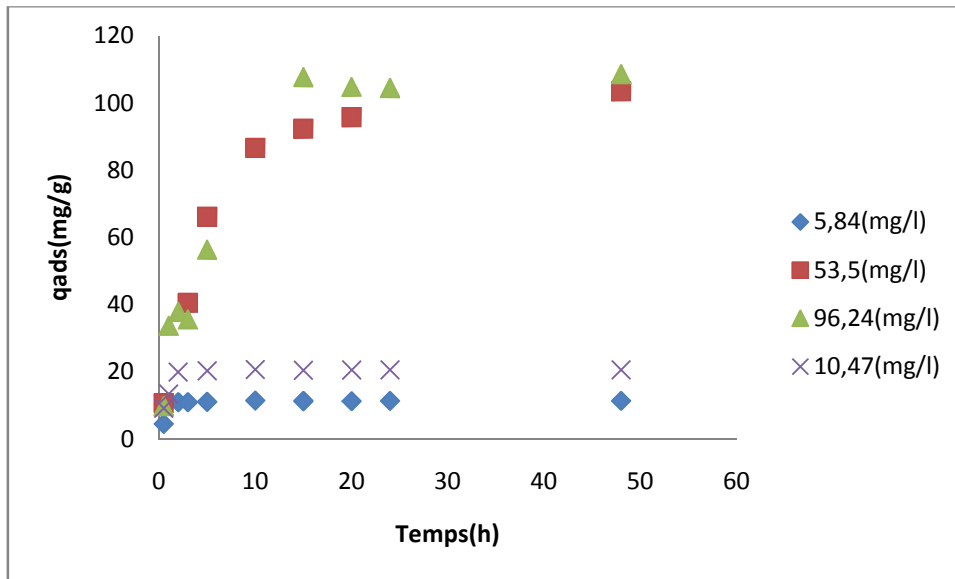


Figure III.10. Evolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps de contact sur HFAU(30).

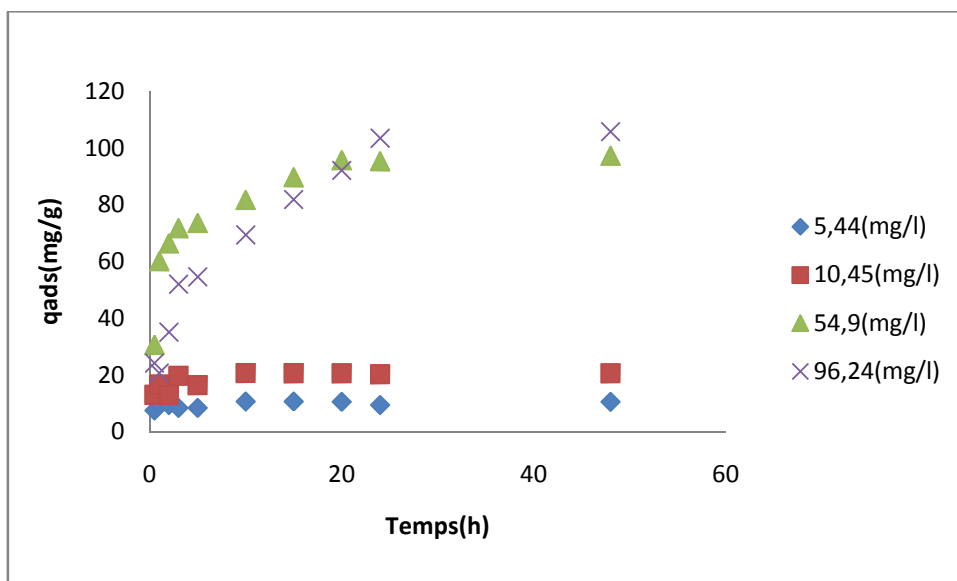


Figure III.11. Evolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps de contact sur HFAU(60).

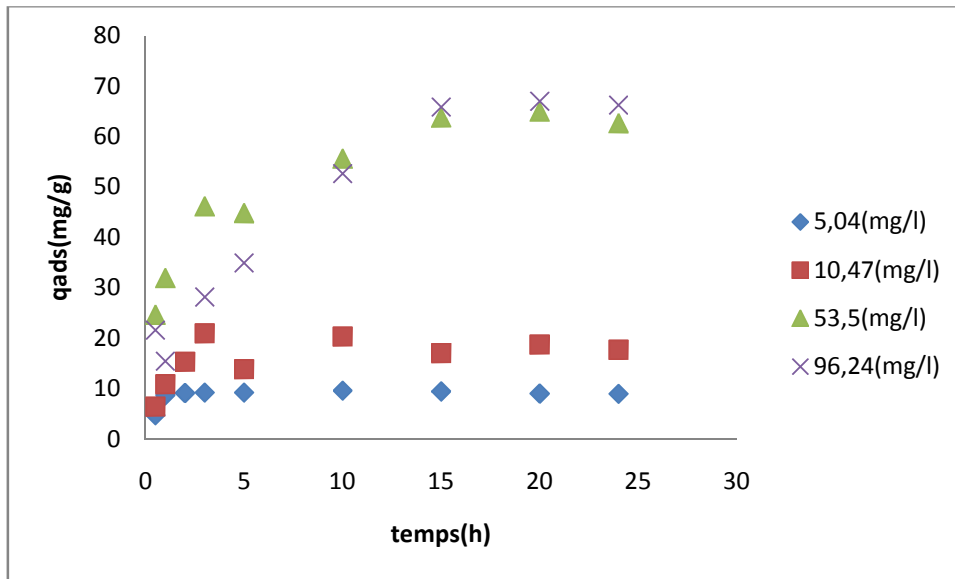


Figure III.12. Evolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps de contact sur HFAU(5,2).

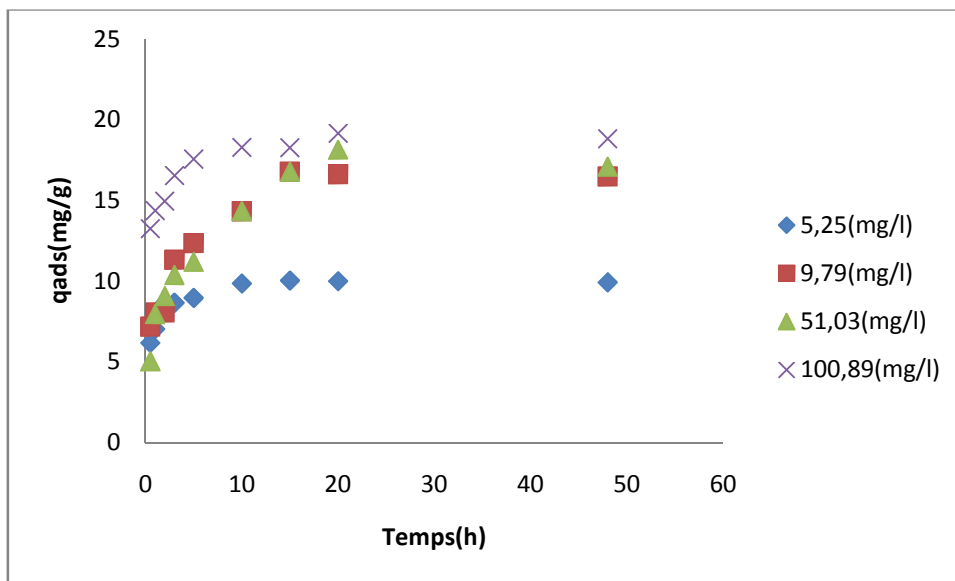


Figure III.13. Evolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps de contact sur HZSM-5.

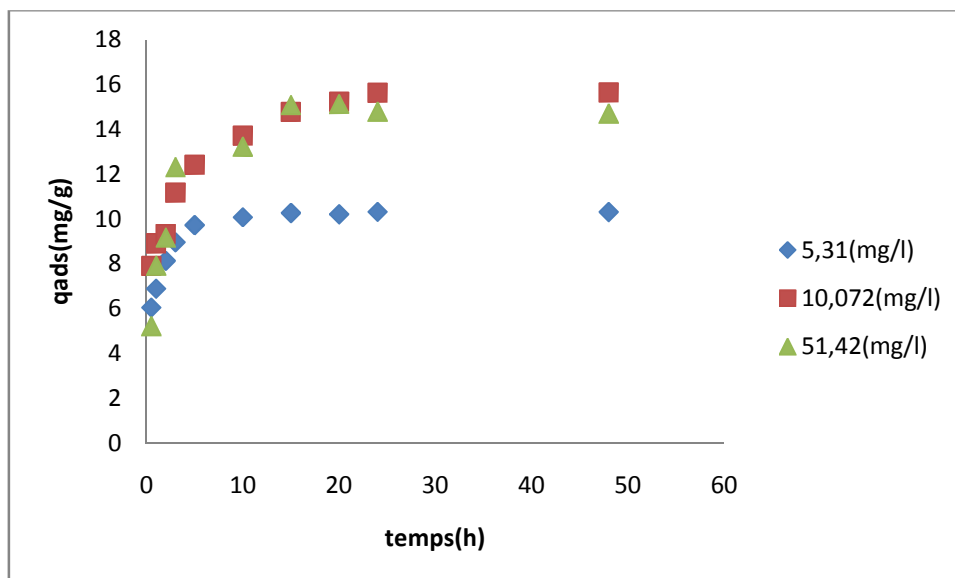


Figure III.14. Evolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps de contact sur HBEA.

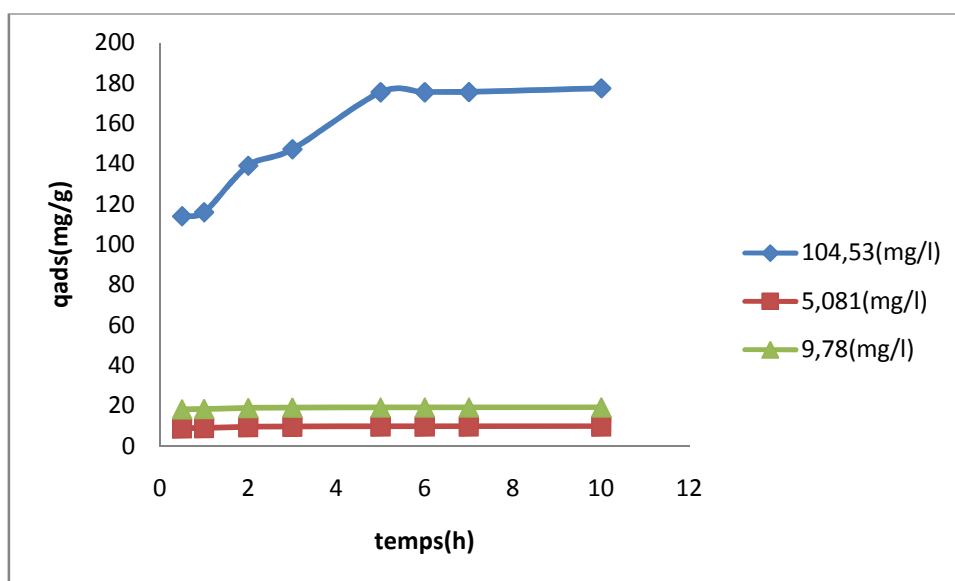


Figure III.15. Evolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps de contact sur la Bentonite.

Des figures de III-10 à III.15, on constate que la cinétique d'adsorption comporte deux étapes :

Une étape initiale rapide, où la vitesse d'adsorption augmente très rapidement au en fonction du temps et une seconde étape très lente qui correspond à la formation d'un palier.

La cinétique d'adsorption rapide enregistrée peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface du matériau au début du processus d'adsorption. La diminution de la vitesse d'adsorption au cours du temps est due à l'occupation des sites encore vacants et à l'apparition des forces de répulsion entre les molécules du colorant adsorbées par les matériaux et celles qui se trouvent en solution.

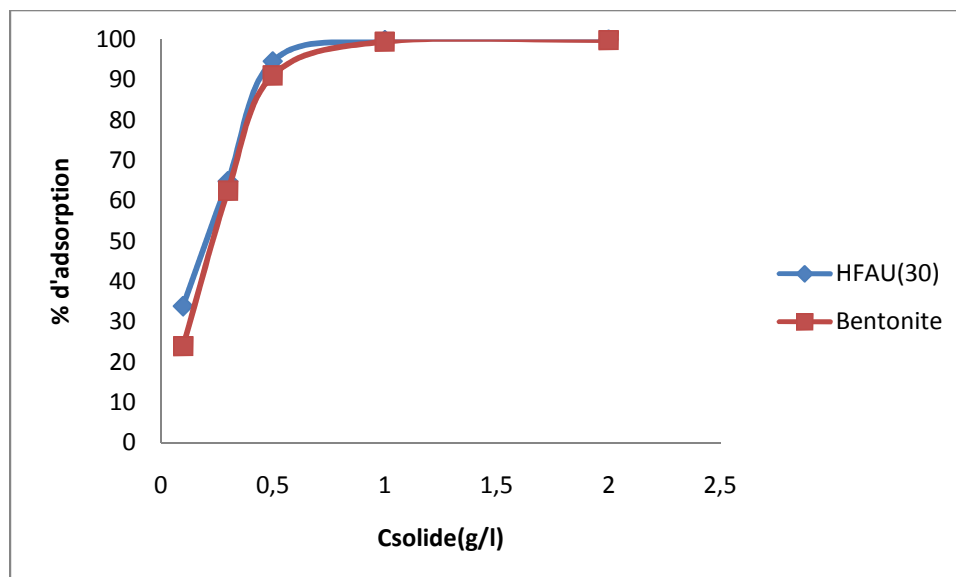
On remarque aussi que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

### III.3.2.Effet de la masse des l'adsorbant

L'étude de l'effet de la masse des adsorbants a été réalisé en faisant varier celle-ci de 0,002 à 0,04 g qui correspondent aux concentrations des adsorbants suivantes 0,1, 0,2, 0,5, 1 et 2 g/l, en maintenant les autres paramètres constants .  $C_0 = 50$  mg/l; agitation= 120 rpm ; pH est celui de l'eau distillée =6,8; durée de l'expérience= 20 h;  $V = 20$  ml.

L'expérience à été réalise sous les conditions suivantes :

Le graphe est tracé en fonction du taux (%) d'adsorption.



**Figure III.16.** Evolution du taux d'adsorption en fonction de la dose de l'adsorbant sur HFAU(30) et la bentonite.

D'après cette figure on constate que la quantité adsorbée par gramme du solide augmentent jusqu'à une concentration d'1g/l et se stabilise au-delà de cette dernière. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [2, 5, 49].

L'augmentation du taux d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant est due à l'augmentation de la surface de sorption, et à la disponibilité d'un nombre important de sites d'adsorption.

### III.3.3. Effet de la granulométrie

L'étude de l'influence de la granulométrie a été étudiée en utilisant quatre granulométries Différentes.

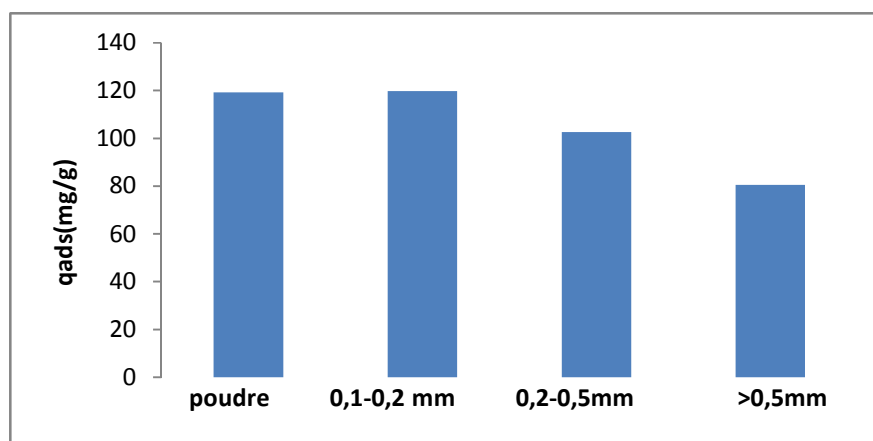


Figure III.17. Effet de la granulométrie sur HFAU(30).

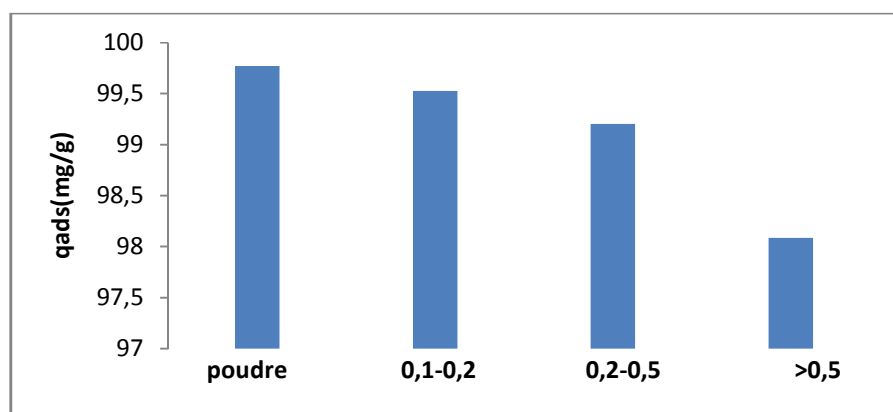
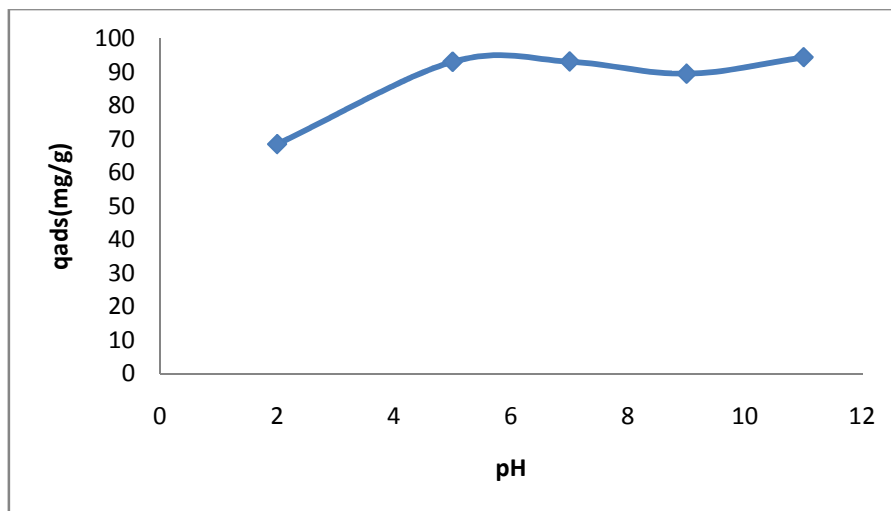


Figure III.18. Effet de la granulométrie sur la bentonite,

Ces histogrammes montrent qu'il y a augmentation du pourcentage d'adsorption avec la diminution de la taille des particules. Ce qui est attendu car plus la taille des particules diminue, plus la surface spécifique augmente.

### III.3.4. Effet du pH

Nous nous sommes également intéressés à l'effet du pH qui est l'un des paramètres influençant l'adsorption. L'étude a été effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 11. Le pH est ajusté par des solutions de NaOH et HCl à 0,1M.



**Figure III.19.** Effet de pH sur HFAU(30),

La figure **III.19** montre une diminution de la quantité adsorbée à des faibles valeurs du pH (inférieur 5), tandis que celle-ci ne varie plus au delà de cette valeur. Ce qui est due au fait qu'à des pH acide il y a compétition entre les molécules de bleu de méthylène et les ions  $H^+$  pour l'occupation des sites d'adsorption qui se fait par échange ionique. Cet effet devient négligeable lorsque la concentration des ions  $H^+$  devient faible.

### III.3.5. Effet de la concentration initiale sur l'équilibre d'adsorption

L'effet de la concentration initiale a été étudié en faisant varier la concentration du colorant de 2 à 100 mg/l. sous les conditions suivantes ; agitation= 120 rpm ; dose de l'adsorbant= 0,5 g/l; durée de l'expérience= 20 h;  $V= 20$  ml ;  $m_{solide}= 0,01$  g. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure **III.20**.



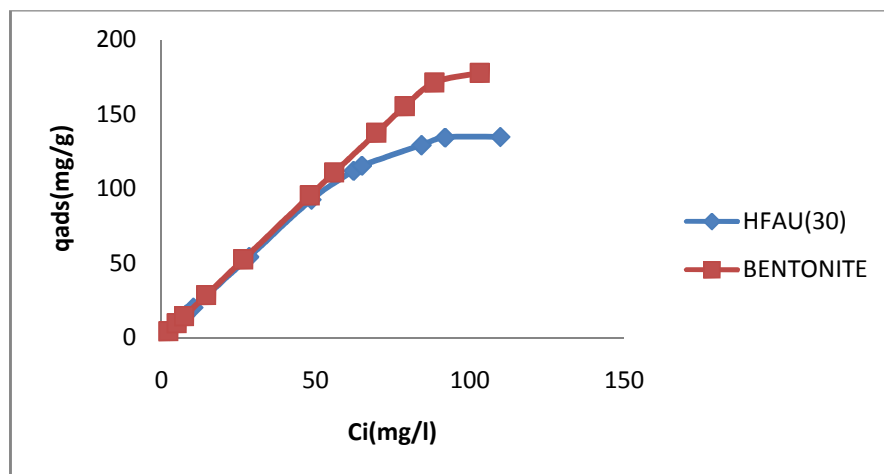


Figure III.20. Effet de la concentration initiale

On constate que la quantité adsorbée varie de manière linéaire dans le domaine compris entre 2 et 50 mg/l pour la HFAU(30) et de 2 à 90 mg/l pour la bentonite, au-delà de ces valeurs on remarque la formation d'un palier.

Pour les faibles concentrations la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale est identique pour les deux adsorbants alors que pour des valeurs plus élevées les quantités adsorbées par la bentonite sont plus grandes; ce qui est attribué au fait que la bentonite possède une plus grande capacité d'échange ionique. La présence d'un palier dans les deux cas indique que ces adsorbants sont arrivés à la saturation.

### III.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour connaître le mécanisme d'adsorption limitant la cinétique du processus d'adsorption, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps sont établies. Trois modèles dont le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire ont été utilisés dans cette étude.

Après avoir effectué les calculs nous avons constaté que la cinétique d'adsorption répondait au modèle cinétique de second ordre alors que les résultats donnés par les autres modèles sont insatisfaisants.

#### III.4.1. Modèle cinétique du second ordre

De même, l'étude de la cinétique du deuxième ordre est définie par la linéarité des courbes  $t/q_{ads}$  en fonction du temps. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales sont tracés sur les figures suivantes.

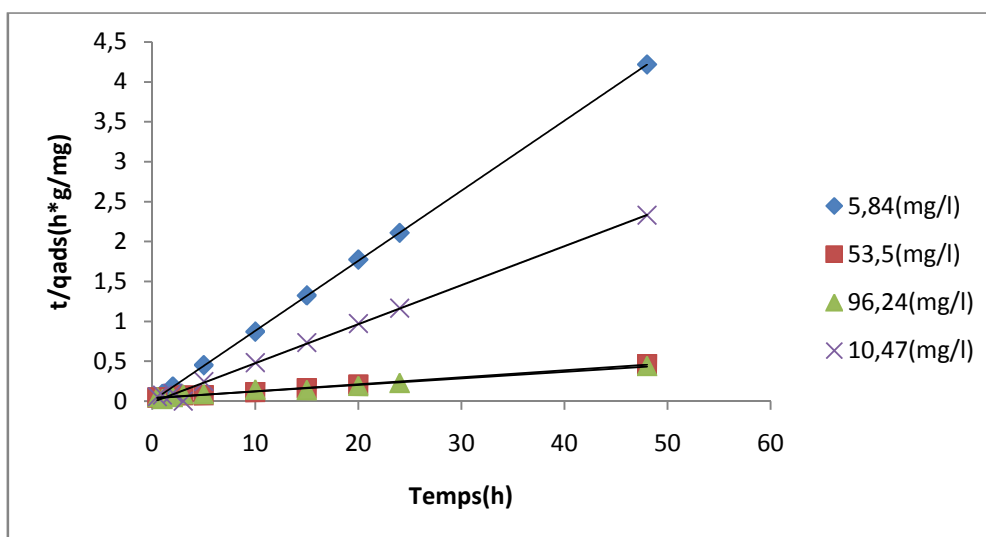


Figure III.21. Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes Concentrations pour la zéolithe HFAU (30).

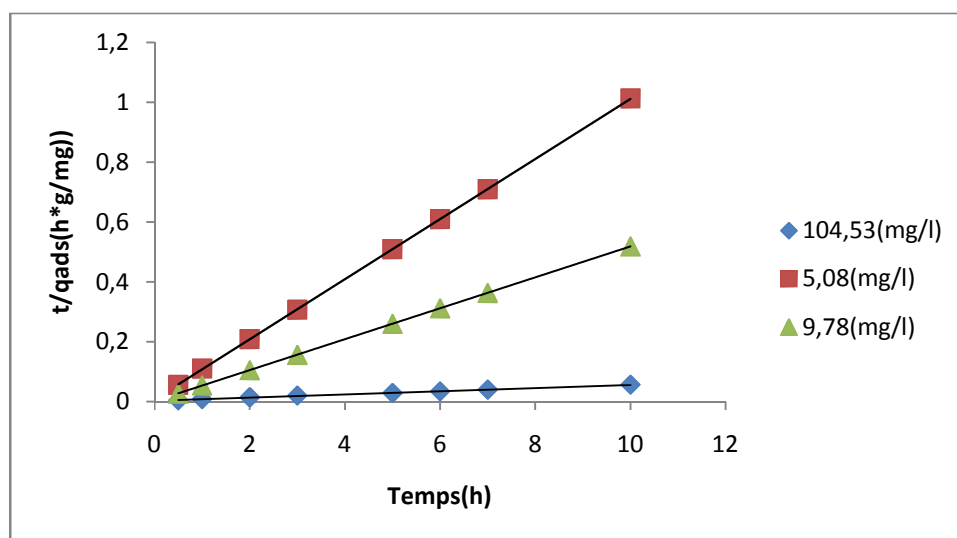


Figure III.22. Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations pour la bentonite.

Après la linéarisation de l'équation du modèle cinétique du second ordre, le calcul de ses paramètres a été effectué pour tous les adsorbants et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3:** Constantes de vitesse  $k_2$  et quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) du bleu de méthylène sur tous les adsorbants.

Adsorbant	$C_i$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> *10 <sup>-4</sup> )	$R^2$	$q_{exp}$
<b>HFAU (30)</b>	<b>5,84</b>	<b>11,38</b>	<b>0,408</b>	<b>1</b>	<b>11,38</b>
	<b>10,47</b>	<b>20,49</b>	<b>0,297</b>	<b>0,99</b>	<b>20,6288</b>
	<b>53,5</b>	<b>113,63</b>	<b>0,027</b>	<b>0,99</b>	<b>103,48</b>
	<b>96,24</b>	<b>121,95</b>	<b>0,027</b>	<b>0,98</b>	<b>108,58</b>
<b>Bentonite</b>	<b>5</b>	<b>9,96</b>	<b>0,760</b>	<b>1</b>	<b>9,88</b>
	<b>10</b>	<b>19,37</b>	<b>0,505</b>	<b>1</b>	<b>19,28</b>
	<b>100</b>	<b>188,67</b>	<b>0,00084</b>	<b>0,99</b>	<b>177,5</b>
<b>HFAU(60)</b>	<b>5</b>	<b>10 ,46</b>	<b>3,9</b>	<b>0,99</b>	<b>10,51</b>
	<b>10</b>	<b>20,83</b>	<b>0,57</b>	<b>0,99</b>	<b>20,67</b>
	<b>50</b>	<b>100</b>	<b>0,012</b>	<b>0,99</b>	<b>97,24</b>
	<b>100</b>	<b>114,94</b>	<b>0,023</b>	<b>0,99</b>	<b>105,68</b>
<b>HFAU(5,2)</b>	<b>5</b>	<b>9,09</b>	<b>0,181</b>	<b>0,99</b>	<b>9,59</b>
	<b>10</b>	<b>18,51</b>	<b>0,813</b>	<b>0,99</b>	<b>18,73</b>
	<b>50</b>	<b>67,56</b>	<b>0,0470</b>	<b>0,994</b>	<b>64,96</b>
	<b>100</b>	<b>78,74</b>	<b>0,084</b>	<b>0,971</b>	<b>67</b>
<b>ZSM-5</b>	<b>5</b>	<b>10,03</b>	<b>3,19</b>	<b>0,9</b>	<b>10,03</b>
	<b>10</b>	<b>17,09</b>	<b>2,683</b>	<b>0,9979</b>	<b>16,777</b>
	<b>50</b>	<b>17,953</b>	<b>2,9628</b>	<b>0,9959</b>	<b>18,145</b>
	<b>100</b>	<b>19,011</b>	<b>0,5312</b>	<b>0,9998</b>	<b>19,156</b>
<b>HBEA</b>	<b>5</b>	<b>10 ,438</b>	<b>3,6008</b>	<b>0,9999</b>	<b>10,322</b>
	<b>10</b>	<b>15,1286</b>	<b>2,7673</b>	<b>0,9993</b>	<b>15,642</b>
	<b>50</b>	<b>15,1286</b>	<b>2,3025</b>	<b>0,9988</b>	<b>15,14</b>

Les résultats de tableau **III.3** montrent que les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle cinétique du second ordre avec une corrélation supérieure à 0,99. Les valeurs de ce calculées par ce modèle sont très proches de celles expérimentales, ce qui voudrait dire que ce modèle peut être utilisé pour prédire les résultats expérimentaux. On a également remarqué que la valeur de  $k_2$  diminue avec l'augmentation de la concentration.

### III.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de l'adsorbat de 2 à 100 mg/l, sous les conditions suivantes : vitesse d'agitation 120 rpm, dose de l'adsorbant = 0,5 g/l, pH = 7, la durée de l'expérience 20 heures et  $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $V = 20$  ml ;  $m_{\text{solide}} = 0,01$  g, en maintenant les autres paramètres constants.

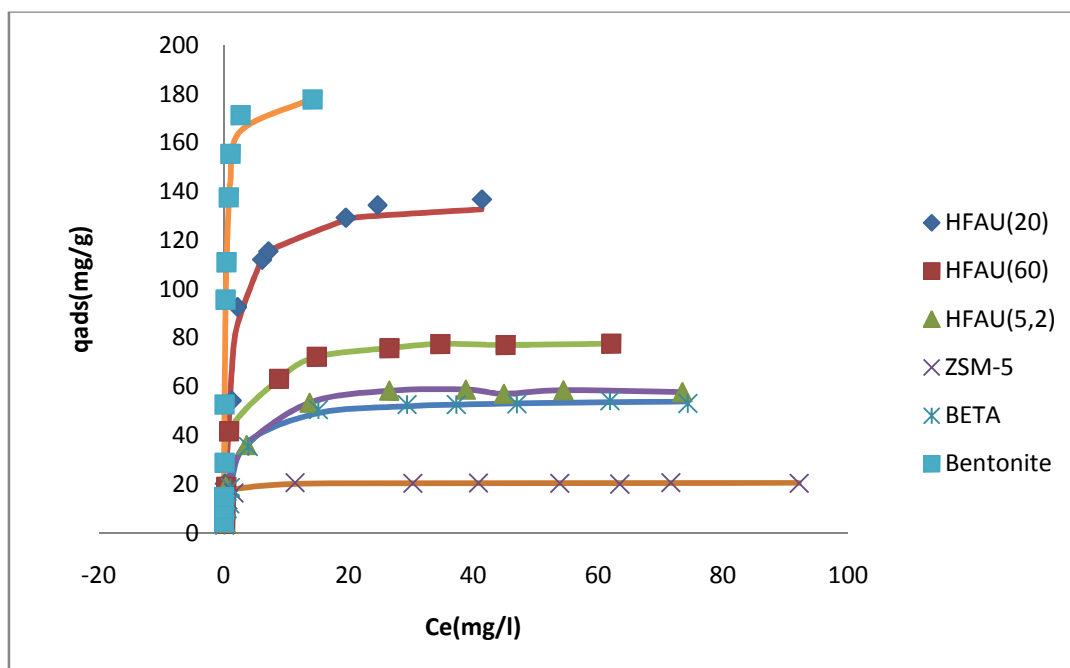


Figure III.23 isothermes d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption que nous avons obtenue dans notre étude sont données dans la figure III.23. Ces courbes montrent que ces isothermes sont toutes de type H selon la classification de GILES, indiquant qu'il y a des interactions fortes et localisées entre le solide et le soluté. Ce qui est évident car l'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants se fait par échange ionique des cations de compensation des différents adsorbants. On constate également la formation d'un palier dans le cas de chaque adsorbant ce qui voudrait dire que le nombre de sites d'adsorption est limité.

### III.6. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Nous avons modélisé l'équilibre d'adsorption par deux modèles à deux paramètres: Langmuir, Freundlich. Les résultats obtenus sont données dans le tableau suivant

Tableau III.4. Résultats obtenus par les modèles non linéaires à deux paramètres.

Modèle L'adsorbant	LANGMUIR			FREUNDLICH			
	$q_{\max}$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$	$K_F$	1/n	n	$R^2$
HFAU(30)	136,9863	0,76842	0,998	44,395	0,3873	3,7932	0,9055
HFAU(60)	80,64516	0,54148	0,9981	28,363	0,2912	3,434	0,8781
HFAU(5,2)	59,5238	0,770642	0,9989	27,682	0,1989	5,0276	0,9713
BETA	55,248	0,5484	0,999	16,214	0,3178	3,1462	0,8962
ZSM-5	20,5338	4,4272	0,9998	15,351	0,0743	13,458	0,8389
Bentonite	181,818	3,666	0,9995	165,836	0,5268	1,8982	0,9877

D'après les valeurs que nous avons obtenus (tableau III.4), les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation supérieures à 0,99. Cela implique qu'on a une distribution de sites homogènes et localisés, de même énergie et leur nombre est limité, ce qui est justifié par la présence d'un palier. Ces sites d'adsorption sont les sites d'échange ioniques présents dans tous les adsorbants, où l'adsorption se fait par substitutions des cations de compensation de l'adsorbant par les molécules de bleu de méthylène.

On constate également que les valeurs de b sont assez élevées ce qui témoigne de fortes interactions adsorbant/adsorbant. Ce qui est en accord avec le fait que les isothermes obtenus sont de type H, ce qui est évident car l'adsorption s'effectue par échange.

Pour ce qui est des capacités maximales d'adsorption ( $q_m$ ), la bentonite est celle qui a la capacité d'adsorption la plus élevée car c'est celle qui possède la capacité d'échange cationique la plus élevée. Pour les zéolithes la structure faujasite est celle qui est la plus adaptée comparé à la structure de la Beta et la ZSM-5. Dans le cas de la même structure Faujasite la zéolithe HFAU (30) est celle qui possède la plus grande capacité d'adsorption comparé aux deux autres zéolithes.

Tableau III.5. Quantités adsorbées maximales théoriques et expérimentales.

L'adsorbats	$q_{\max,cal}$ (mg/g)	$q_{\max,exp}$ (mg/g)
HFAU(30)	136,986	134,86
HFAU(60)	80,645	77,66
HFAU(5,2)	59,52	58,878
HBEA	55,248	54,22
ZSM-5	20,53	20,68
Bentonite	181,81	177,81

Les valeurs du tableau **III.5**, montrent que les capacités maximales d'adsorption calculées par le modèle de Langmuir sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement, montrant que les prévisions données par ce modèle sont assez précises pour la description de l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants utilisés dans notre étude.

De manière générale, d'après les résultats que nous avons obtenus lors de notre étude, les adsorbants comme la bentonite et la zéolithe HFAU (30) possèdent des capacités d'adsorptions très importantes. Elles sont également très efficaces pour l'adsorption du bleu de méthylène des milieux aqueux mêmes à de faibles concentrations grâce notamment aux fortes interactions adsorbant/adsorbat.

## **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif de ce travail était l'étude de l'élimination des colorants en phase aqueuse sur différents adsorbants, ainsi que l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur l'élimination du bleu de méthylène par les différents adsorbants.

Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes :

- L'adsorption est très rapide à faible concentration, alors que pour des concentrations plus élevées on constate que le temps d'équilibre est plus long que dans le cas de tous les adsorbants utilisés.
- la quantité adsorbée par gramme de solide diminue avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant.
- Le taux d'adsorption augmente avec la diminution de la granulométrie.
- Le taux d'adsorption diminue avec la diminution du pH de la solution à cause de la compétition exercée par les ions  $H^+$ .
- La quantité du bleu de méthylène adsorbée sur les différents adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en solution.
- la cinétique d'adsorption dans le cas de tous les adsorbants suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre.
- l'équilibre d'adsorption suit le modèle de Langmuir et les prévisions données par ce modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux.
- la bentonite est celle qui possède la plus grande capacité d'adsorption par rapport aux zéolithes qu'on a utilisés, par ailleurs la zéolithe HFAU(30) possède une capacité d'adsorption assez élevée, ce qui fait d'elle une bonne candidate pour une éventuelle application comme adsorbant pour le traitement de ce type d'effluents.
- la capacité d'adsorption du bleu de méthylène ne dépend pas de la surface de l'adsorbant mais plutôt du nombre de sites.





## Références bibliographiques

- [1] **F. HARRLEKAS**, Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico-Chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile, THÈSE, Présenté à l'Université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut National Polytechnique de Lorrain. 2008, p8-9.
- [2] **S. BENDOUCHE**, (Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture), Mémoire de Magistère, Présenté à UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES, 2009, p:35.
- [3] **N. OUBAGHA**, (Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène), MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU, 2011.
- [4] K. Hunger, « Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications », Edition: (2003).
- [5] **M. Iqbal**, « Textile dyes », Ministry of Science & Technology (Applied Chemistry) (2008).
- [6] **R. M. Christie**, « Colour Chemistry », the Royal Society of Chemistry 2001.
- [7] **L. Lian, L. Guo, C. Guo**, « Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Cabentonite », Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 126–131
- [8] **B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou**, « Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant », Bioresource Technology 99 (2008) 8441–8444.
- [9] **M. Ugurlu**, « Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite », Microporous and Mesoporous Materials (2008)
- [10] **H. BOULKRAH**, étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955 SKIKDA, 2008, p49-56.
- [11] **N. BOUGDAH**, ETUDE DE L' ADSORPTION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES SUR LA BENTONITE, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55, Skikda, 17-18-39,(2007).
- [12] **H. Y. Erbil**, Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, Blackwell Publishing, 2006, p: 294-295.
- [13] **F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing**, Adsorption by powders and porous solids:

Principles, Methodology and Applications, Academic Press, 1999, p: 18-21.

[14] **M. A. Slasli**, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », Thèse doctorat, Université de Neuchâte (2002).

[15] **M. Thommes**, Studies in Surface Science and Catalysis vol 168, Elsevier, 2007, p: 506.

[16] **C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson**, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, J. Colloid Interface Science 47 (1974) 755.

[17] **A. Dabrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak**, Adsorption of phenol compounds by activated carbon: a critical review, Chemosphere 58 (2005) 1049–1070.

[18] **J. Lyklema**, Interface and colloid science volume II: solid-liquid interfaces, Academic Press, 1995, p: 2-65.

[19] **N. Baraka** : L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, Thèse, 2008, p20-22.

[20] **C. Cavalier, M. Gibert, L. Vivien et P. Lamblin**, « Détermination des phénols dans les effluents aqueux » Revue des Sciences de l'Eau, 3 (1984) 19-28.

[21] **G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa**, « Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement », Applied Geochemistry 22 (2007) 249-275.

[22] **A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak**, « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review », Chemosphere 58 (2005) 1049-1070.

[23] **F. Rouesac, A. Rouesac**, « Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes », édition Dunod, Paris (2000).

[24] **C.M. Creanga**, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables

(Par adsorption puis oxydation catalytique), thèse doctorat, université de Toulouse, (2007).

[25] **Y. S. Ho, G. McKay**, « Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood », Process safety and environmental protection, 76 (1998) 183-191.

[26] **H.Y. Wang, Y.L. Zhang, H.W. Gao**, « Preparation and characterization of silver thiocyanate – tetrabromo - tetrachlorofluorescein inclusion material and its adsorption to synthetic dye», Colloids and surfaces A: Physicochemical. Engineering. Aspects, 333 (2009) 126-132.

[27] **D. M. Ruthven**, Molecular Sieves Science and Technology volume 7, Springer, 2008, p: 5.

- [28] **V. Lenoble**. Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Thèse de doctorat, université de Limoge, (2003).
- [29] **S. Rengaraj**, J. W. Yeon, Y. Kim, Y. Jung, Y. K. Haa, W. H. Kim, Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 469–477.
- [30] **A. Khenifi, Z. Bouberka, F. Sekrane, M. Kameche, Z. Derriche**, « Adsorption study of an industrial dye by an organic clay », *Adsorption* 13 (2007) 149–158.
- [31] **L.m.Sun, F.Meunier**, Adsorption. Aspects théoriques, *J 2 730 Techniques de l'Ingénieur*, (2007) 1-20).
- [32] **P. KUHN**, Zéolithes et chimie organique : Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes, thèse, l'universite de Strasbourg , 2011, p3-4-5.
- [33] **H.Matthieu**, SEPARATION DE CHARGES DE MOLECULES LINEAIRES INSEREES DANS DES ZEOLITHES A CANAUX, L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE, 2007, p7.
- [34] **V. Bernardet**, Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI, thèse doctorat, Université de Bourgogne, (2005).
- [35] **C. Baerlocher**, W. M. Meier et D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Type*, Elsevier, 2001, p.
- [36] **S.Walspurger**, Activation des petits alcanes par les acides solides et quelques exemples d'application des superacides et des acides solides en synthèse organique, thèse doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2006.
- [37] **M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro**, les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse, édition EDP Sciences, 2006.
- [38] **Gauthier. W**: Synthèse de zéolithe BETA sur du  $\beta$ -SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Thèse, L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG, 2004, p10-11.
- [39] **G. Winé**, Synthèse de zéolithe BETA sur du  $\beta$ -SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts, thèse doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, (2004).

- [40] **S.Suwanprasop**, I-Aromatisation de *n*-hexane et d'essence sur zeolithe ZSM-5, II-Oxydation catalytique en voie humide du phénol sur charbon actif, thèse doctorat, Université de Toulouse, 2005.
- [41] **R.Siham**, etude théorique de la cénitique de l'isomérisation du n-heptane sur catalyseurs zéolithiques, thèse doctorat, universite El hadj Lakhdar-Batna, (2005).
- [42] **L. AMIROUCHE**, Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. , MEMOIRE DE MAGISTER, 2011, p3-6.
- [43] **A. ABDESSEMED**: ETUDE DE L'ELIMINATION DE L'ETHYLE VIOLET PAR ADSORPTION SUR LA KAOLINITE ET LE CHARBON ACTIF ET PAR DES METHODES PHOTOCHEMIQUES EN MILIEU AQUEUX, MEMOIRE, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE 2009, p28.
- [44] **TALIDI Abdellah** : Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. THÈSE DE DOCTORAT, UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL, 2006, p5.
- [45] **N.A.S. Amin, J.Akhtar, H.K. Rai**, Screening of combined zeolite-ozone system for phenol and COD removal, Chemical Engineering Journal, (2010) .
- [46] **F. BENMAHDI**: Etude de la rétention d'un herbicide dans un sol agricole, MEMOIRE MAGISTER, Université du Colonel Hadj Lakhdar- Batna, 2008, p25.
- [47] **S. PAUMIER**: FACTEURS DETERMINANT L'ORGANISATION ET LA RHEOLOGIE DU SYSTEME ARGILE-EAU POUR DES SUSPENSIONS DE SMECTITES, THÈSE, L'UNIVERSITE de POITIERS, 2007, p5.
- [48] **M. E. Davis**, Zeolite-based catalysts for chemicals synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 21, 173-182.
- [49] **P. B. Venuto**, Organic catalysis over zeolites: a perspective on reaction paths within micropores, *Microporous Materials* **1994**, 2, 297-411.
- [50] **N.F. CHELISHCHEV**, "Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use.", International Committee on Natural Zeolites, Ed. Ming D. W., Mumpton A., Brockport, New York, 1995, 525.
- [51] **T. Maesen**, Studies in Surface Science and Catalysis 168, Elsevier, 2007, p: 3, 4, **1999**, p. 564.
- [52] **J. Weitkamp**, Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics* **2000**, 131, 175–188.
- [53] **M. M. J. Treacy and J. B. Higgins**, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Elsevier, 2001.

- [54] **A. Soualah, M. Berkani, M. Chater**, Synthèse et caractérisation des zéolithes de type ZSM-5, Chemistry Research. Chimie, 7 (2004) 713–720.
- [55] **M. Lacroix**, Synthèse et caractérisation de zéolithe 1D pour la catalyse, Rapport de Stage, 2004.
- [56] **A. Kuleyin**, Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite, Journal of Hazardous Materials 144 (2007) 307–315.
- [57] **S. P. Kamble, P. A. Mangrulkar, A. K. Bansiwai, S. S. Rayalu**, Adsorption of phenol and o-chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves, Chemical Engineering Journal 138 (2008) 73–83.
- [58] **W. Chunfeng, L. Jiansheng, W. Lianjun, S. Xiuyun, and H. Jiajia**, Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies, Chinese Journal of Chemical Engineering, 17(3) 513-521 (2009).