

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira Bejaia Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master

En Génie des procédés

Option : Génie Chimique

Thème

*Etude structurale de Al_2O_3 et SiO_2 mesoporeuses
modifiées; Appliquées à l'adsorption des colorants*

Présenté par:

M^{elle} HAMMAMI Dyhia

M^{elle} BOUTAGHANE Anissa

Membres du jury :

Mr F. SELLAMI

MCB

Président

Mme T. BELAID

MCA

Examinatrice

Mme K.IKKOUR

MCA

Encadreur

Melle F. BEDHOUCHE

Doctorante

Co. Encadreur

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciement

Nous remercions tout d'abord le bon dieu, de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer toute ma reconnaissance à notre promotrice M^{me} K. IKKOUR. Nous la remercions de nous avoir encadré, orienté aidé et conseillé.

Nous tenons à adresser mes vifs remerciements à monsieur Pr. SOUALAH.A le responsable au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse (LPCMC) de l'Université Abderrahmane Mira, Béjaia à tous les membres des laboratoire monsieur BOUHALI, DYHIA et KELTOUM Nous remercions aussi notre co-encadreur M^{elle} B. FATIHA.

A nous parents, pour leur soutien constant et leurs encouragements.

DEDICACES

Je dédie ce projet :

A ma chère mère,

A mon cher père,

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

A mes frères, Hamou et Sofiane

A ma chère sœur, Lynda

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

A ma chère binôme, Anissa,

Pour son entente et sa sympathie.

A mes chères amies, Sabrina, Ryma.

Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

A toute ma famille,

A tous mes autres ami(e)s,

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

Dyhia

DEDICACES

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes très chers frères Lyacine, Boualem, Salem, Mouloud

Mes belles sœurs Kahina Rahma et Wahiba et mes sœurs Sabrina et Dania

Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite

A tous mes amies Sabrina, Sylia qui m'on toujours encouragé, et a qui je souhaite plus de succès

Sans oublier ma chère binome Dyhia pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet .

Anissa

Table des matières

Table des matières

Remerciement

DEDICACES

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Chapitre I

Etude bibliographique

I- Les colorants 3

I.1-Définition : 3

I.2- Classification des colorants : 3

I.2.1- Les colorants nitrés : 4

I.2.2. Les colorants triphénylméthanes : 4

I.2.3-Colorants xanthéne : 5

I.2.4-Dérivés de l'acridine : 5

I.2.5 -Colorants quinophthalones : 5

I.2.6-Colorants azines : 5

I.2.7-Le colorant anthraquinonique : 5

I.2.8-Colorants azoïques : 6

I.2.9-Colorants dispersés : 6

I.2.10-Colorants acides : 6

I.2.11-Colorants basiques : 7

I.2.12-Les colorants directs : 7

I.2.13-Les colorants de cuve : 8

I.2.14-Colorants réactifs : 8

I.2.15-Colorants au soufre : 9

I.2.16-Les colorants métallifères : 10

I.2.17-Les colorants naphthols : 10

I.3- Bleu de Méthylène : 10

I.3.1-Définition : 10

I.3.2-Nature du colorants BM : 10

I.3.3-Applications 12

I.3.4. Toxicité du bleu de méthylène.....	13
I.3.5. Traitement des colorants organiques	13
I.4.L'adsorption :	14
I.4.1-Définition :	14
I.4.2. Types d'adsorption :	14
I.4.3 Description du mécanisme d'adsorption	15
I.4.4 Les facteurs influençant l'adsorption	16
I.4.5. Isothermes d'adsorption :	17
I.5.Les adsorbants les plus utilisés :	21
I.5.1. Charbons actifs :	21
I.5.2. Les gels de silices :	21
I.5.3. Les zéolites :	21
I.5.4. Les résines organiques commerciales :	22
I.5.5. Les alumines activées :	22
I.6. Les matériaux méso poreux dans l'adsorption :	22
I.6.1. Les matériaux poreux :	22
I.6.2. Les matériaux mésoporeux :	24
I.6.3 Les principaux matériaux mésoporeux :	26
I.6.4. Synthèse des matériaux mésoporeux :	27
I.7. Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux :	30
I.8. Synthèses de la silice de type SBA15	30

Chapitre II

Synthèse et techniques de caractérisation des solides mésoporeux

II.1. Préparation des solides.....	32
II.1.2. Synthèse des supports mésoporeux SBA-15 et Al ₂ O ₃	33
II.1.3. Synthèse des supports mésoporeux modifiés par la méthode d'imprégnation à sec	35
II.2. Techniques de caractérisation physico-chimiques.....	36
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	37
II.2. 2. Adsorption-désorption d'azote	38
II.3. Spectroscopie UV	39
II.3.1 Courbe d'étalonnage	41
II.4. Procédures expérimentales utilisé pour l'absorption du BM:.....	42
II.5 pH de Point de Zero Charge (pHp _{zc}) :.....	42

II.6. Calcul des rendements de l'adsorption du BM E(%) :	43
II.7. Calcul de Q_e	43
Chapitre III	
Résultats et discussion	
III.1. Caractérisation physicochimique des catalyseurs.....	45
III.1. 1. Diffraction des rayons X (DRX).....	45
III.1.2. Etude des propriétés texturales par la technique d'adsorption-désorption d'azote	46
III.2. Adsorption du BM :	47
III.2.1. Adsorption du BM sur l'alumine Al_2O_3 et la silice SiO_2 industrielles :	47
III.2.2 Etude de l'adsorption du BM sur les solides mésoporeux :	51
III.3 Isothermes d'adsorption	57
III.4 Modélisation des isothermes d'adsorption :	58
III.4.1 Modèle de Langmuir :	58
III.4.2 Modèle de Freundlich :	59
Conclusion générale	56

Liste des abréviations

MCM : Mobil Composition of Matter.

CMC : Cristal Micelle Concentration.

CTAB : Cetyltriméthylammonium Bromide.

DRX : Diffraction des rayons X.

UIPAC : Union International de Chimie pure et Appliquée.

SBA : Santa Barbara Amorphous.

TEOS :Tétraméthylammonium hydroxyde.

CTM : Cooperative Templating Mechanism.

LCT : Liquid Crystal Templating.

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

BJH : Barrett-Joyner-Halenda.

HMS : Hexagonal Mesoporous Silica

BM :Bleu de Méthylène .

MLR :Regression lineaire multi paramètres.

A A : Alumine activée.

UV : Ultra-Violet.

EOX : Amines oxydes de polyéthylène.

P123 : Pluronic commercial.

(pHpzc) : pH de Point de Zero Charge

Liste des figures

FIGURE I. 1 : STRUCTURE CHIMIQUE DES COLORANTS NITROSES. [7]	4
FIGURE I. 2 : STRUCTURE CHIMIQUE DE COLORANTS TRIPHENYLMETHANES. [7]	4
FIGURE I. 3 : STRUCTURE CHIMIQUE DE COLORANT XANTHENE [7]	5
FIGURE I. 4 : STRUCTURE CHIMIQUE DE L'ANTHRAQUINONE. [11].....	6
FIGURE I. 5 : STRUCTURE D'UN COLORANT AZOÏQUE. [12].....	6
FIGURE I. 6 : STRUCTURE CHIMIQUE DE L'ACIDE C.I RED 27. [14].....	7
FIGURE I. 7 : STRUCTURE CHIMIQUE DE C.I. DIRECT BLUE1. [14].....	8
FIGURE I. 8 : STRUCTURE CHIMIQUE DE C.I REACTIVEBLUE. [14].....	9
FIGURE I. 9 : STRUCTURE CHIMIQUE DE C.I REACTIVEYELLOW . [14].....	9
FIGURE I. 10 : STRUCTURE CHIMIQUE DE C.I SULFURE YELLOW 4. [14].....	9
FIGURE I. 11 : STRUCTURE CHIMIQUE DU BLEU DE METHYLENE. [17]	10
FIGURE I. 12 : REPRESENTATION DES FORCES VANDER WALLS (PHYSISORPTION) [24].....	14
FIGURE I. 13 : PRINCIPALES INTERACTIONS ENTRE UN ATOME OU UNE MOLECULE ET UN SOLIDE A L'INTERFACE SOLIDE/LIQUIDE [27].....	15
FIGURE II. 1 : DIFFERENTES ETAPES DE PREPARATION DU SUPPORT SBA-15.....	34
FIGURE II. 2 : DIFFERENTES ETAPES DE PREPARATION DU SUPPORT AL ₂ O ₃	35
FIGURE II. 3 : DIFFERENTES ETAPES DE SYNTHESE PAR IMPREGNATION A SEC.....	36
FIGURE II. 4 : APPAREIL DRX UTILIE	37
FIGURE II. 5 : SCHEMA D'UN SPECTROPHOTOMETRE	40
FIGURE II. 6 : LES SPECTRPHOTOMETRE UTILISE.....	41
FIGURE II. 7 : COURBE D'ETALONNAGE DU BLEU DE METHYLENE	42
FIGURE II. 8 : SPECTRE D'ABSORBANCE DU BLEU DE METHYLENE.....	41
FIGURE II. 9 : DETERMINATION DES POINTS DE CHARGE NULLE POUR LES DEUX ADSORBANTS. 43	
FIGURE III. 1 : DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DES SOLIDES MESOPOREUX	45
FIGURE III. 2 : LES ISOTHERMES D'ADSORPTION-DESORPTION OBTENUES POUR LES SOLIDES: Ni/AL ₂ O ₃ , Ni/SBA15, SBA15 ET AL ₂ O ₃	47
FIGURE III. 3 : EFFET DE LA CONCENTRATION DE BM SUR LE TAUX D'ADSORPTION SUR SiO ₂ INDUSTRIELLE C=2.5 ,5,10 ET 15PPM ; PH=11 ;m=0.01G	48
FIGURE III. 4 : EFFET DU PH SUR LE TAUX D'EXTRACTION DU BM ; pH= 4, 7 ET 11 ; m=0.01G ; C=2.5PPM.....	49
FIGURE III. 5 : EFFET DE LA MASSE DE SiO ₂ SUR LE TAUX D'EXTRACTION DE BM	50

FIGURE III. 6 : ADSORPTION DU BM SUR L'ALUMINE INDUSTRIELLE γ - Al_2O_3 : C=2.5PPM ; M=0.03G ET PH=11	51
FIGURE III. 7 : ETUDE DE L'ADSORPTION DU BM SUR LA SILICE SBA-15 ET L'ALUMINE Al_2O_3 MESOPOREUSES : M=0.03G ; PH=11 ET C=2.5PPM	52
FIGURE III. 8 : ETUDE DE LA MODIFICATION DE LA SILICE SBA-15 ET L'ALUMINE Al_2O_3 MESOPOREUSES PAR UN AJOUT CATIONIQUE (LE NICKEL) SUR L'ADSORPTION DU BM: M=0.03G ; C=2.5PPM ; PH=11.	53
FIGURE III. 9 : ETUDE DE L'EFFET DU TEMPS DE VIEILLISSEMENT DE LA SILICE MESOPOREUSES SBA-15 SUR L'ADSORPTION DU BM : M=0.03G ; PH=11 ET C=2.5PPM ; TEMPS DE VIEILLISSEMENT=36H (SBA (36)) ET 48H (SBA 48)).....	54
FIGURE III. 10 : EFFET DU PH SUR Ni-SBA (36) : M=0.03G ; PH=4, 7 ET 11 ET C=2.5PPM	55
FIGURE III. 11 : EFFET DE LA MASSE POUR Ni-SBA (36) : M=0.01, 0.02, 0.03 0.04 G ; PH=11 ET C=2.5PPM.....	56
FIGURE III. 12 : EFFET DE LA TEMPERATURE POUR Ni-SBA (36) : M=0.03G ; PH=11 ET C=2.5PPM ET T=293,303,313 ET 323 K.....	56
FIGURE III. 13 : ISOTHEME D'ADSORPTION Ni-SBA15 (PH=11 ;M=0.03G ;C=2.5PPM ;v=50ML)	58
FIGURE III. 14 : MODELISATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX PAR LE MODELE DE LANGMUIR.....	59
FIGURE III. 15 : MODELISATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX PAR LE MODELE DE FREUNDLICH.	60

Liste des tableaux

TABLEAU I. 1 : PRINCIPAUX GROUPEMENTS CHROMOPHORES ET AUXOCHROMES, CLASSES PAR INTENSITE CROISSANTE.	3
TABLEAU I. 2 : CARACTERISTIQUES DU BLEU DE METHYLENE.....	11
TABLEAU I. 3 : CARACTERISTIQUE DES PRINCIPAUX ADSORBANTS INDUSTRIELS	21
TABLEAU I. 4 : LES PRINCIPAUX SILICATES MESOPOREUX ET LES SYMETRIES CORRESPONDANTES	27
Tableau II. 1 : Produits utilisés	32
TABLEAU II. 2 : POINT DE CHARGE ZERO DES DEUX ADSORBANTS.....	42
TABLEAU III. 1 : SURFACE SPECIFIQUE, VOLUME POREUX ET DIAMETRE DES PORES DES SOLIDES	46
TABLEAU III.2 : CONSTANTES ET COEFFICIENT DE CORRELATIONS DE L'ISOTHERME DE L'ANGMUIR.	58

Introduction générale

L'eau est un élément essentiel dans notre vie. Elle est utilisée pour des usages domestique, industriel ou agricole. Mais à travers ces utilisations l'eau est toujours polluée et présente un danger le plus redoutable pour l'humanité. [1]

L'industrie textile génère d'énormes quantités de rejets liquides très polluants qui se caractérisent par un niveau élevé de coloration. Au cours de ces dernières années des études réalisées sur les colorants textiles ont montré qu'ils sont parmi les éléments les plus toxiques, dont les effets de leur toxicité, et sont aussi généralement cancérigènes pour les êtres vivants.

Les rejets textiles font partie des eaux usées les plus mal traitées. La présence de matières colorantes dans ces rejets peut constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement préalable dans la biosphère. [1]

Un traitement sera donc indispensable pour éliminer ces matières néfastes à l'environnement.

De nombreuses méthodes ont été développées pour le traitement des eaux polluées. L'adsorption s'avère la technique la plus utilisée pour l'élimination de ces polluants, et parmi les adsorbants les plus utilisés on a le charbon actif, les argiles, les zéolithes...Ect [1]

Actuellement, une nouvelle famille de solides Méso-poreux ordonnées est largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées notamment l'adsorption et la catalyse. Dans le domaine de l'adsorption en milieu aqueux des matériaux méso poreux tel que : MCM-41, HMS, SBA-15, SBA-1 ont été fonctionnalisés par divers groupements pour l'adsorption des ions métalliques et d'autre polluants organiques. [2]

Les matériaux méso poreux sont généralement fonctionnalisés dans le but d'obtention d'une surface hydrophobe sans changer la structure du matériau, et pour améliorer l'activité et la stabilité dans un grand nombre de réaction et de processus catalytique de sorption. [2]

Cette étude porte sur l'étude de l'adsorption d'un colorant organique qui est le Bleu de méthylène sur de l'alumine et de la silice méso poreuses modifiés. Le présent travail est divisé en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui a rassemblé des généralités sur l'adsorption, les colorants, et les matériaux mésoporeux ainsi que leurs applications dans l'adsorption. Le deuxième chapitre concerne la synthèse et techniques de caractérisations des solides mésoporeux. Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus et leur discussion. Enfin on termine par une conclusion générale qui résume les résultats expérimentaux obtenus.

Chapitre I

Etude bibliographique

I- Les colorants

I.1-Définition :

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, -NO₂, et des groupements qui permettent leur fixation dénommés auxochromes qui sont essentiellement les groupements -NR₂, -OH, -SH, -SO₃H et -COOH et quelques-uns de leurs dérivés . [3 ,4]

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante. [5]

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

I.2- Classification des colorants :

La classification des colorants se fait selon leur classification chimique, leurs modalités d'utilisation, et leur structure chimique. Les colorants peuvent être classés en 17 groupes : nitrés, dérivés du triphénylméthane, xanthènes, dérivés de l'acridine, de la quinophtalone, azines, anthraquinonique, colorants azoïques. Dans la pratique, les colorants textiles sont plutôt classés selon les différentes classes d'application, avec des colorants dits dispersés, acides, basiques, directes, de cuve, réactifs, soufrés, métallifères, solvants et naphthols. [6]

I.2.1- Les colorants nitrés :

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). [7]

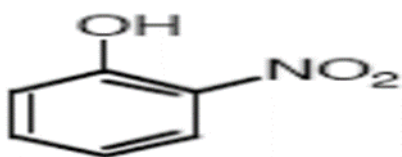


FIGURE I. 1 : STRUCTURE CHIMIQUE DES COLORANTS NITROSES. [7]

I.2.2. Les colorants triphénylméthanés :

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. [7]

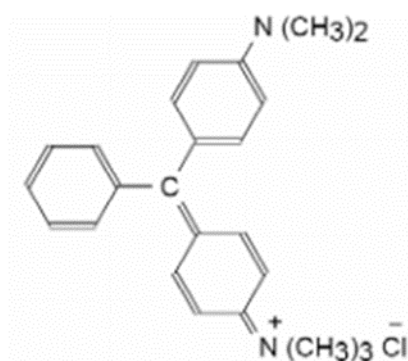


FIGURE I. 2 : STRUCTURE CHIMIQUE DE COLORANTS TRIPHENYLMETHANES. [7]

I.2.3-Colorants xanthéne :

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime où des traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. [7]

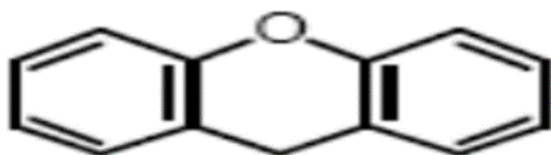


Figure I. 3 : Structure chimique de colorant xanthéne [7]

I.2.4-Dérivés de l'acridine :

Les dérivés de l'acridine, comme l'acriflavine, peuvent être considérés comme une famille proche de la classe de diphenylméthane dans lequel les deux noyaux benzéniques sont liés par l'azote pour former un noyau pyridine. La famille de l'acridine est utilisée comme désinfectant buccaux. [8]

I.2.5 -Colorants quinophtalones :

Les quinophtalones ont une grande importance en synthèse organique le chromogène caractéristique de cette classe de colorants est la molécule de la quinophtalone. De nombreuses études ont montré l'importance de cette classe dans la production des produits pharmaceutiques et colorants. [9]

I.2.6-Colorants azines :

Ce sont des composés résultant de l'action des cétones ou des aldéhydes sur l'hydrazine. Ils peuvent être soit en chaîne linéaire de formule générale $R_2C=N-N=CR_2$, soit cycliques dont la plus simple est la phénazine. [10]

I.2.7-Le colorant anthraquinonique :

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

ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. [11]

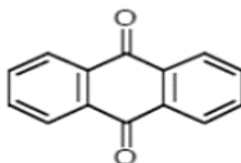


Figure I. 4 : Structure chimique de L'antraquinone. [11]

I.2.8-Colorants azoïques :

Les colorants azoïques constituent un groupe de colorants dont la structure moléculaire comporte le groupement azoïques (-N=N-). Ce groupe se subdivise en composés monoazoïques, diazoïques, triazoïques et autres, suivant le nombre de groupements azoïques contenus dans la molécule.

Ils sont utilisés pour colorer les fibres naturelles et synthétiques, de la nourriture, des bonbons, des cosmétiques et des boissons. [12]

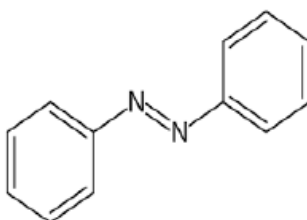


Figure I. 5 : Structure d'un colorant azoïque. [12]

I.2.9-Colorants dispersés :

Les colorants dispersés sont seulement en partie soluble dans l'eau et sont utilisés pour colorer des fibres synthétiques comme les polyesters, les acryliques et acétates et parfois les nylons. Ils ne sont jamais utilisés sur des fibres naturelles et constituent les principaux sensibilisants de contact répertoriés. [13]

I.2.10-Colorants acides :

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore

(responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Ces dérivés sont utilisés pour colorer la soie, la laine et d'autres fibres animales ainsi que certains nylons. Ce sont des dérivés mono-di ou triazoïques et des dérivés du triphénylméthane. [14]

Exemple :

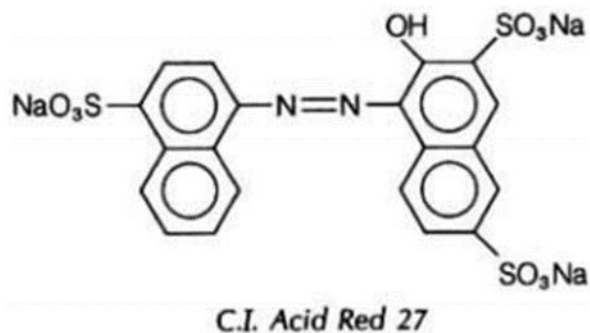


Figure I. 6 : Structure chimique de l'acide C.I Red 27. [14]

I.2.11-Colorants basiques :

Ce sont des sels d'amines organiques, ayant une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des couleurs très vives et très résistantes. [7]

I.2.12-Les colorants directs :

Le premier colorant de cette série fut le Rouge Congo qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs (également appelés substantifs) sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution. [14]

Exemple :

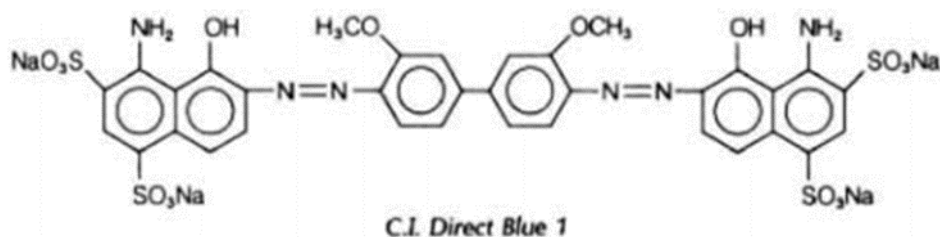


Figure I. 7 : Structure chimique de C.I. Direct Blue1. [14]

I.2.13-Les colorants de cuve :

Ces colorants, insolubles dans l'eau, sont appliqués sous forme réduite soluble et sont ensuite réoxydés en leur forme originelle insoluble, une fois absorbés par la fibre, Ils ont une grande résistance à l'humidité et sont utilisés pour teindre le coton, le lin, la laine et les fibres de rayonne. Ils comprennent principalement le Vat Blue 6 et le Vat Green 1. [15]

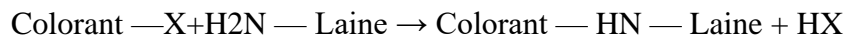
I.2.14-Colorants réactifs :

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par réaction :

- Soit avec les groupes hydroxy de la cellulose :



- Soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide :



Différents types de fonctions chimiques réactives sont utilisés. [14].

Exemple :

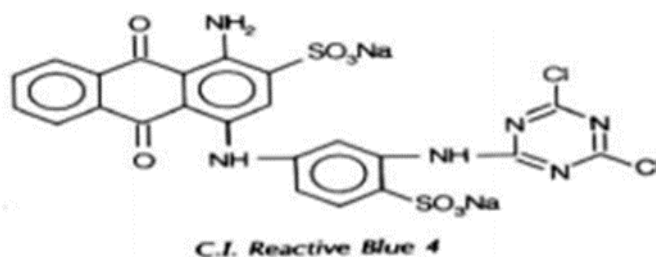


Figure I. 8 : Structure chimique de C.I reactiveblue. [14]

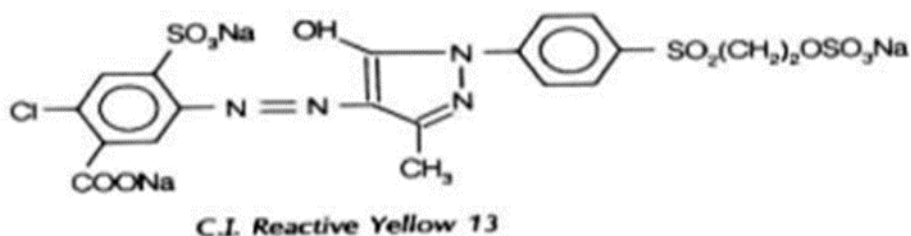


Figure I. 9 : Structure chimique de C.I reactiveyellow . [14]

I.2.15-Colorants au soufre :

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures. [14]

Exemple :

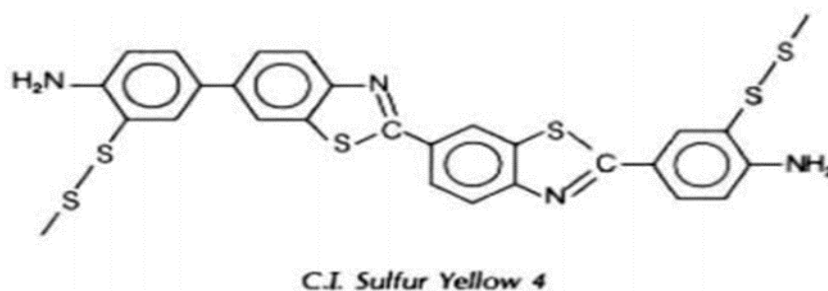


Figure I. 10 : Structure chimique de C.I sulfure yellow 4. [14]

Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est réoxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne. [14]

I.2.16-Les colorants métallifères :

Les colorants métallifères contiennent un atome métallique (Cr, N, Co). Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, les polyamides en nuances très solides. [15]

I.2.17-Les colorants naphthols :

Les colorants à la glace, que l'on désigne le plus souvent du terme de naphthols AS. Ils peuvent être définis comme colorants insolubles, obtenus par copulation d'une base aromatique diazotée avec une substance imprégnée dans la fibre. [16]

I.3- Bleu de Méthylène :

I.3.1-Définition :

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium chlorure. Il est soluble dans l'eau et légèrement dans l'alcool. [17]



Figure I. 11 : Structure chimique du Bleu de méthylène. [17]

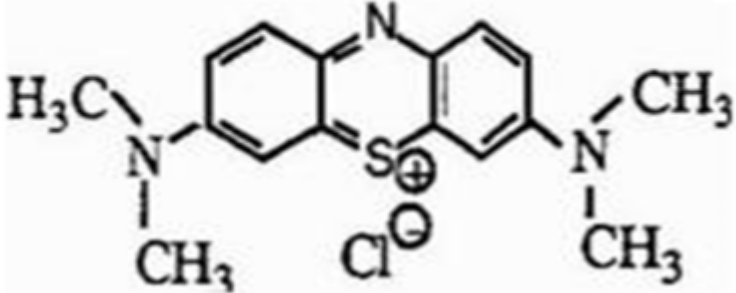
I.3.2-Nature du colorants BM :

Le bleu de méthylène (BM), ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, dont la base est une base ammonium, est obtenu par l'action de l'oxyde d'argent ; cette base a été appelée

bleu Borrel par LAVERAN. C'est un colorant basique progressif. Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone.

Dans ce groupe, on va trouver : la thionone (ou violet de Lauth), le bleu de toluidine, le BM nouveau (qui est dérivé de l'éthyltoluidine, et non de la diméthylaniline comme son homonyme; ils sont très voisins dans leur action), le violet de méthylène, l'azure de méthylène et le vert de méthylène (bleu de méthylène nitré) . [18]

Tableau I. 2 : Caractéristiques du bleu de méthylène [19]

Propriétés	
Formule brut	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Structure chimique	
Nom commercial	Bleu de méthylène ou chlorure de <u>Tétraméthylthionine</u> .
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (<u>diméthylamino</u>) <u>phénazathionium</u> .
Masse molaire (g/mol)	319.85
λ max (nm)	664
Famille	Colorant cationique.
Solubilité	40 g/l
Pointe de fusion (°C)	180

• **Identification des dangers**

• Nocif en cas d'ingestion.

• **Inhalation :**

• Transporter la personne à l'air libre

• Contact avec la peau :

- Laver à grande eau. Retirer les vêtements contaminés

- **Yeux :**

- Laver à grande eau en gardant les paupières soulevées.

- **Risques particuliers :**

Combustible. Conserver éloigner de sources d'ignition. En cas d'incendie, il peut se former des vapeurs toxiques de SO_x, NO_x, HCl, Cl₂

I.3.3-Applications

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

Quelques usages de BM :

En biologie et en médecine, le bleu de méthylène peut servir à colorer des bactéries pour les visualiser au microscope. Il est également un antiseptique et un antioxydant. Dans le cas d'intoxications par des nitrates,

nitrites, chlorates, une injection de bleu de méthylène peut réduire la méthémoglobine en hémoglobine : c'est un antidote. Le bleu de méthylène est un inhibiteur de la guanylate cyclase. Le bleu de méthylène est aussi utilisé dans la désinfection des plantes et des objets tels que l'épuisette et le décor.

Le BM chimiquement pur est peu utilisé en microscopie, sinon pour les colorations vitales où il fournit d'excellents résultats sur des tissus nerveux, sur des cellules vivantes isolées ou sur des organismes entiers. [18]. Il sert également d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore. Il permet aussi de calculer le taux de dureté de l'eau.

Le BM est également utilisé dans l'industrie pour la coloration du coton, bois, soie et papier.

Le choix de ce colorant vient du fait qu'il est à la fois de nature organique, cationique, basique et de taille moyenne. [20]

I.3.4. Toxicité du bleu de méthylène

L'exposition aiguë au bleu de méthylène BM causera également :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [17].

L'utilisation du BM comme médicament, peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée.

I.3.5. Traitement des colorants organiques

L'eau peut être rendue impropre pour certaines utilisations (eau potable, eau agricole, eau industrielle). Les substances polluantes dissoutes dans l'eau peuvent être peu sensibles et comporter un risque pour la santé. Fort heureusement les analyses de contrôle sur les exploitations d'eau potable sont, le plus souvent, suffisamment nombreuses et fréquentes pour que ce risque soit diminué. Les procédés de décontamination des nappes polluées font appel à des voies physiques, biologiques et chimiques :

a. Voies biologiques

Ces voies utilisent l'action des microorganismes du sol pour la décomposition des polluants organiques dans l'eau. Dans ce cas on trouve deux types de traitement ; aérobie qui nécessite la présence d'oxygène et anaérobie qui s'effectue à l'absence d'oxygène.

b. Voies chimiques

Les voies chimiques font appel aux réactions d'oxydation pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques à de forte concentration.

c. Voies physiques :

Les voies physiques comprennent le pompage de l'eau, l'écumage du polluant surnageant, la ventilation par bullage dans la nappe, la filtration par membrane, et l'adsorption. Cette dernière est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'absorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite une régénération [1].

I.4.L'adsorption :

I.4.1-Définition :

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité. Elle définit la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer à leurs surfaces dissoutes dans l'eau (gaz, ion métallique, molécules organiques, constituants indésirables ou toxiques...). [21]

I.4.2. Types d'adsorption :

Toute molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités, physique ou chimique. [22].

I.4.2.1. Adsorption physique :

L'adsorption physique ou la physisorption est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocories par mole [22] . L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol. [23]

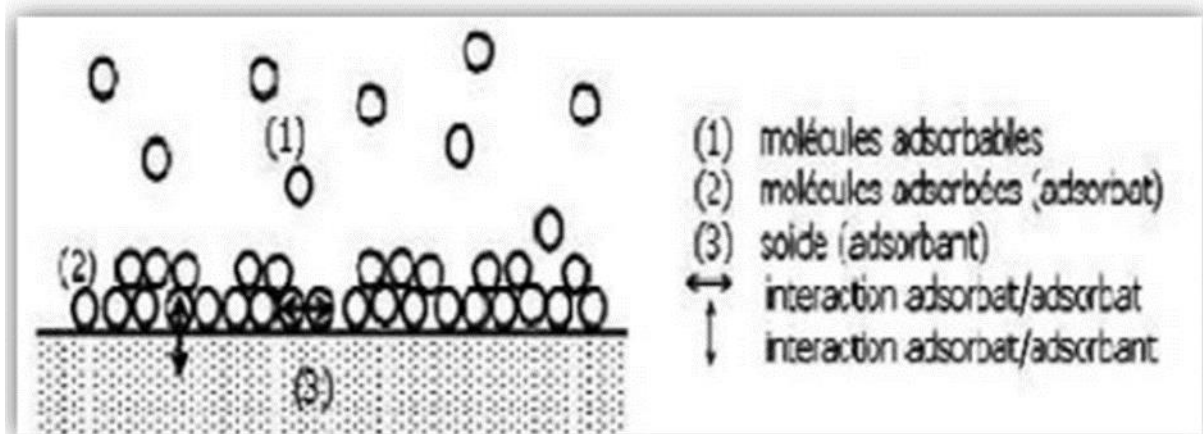


Figure I. 12 : Représentation des forces de Vander walls (physisorption) [24].

I.4.2.2. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique ou La chimisorption résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à l'adsorbant. Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques fortes de type covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant [25] ou 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 [26]. La chimisorption est généralement irréversible, produisant parfois une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. [25]

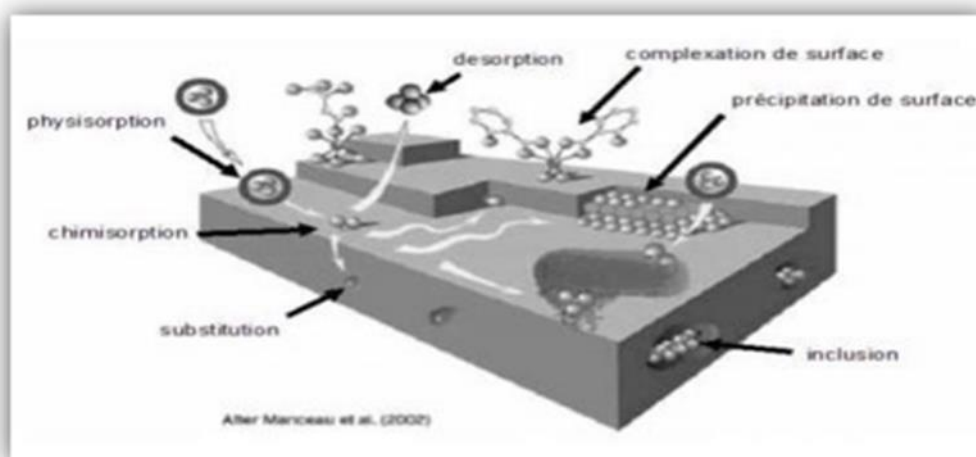


Figure I. 13 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [27].

I.4.3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.14 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

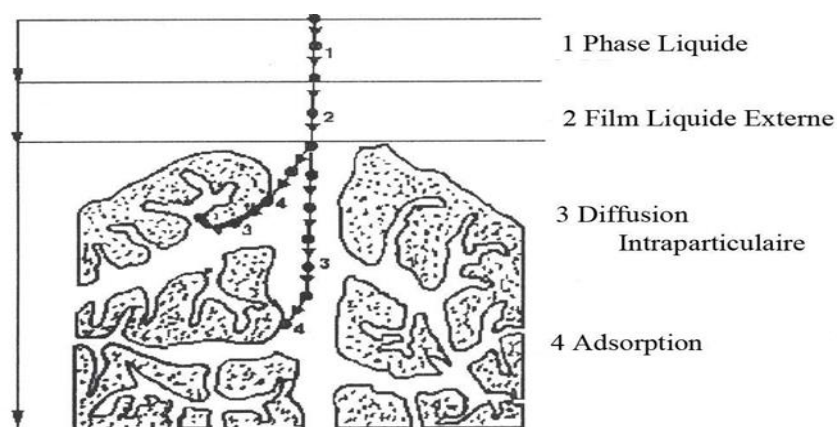


Figure I. 14 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [28].

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

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. [28]

I.4.4 Les facteurs influençant l'adsorption :

Au cours de l'adsorption, la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : [29]

1- Pour l'adsorbant :

- La texture (surface spécifique et distribution des pores) qui dépend de la nature des matériaux utilisés pour la préparation de l'adsorbant et du mode d'activation.
- La nature des groupements fonctionnels de surface.

2- Pour l'adsorbat :

- Sa taille moléculaire.
- Sa polarité.
- Sa solubilité.

3- Pour les conditions opératoires :

- pH de la solution
- La concentration en adsorbat et en adsorbant.
- Forces ioniques.
- Température de la solution.
- Temps de contact adsorbat
- Vitesse d'agitation. [29]

I.4.5. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour la caractérisation de la surface et la porosité des adsorbants. D'une façon générale, tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Un léger changement dans le tracé de ces isothermes est indicateur de propriétés bien particulières. Il existe différentes 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. [30]

I.4.5.1 Classification d'isothermes d'adsorption :

Plusieurs auteurs dont Giles a proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Figure I.1) [22] :

La forme H, dite de « haute affinité ».

La forme L, dite de « Langmuir ».

La forme C, dite de « partition constante ».

La forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

- La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.
- La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand il tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.
- La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.
- La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant.

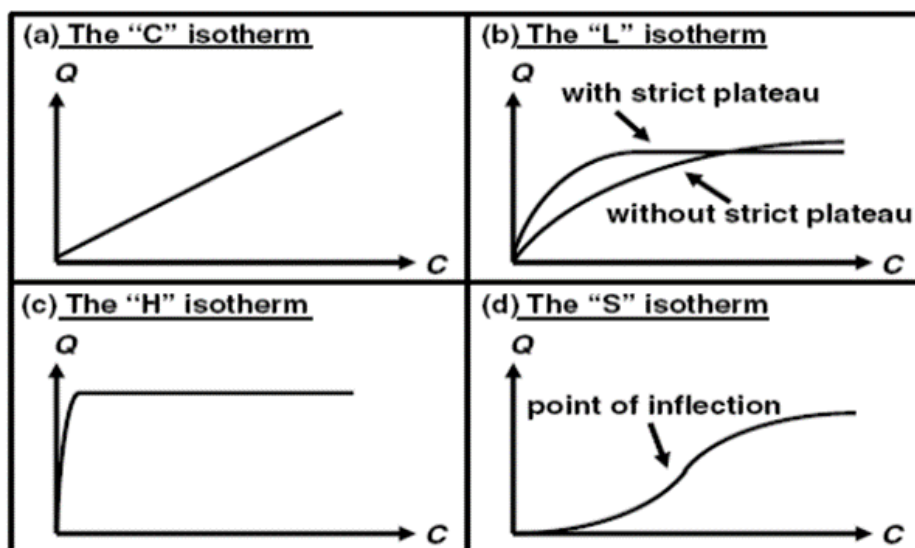


Figure I. 15 : Types d'isothermes d'adsorption. [22]

I.4.5.2. Modélisations des isothermes d'adsorption :

De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature. La plupart de ces modèles sont présentés ci-après. On distingue :

- Les modèles à deux paramètres [(Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich et Temkin, Elovich)].
- Les modèles à trois paramètres [(Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, Tóth, Sips, Redlich-Peterson, Fritz-Schluender, Radke-Prausnitz, Koble-Corridan, Jossens, Kislev, Hill-de Boer, Fowler Guggenheim)]. [22]
- Les modèles à quatre paramètres ou plus : Weber-van Vliet, Fritz-Schluender, Baudu [25]
- Les modèles numériques de type régression linéaire multi-paramètres (MLR) ou non linéaire ; [22]
- Les réseaux de neurones artificiels (ANN) ex. : (Brasquet et Le Cloirec, 2000) ; Les modèles les plus fréquemment utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption solide-liquide, sont ceux de Langmuir, Freundlich et Dubinin- Radushkevich. [25]

I.4.5.2.1 Modèle de Langmuir :

Le modèle le plus connu est celui dû à Langmuir (Langmuir, 1918), qui sert en général de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse. Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante. L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante (I.1) [22] :

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{I.1})$$

Des développements de cette équation conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature (Hamadaoui et Naffrechoux, 2007), deux d'entre elles sont très couramment utilisées (I.2) (I.3):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{k_L C_e q_m} \quad (\text{I.2})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \quad (\text{I.3})$$

Ou q_e (la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre) et q_m (la capacité maximale d'adsorption) sont exprimées en mg/g. et C_e (la concentration du soluté à l'équilibre en (mg/L)), le constant k_L est exprimé en L/mg.

Notons que certains auteurs définissent le rapport R_L (équation (I.4)) comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable que R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$) [25]

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (\text{I.4})$$

I.4.5.2.2. Modèle de Freundlich :

Le modèle simple et empirique de Freundlich est aussi très souvent utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées. [22]

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (\text{I.5})$$

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

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_f + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e + n_R \quad (\text{I.6})$$

I.5. Les adsorbants les plus utilisés :

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

Tableau I. 3 : caractéristique des principaux aux adsorbants industriels [31]

Adsorbants	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille 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.5.1. Charbons actifs :

Ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 400 et 2000 m^2/g . Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus.

I.5.2. Les gels de silices :

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être entre 600 à 800 m^2/g . [31]

I.5.3. Les zéolites :

Elles sont constituées d'un squelette cristallin alumino-silicaté et se présentent sous la forme de poudre, granulés ou extrudés. On les appelle également tamis moléculaires du fait de leur porosité à dispersion nulle et dont le diamètre est de l'ordre de dimensions des molécules.

Les zéolites possèdent d'excellentes propriétés de complexation des composés soufrés et des molécules de colorants. Comme pour les gaz et l'eau, les zéolites sont capables d'adsorber des molécules organiques ou minérales en solution aqueuse ou non. Cette adsorption est spécifique à chaque zéolithe. Cette propriété permet d'appliquer les zéolites dans le traitement d'effluents chargés en pesticides, en organo-chlorés, ou encore en hydrocarbures. [31] .

I.5.4. Les résines organiques commerciales :

Les résines sont des matériaux, capable d'interagir aussi bien avec les métaux, les colorants qu'avec les molécules polycycliques aromatiques, avec une grande efficacité et d'excellentes sélectivités. [31].

I.5.5. Les alumines activées :

L'alumine activée (AA) est un oxyde d'aluminium poreux de surface spécifique très élevée 200 à 400 m²/g. Elle est obtenue par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ qui conduit à un produit de composition approximative Al₂O₃, 1/2H₂O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Elles sont utilisées pour des dessiccations [31] liquides ou gazeuses, notamment dans l'industrie pétrochimique [32]. Elles permettent d'éliminer l'arsenic et le fluorure de l'eau.

Les avantages de l'alumine activée sont :

- Son faible coût
- Sa résistance chimique et physique
- Sa régénéralité
- Sa grande capacité de rétention de l'eau

I.6. Les matériaux méso poreux dans l'adsorption :

I.6.1. Les matériaux poreux :

Les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leur charpente. Les pores peuvent être des pores ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou des pores fermés isolés de l'extérieur. La porosité fournit aux matériaux une plus faible densité et des propriétés plus élevées de surface comparée aux matériaux denses. Les matériaux poreux sont classés selon le diamètre moyen des pores :

- microporeux (< 2nm),
- mésoporeux (2nm-50nm)

- macroporeux (> 50 nm).

Les métaux poreux, les céramiques et les verres sont particulièrement importants pour des applications industrielles en chimie, biotechnologie et électronique. Pour la plupart des applications industrielles des matériaux poreux, les pores ouverts jouent un rôle très important particulièrement les pores pénétrants qui sont perméables au fluide. Ils sont désirés dans diverses applications telles que la séparation, la catalyse et les bioréacteurs. Des matériaux poreux fermés sont employés principalement pour l'isolation thermique et les composants structuraux de faible densité.

Les membres bien connus de la classe microporeuse sont les tamis moléculaires zéolitiques [Flanigen 1980] qui contiennent des pores de géométrie bien définie avec des diamètres de 4 à 7 Å dispersés dans le réseau. Leurs surfaces poreuses élevées et l'uniformité des pores des zéolithes les ont rendus idéales pour beaucoup d'applications comprenant la catalyse et la séparation sélective. Cependant, le faible diamètre des pores des zéolithes limite leur utilisation dans les applications impliquant de grosses molécules telles que les polymères et les protéines.

Les gels de silice et d'alumine sont des exemples de matériaux mésoporeux d'apparence amorphe dont les pores existent comme réseau désordonné dans le solide. Ces matériaux ont des pores plus grands que les zéolithes, fournissant de meilleurs appuis pour accueillir les espèces de grande taille. Cependant, la largeur de distribution de taille de pore et l'irrégularité de leurs formes réduisent considérablement leur application dans les processus où la sélectivité est importante. D'où l'intérêt croissant à développer des matériaux poreux qui combinent une taille de pore élevée et des propriétés uniformes de pore. De tels matériaux seraient efficaces dans le traitement sélectif de grosses molécules.

Des efforts considérables ont été concentrés sur l'augmentation de la taille des pores des matériaux microporeux zéolitique. Le succès a été réalisé en créant une nouvelle génération de tamis moléculaires de plus grand zéotype de pore basé sur des structures de phosphate d'aluminium et de gallium tels que AlPO_4 qui contient 14 anneaux. Toutefois, ces matériaux présentent de faibles stabilité et acidité qui limitent leur utilisation dans les applications catalytiques. [2]

I.6.2. Les matériaux mésoporeux :

En 1992 les chercheurs de Mobil Corporation ont rapporté la synthèse directe d'une nouvelle famille de matériaux silicatés mésoporeux (M41S) basée sur la méthode du cristal liquide structurant (LCT : liquid cristal templating) [2]. Le plus connu de cette famille de matériaux c'est la (MCM-41). L'approche LCT a orienté la synthèse des aluminosilicates et des matériaux d'oxyde de métal avec des pores bien définis allant jusqu'à 33 nm dépassant largement les tailles des pores des zéolites (< 1.5 nm). La surface extrêmement élevée (> 1000 m²/g) et l'uniformité des tailles de pore sont parmi les propriétés importantes de ces matériaux.

L'approche LCT pour la synthèse des matériaux de type M41S utilise l'agrégation de molécules d'agent tensioactif comme structurant. Ces molécules d'agent tensioactif sont constituées de deux parties différentes : une tête polaire et une chaîne non polaire. Les affinités des deux parties rendent les molécules d'agent tensioactif amphiphiles, à savoir capable d'agir l'un sur l'autre avec des parties polaires et non polaires. Ces tensioactifs forment des micelles dans l'eau autour desquelles les espèces inorganiques se polymérisent pour former le réseau plein continu encapsulant les micelles. Le squelette inorganique est localement amorphe et la porosité est créée par le déplacement des micelles organiques d'agent tensioactif par extraction ou calcination.

Plusieurs structures à porosité contrôlée correspondant aux phases liquides cristallines de divers agents tensioactifs ont été synthétisées. La structure la plus commune est celle de symétrie hexagonale bidimensionnel (de groupe d'espace P6mm) se composant de rangées hexagonales fermées entourant les micelles cylindriques d'agents tensioactifs. Des phases lamellaires ont également été obtenues. Celles-ci ne sont généralement pas stables après l'enlèvement de l'agent tensioactif. Diverses phases cubiques ont été également rapportées. La phase cubique bicontinue de symétrie (I a 3d) est obtenue par synthèse en milieu alcalin. Une autre phase cubique est la Pm3n composée de micelles sphériques dans un arrangement cubique.

Les principaux matériaux rapportés dans le travail des chercheurs de Mobil sont désignés sous le nom de MCM-41 (phase hexagonale de P 6mm 2D), de MCM-48 (phase cubique Ia3d) et de MCM-50 (phase lamellaire) comme illustré sur le schéma 1.16. La structure uniforme des pores et la surface élevée de ces mésophases les identifient en tant que solides poreux exceptionnels. MCM-41 a attiré une attention considérable axée sur

l'opportunité de son application industrielle potentielle ainsi que sur les conditions de synthèses (type de précurseur, rapports molaires, température, pH, etc.). Plusieurs groupes ont rapporté des méthodes alternatives de synthèse basées sur le mécanisme de LCT pour la préparation des matériaux mésoporeux avec des symétries semblables à celle de MCM et des propriétés de parois améliorées. [2]



Figure I.16 : Principaux membres des silicates mésoporeux de la famille M41S et symétries correspondantes [2]

Plusieurs systèmes d'agent tensioactif ont été employés pour changer la taille des pores et les propriétés des produits mésoporeux. La dimension des pores est liée à la longueur de la chaîne hydrophobe de l'agent tensioactif. Les agents tensioactifs utilisés dans la préparation des matériaux mesoporeux peuvent être anioniques (dodecylsulphate de sodium) cationiques (halogénures d'ammonium d'alkyltrimethyl) ou neutres (par exemple, amines, oxydes de polyéthylène (EOx), alkyl (oxyde de polyéthylène). Des copolymères hydrosolubles de tribloc ont été également employés pour créer des matériaux avec des tailles beaucoup plus grandes de pore (5-30 nm selon le polymère) comparées aux micelles conventionnelles de plus petites molécules d'agent tensio-actif (< 10 nm) .[2]

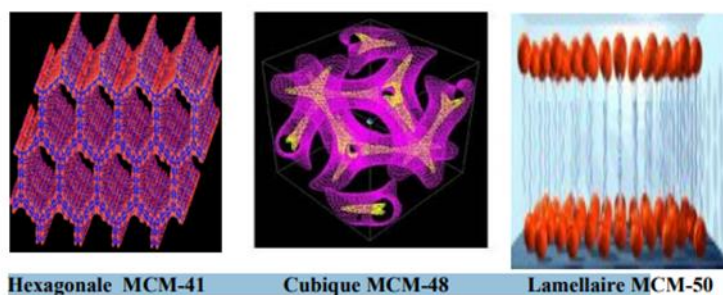


Figure I.17 : Schéma des trois structures. [33]

1.6.3 Les principaux matériaux mésoporeux :

Les matériaux de type M41S ont été à l'origine, préparés dans des conditions basiques. Mais ces synthèses ont été étendues ultérieurement aux conditions acides menant à des matériaux mésoporeux de diverses symétries et de propriétés de paroi différentes, tels que la famille de matériaux de type SBA de symétries hexagonales et cubiques variables. Des conditions neutres ont été utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux en utilisant les amines primaires non ioniques pour la synthèse, exemple du MSU matériau hexagonal désordonné et du HMS. [33]

Les principaux silicates mésoporeux et les symétries correspondantes sont récapitulés dans le tableau I.4.[33]

Tableau I. 4 : Les principaux silicates mésoporeux et les symétries correspondantes [33]

Code	Dimensionnalité, ordre et groupe spatial	Type de surfactant	Milieu	Diamètre des pores (nm)	Réf
MCM-41	2D hexagonal ($P6mm$)	Cationique	Basique	3,70	[15]
MCM-48	cubique ($Ia3d$)	Cationique	Basique	3,49	[15]
FSM-16	2D hexagonal ($P6mm$)	Cationique	Basique	2,80	[24]
MSU	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	3,10-5,80	[21]
MSU-G	Lamellaire	Cationique	Neutre	3,20	[22]
SBA-1	cubique ($Pm3n$)	Cat/anionique	Acide	2,00	[17]
SBA-2	3D hexagonal ($P63/mmc$)	Gemini	Acide	2,22	[18]
SBA-3	2D hexagonal ($P6mm$)	Cat/anionique	Acide	2,77	[17]
SBA-11	cubic ($Pm3m$)	Copolymère	Acide	2,50	[19]
SBA-15	2D hexagonal ($P6mm$)	Copolymère	Acide	7,80	[25]
SBA-16	cubic ($Im3m$)	Copolymère	Acide	5,40	[19]
KIT-1	hexagonal (désordonné)	Neutre	Basique	3,52	[26]
HMS	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	2,80	[23]
HMM	3D hexagonal ($P63/mmc$)	Cationique	Basique	2,70	[20]

1.6.4. Synthèse des matériaux mésoporeux :

- D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés. [34] Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau.
- Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS ...).
- Un solvant (eau, éthanol...).
- Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

La formation du matériau mésoporeux peut être expliquée de la manière suivante : Les molécules tensioactives comprennent une tête chargée positivement, négativement ou neutre, très hydrophile, et une longue chaîne hydrophobe. Lorsque les solutions contenant les

molécules tensioactives et la source de silice sont mélangées, trois types d'interaction peuvent avoir lieu :

- organique-inorganique.
- organique-organique.
- inorganique-inorganique.

Afin de minimiser l'énergie libre du système, on observe :

- a) la formation d'une interface organique-inorganique (échange d'ions),
- b) l'organisation des micelles organiques entre eux de façon à former une structure cubique, hexagonale ou lamellaire, ... etc.
- c) la condensation de la phase inorganique.

Cependant, pour répondre à certaines applications (adsorption par exemple), ces matériaux doivent être modifiés (fonctionnalisés) en surface afin de contenir des sites spécifiques d'adsorption. Il existe plusieurs types de fonctionnalisation. [33]

1.6.4.1 Paramètres influençant la synthèse des matériaux mésoporeux :

- * Influence de la température et le temps de cristallisation.
- * Influence du surfactant/silice (sur/SiO₂).
- * Paramètre d'empilement(g).
- * Effet du pH du milieu [33]

1.6.4.2 Les tensioactifs :

Un tensioactif est une molécule qui contient une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Suivant la nature de la tête polaire, il existe quatre familles de tensioactifs [33] :

- Les tensioactifs anioniques, avec une tête polaire chargée négativement et un contre-ion de charge positive.
- Les tensioactifs cationiques, avec une tête polaire chargée positivement et un contre-ion de charge négative, ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire

- Le CTAB (hexadecylamoniumbromide) molécule utilisée par les chercheurs de la firme Mobil pour la synthèse des matériaux mésoporeux de type M41S

Les tensioactifs non-ioniques, avec une tête polaire ne portant pas de charge, sans contre-ion associé. [34]

- Les tensioactifs zwitterioniques, avec une tête polaire portant deux charges compensées entre elles, sans contre-ion associé. [34]

En raison de ce caractère amphiphile, les tensioactifs peuvent s'arranger en réseaux de «supermolécules». Dans l'eau, les groupes de la tête hydrophile forment la surface extérieure et les queues hydrophobes pointent vers le centre. Par ailleurs, l'étendue de la micellisation, les formes des micelles et leur agrégation en cristaux liquides dépendent de la concentration en tensioactif. Un diagramme de phase schématisé pour un tensioactif cationique dans l'eau est présenté à la figure I.18. [34]

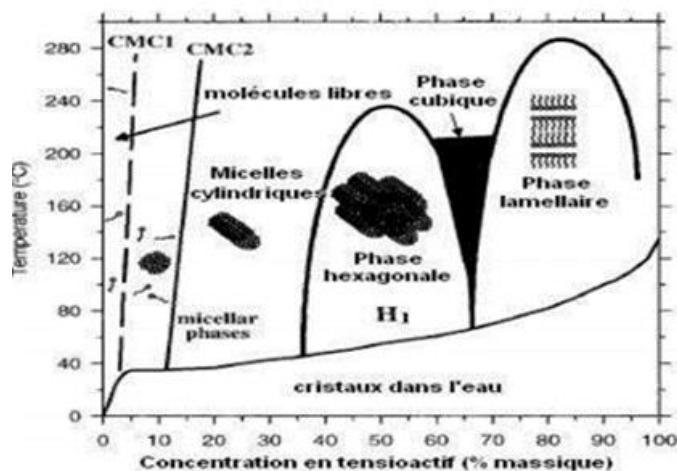


Figure I.18 : Diagramme de phase du CTAB dans l'eau [34]

A faible concentration, le tensioactif est présent sous forme de molécules libres dissoutes dans la solution. Lorsque la concentration en tensioactif est légèrement plus importante et atteint la « concentration micellaire critique » (cmc), les molécules individuelles de tensioactif forment de petits agrégats sphériques (micelles). A des concentrations supérieures, lorsque la teneur en solvant présent entre les micelles diminue, ces micelles sphériques peuvent coalescer pour former des micelles cylindriques allongées. Si on augmente encore la concentration en tensioactif, on passe par une phase cubique, avant d'obtenir une phase lamellaire. Pour des concentrations vraiment très élevées. Dans certains systèmes, il est

possible d'obtenir des « phases inverses », dans lesquelles l'eau est alors emprisonnée à l'intérieur des micelles, et les têtes hydrophiles pointent vers le centre tandis que les queues hydrophobes sont déployées à l'extérieur

1.7. Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux :

Les matériaux mésoporeux peuvent être préparés à partir de Systèmes Moléculaires Organisés selon deux voies : le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Cooperative Templating Mechanism) et le mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating). Ces deux méthodes sont basées sur le procédé sol-gel.[33].

I.8. Synthèses de la silice de type SBA15

Les silices SBA-15 sont préparées en utilisant un polymère à base de glycols (tensioactif non ionique), plus particulièrement les co-polymères à trois blocs constitués d'un assemblage d'unités de polyéthylène glycol – polypropylène glycol – polyéthylène glycol tels que les Pluronic® commerciaux (P123). Le mécanisme de formation est donc comme précédemment présenté de type $(SOH^+)(X^-)$. Ces solides présentent un arrangement des pores hexagonal ordonné et qui possèdent des murs inorganiques, ou parois, épais (entre 3 et 7 nm). La taille de pore est ajustable, de 4 à 15 nm environ (Figure I.19). Une telle épaisseur de mur favorise une grande stabilité thermique et hydrothermale, mais entraîne des surfaces spécifiques inférieures à celles obtenues sur des solides de type HMS ou MCM-41. La taille des pores dépend des conditions de synthèse. Elle est facilement contrôlée par la durée et la température de vieillissement du gel synthétisé [34, 35] .

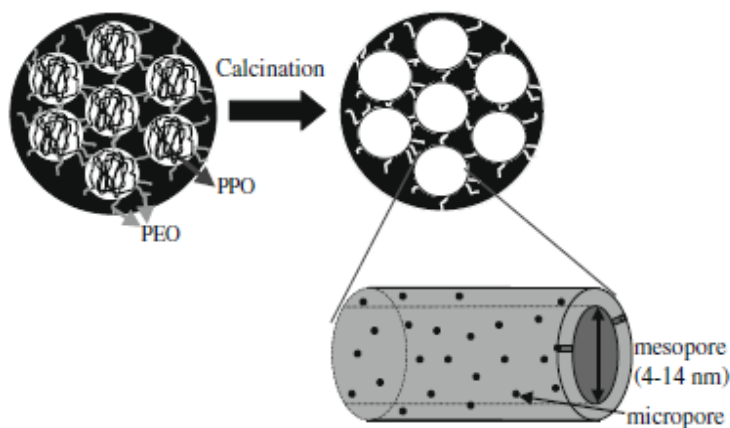


Figure I. 19 : Schéma représentatif de SBA-15 avant et après calcination [36].

Chapitre II

Synthèse et techniques de caractérisation des solides mésoporeux

Ce chapitre est dédié, dans une première partie, aux méthodes de préparation utilisées pour la synthèse de nos solides et leur application en adsorption, dans une seconde partie, aux différentes techniques de caractérisations physico-chimiques, texturales et structurales.

Les données techniques des produits chimiques utilisés pour la synthèse de nos solides sont consignées au Tableau II.1.

Tableau II. 1 : Produits utilisés

Produit	Formule	Fournisseur	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)
Nitrate de Nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel- Haen	97	182.703
d'isopropoxide d'aluminium	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$	Merck	99,8	204.25
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	Riedel-Haën	99,5	46.07
Acide chloridrique	HCl	Biochem Chemopharma	32	36.46
Acide nitrique	HNO_3	Prolabo	67	63.01
γ -Alumine	Al_2O_3	Merck	/	101.96
SPHD540 Poulenc Rhône silice	SiO_2	Merck	/	60.08
TEOS : Tetra Ethyl Ortho Silicate	$\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$	Merck	99,8	208.33
P123 : Pluronic commercial	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$	Biochem	99	5800
BM : Bleu de méthylène .	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$	Biochem	82	319.85

II.1. Préparation des solides

Nous avons synthétisé deux séries de solides mésoporeux à base de silice (SBA-15) et d'alumine (Al_2O_3) modifié par un ajout cationique (le nickel). Cette synthèse a été effectuée dans le but d'étudier l'effet de l'ajout de Ni sur les propriétés physicochimiques ainsi que sur le taux d'adsorption des solides mésoporeux.

Les deux supports mésoporeux, la silice (SBA-15) et l'alumine synthétisée (Al_2O_3) ont été préparées après avoir optimisé le sel précurseur et le surfactant adéquat pour la synthèse d'un

adsorbant possédant de bonnes propriétés physicochimiques notamment une fine taille de particules et une porosité contrôlée. Les supports mésoporeux : la silice (SBA-15) et l'alumine (Al_2O_3) sont ensuite modifiés par un ajout cationique le Nickel (Ni).

Cette synthèse a pour but l'étude de l'effet de la structure mésoporeuse du support SBA-15 et Al_2O_3 et l'ajout du nickel Ni sur les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant. Les deux supports ont été synthétisés selon le protocole décrit par Roggenbuckel al[37] et la procédure proposée par Yuan et al [38] respectivement. Nous avons fixé le pourcentage en masse de Nickel à 10 % pour les supports modifiés par le Ni.

II.1.2. Synthèse des supports mésoporeux SBA-15 et Al_2O_3

II.1.2.1. Synthèses de la silice de type SBA-15

Les supports SBA-15 utilisés dans ce travail ont été préparés à partir du protocole décrit par Roggenbuckel al [37]. Une masse de P123 (poly (oxyde d'éthylène) poly (oxyde de propylène) poly (oxyde d'éthyle)) est mise en solution dans de l'eau distillée et du HCl (32%). La solution est agitée à 35°C pour permettre la dissolution totale du structurant. Une masse de TEOS (Tetra Ethyl Ortho Silicate) est ensuite ajoutées sous agitation pendant 24 h à 35°C. La composition molaire du gel obtenu est 1 TEOS : 0,018 P123 : 3,3 HCl : 187 H_2O . La solution est ensuite transférée en autoclave pour un vieillissement de 36h pour SBA-15 (36) et 48h pour SBA-15 (48) à 140°C. Après vieillissement, le solide est récupéré par filtration, lavage et séchage à 80°C pendant 12h. Le solide est finalement calciné à 600°C sous flux d'air pendant 4h

La Figure II.1 Représente les différentes étapes de la synthèse de ce support.

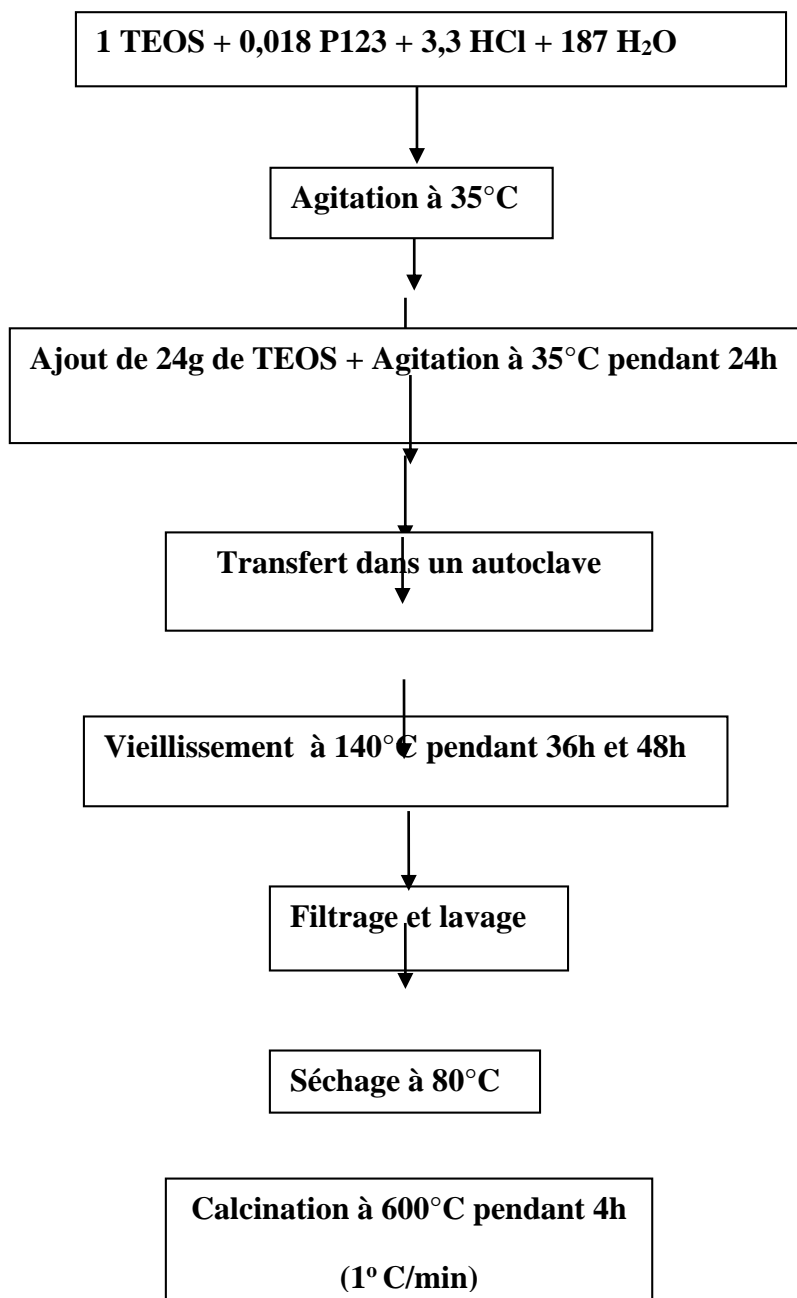


Figure II. 1 : Différentes étapes de préparation du support SBA-15

II.1.2.2. Synthèse de l'alumine

La synthèse de l'alumine est obtenue suivant le protocole de Yuan et al [38]. Dans une synthèse type, une masse m de P123 est dispersées dans de l'éthanol anhydre à température ambiante. Après ajout de l'acide nitrique HNO₃ (67% pds), une quantité (10mmol) d'isopropoxide d'aluminium est ajoutée au mélange. La solution est ensuite maintenue sous agitation pendant 5h, puis transférée à l'étuve à 60°C pour l'évaporation du solvant. Après 2 à

5 jours de séchage on obtient un solide qui est ensuite calciné à 600°C sous flux d'air pendant 5h.

La **Figure. II.2** représente les différentes étapes de la préparation du support Al_2O_3 .

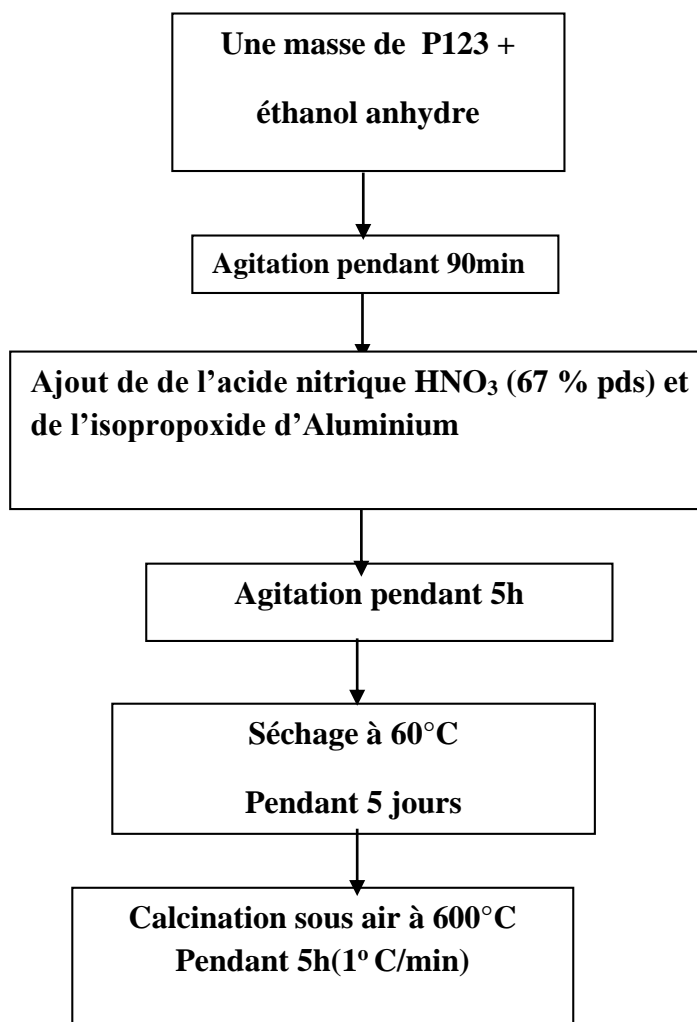


Figure II. 2 : Différentes étapes de préparation du support Al_2O_3

II.1.3. Synthèse des supports mésoporeux modifiés par la méthode d'imprégnation à sec

La synthèse de nos solides mésoporeux modifiés par le nickel par la méthode d'imprégnation à sec est réalisée suivant trois étapes : dissolution des sels précurseurs utilisés, imprégnation du support par le nickel suivi par un séchage et enfin la calcination.

Une masse de précurseur Ni : $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ est dissoute dans un volume d'eau correspondant au volume poreux du support est ajoutée goutte à goutte au support choisi. L'eau est ensuite évaporée par séchage à 110°C pendant 12h à l'étuve. Enfin dans le but

d'éliminer les molécules organiques telles que les nitrates et l'acétylacétonates et d'avoir la structure finale de nos oxydes, nous avons calciné nos solides à 800°C pendant 5h.

L'organigramme suivant représente ces différentes étapes.

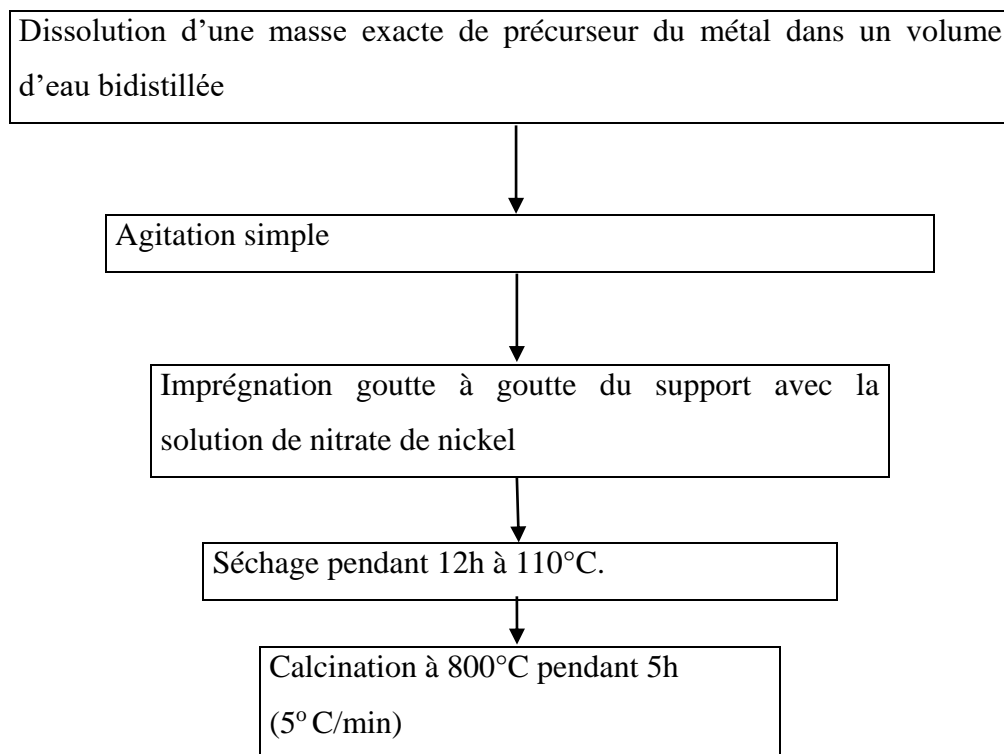


Figure II. 3 : Différentes étapes de synthèse par imprégnation à sec

Les solides synthétisés sont nommés, symbolisés et répertoriés dans le Tableau.II.2 comme suit :

Tableau II.2. Catalyseurs de la série 1

Solides	SBA-15 (36)	SBA-15 (48)	Al ₂ O ₃	Ni-SBA-15 (36)	Ni-SBA-15 (48)	Ni-Al ₂ O ₃
Symbole	SBA(36)	SBA(48)	Al ₂ O ₃	Ni-SBA(36)	Ni-SBA(48)	Ni-Al ₂ O ₃
Temps de vieillissement du support	36h	48h	-	36h	48h	-

II.2. Techniques de caractérisation physico-chimiques

Les solides synthétisés ont été caractérisés par plusieurs techniques à savoir : La diffraction des rayons X (DRX) pour connaître leur structure cristallographique et par

volumétrie d'azote à -196°C (BET-BJH) pour la mesure de la surface spécifique, le diamètre et le volume des pores de ces solides.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristallographique des composés synthétisés est déterminée par diffraction des rayons X. L'identification des phases cristallines présentes se fait à partir de la base de données.



Figure II. 4 : Appareil DRX utilisé

II.2.1.a. Principe

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg (équation II .1) :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \dots \dots \dots (II.1)$$

Avec :

d_{hkl} , distance inter-réticulaire

θ : angle de Bragg (rad)

λ : longueur d'onde du faisceau incident (\AA), dans notre cas, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

n : ordre des raies

II.2.1.b. Conditions d'analyse

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 advance informatisé, équipé d'une anticathode de cuivre (radiation $K\alpha$ (Cu) : $\lambda=1,5406\text{\AA}$).

II.2. 2. Adsorption-désorption d'azote

Les propriétés physiques des échantillons ont été mesurées par physisorption d'azote. Cette méthode permet de mesurer la surface spécifique (méthode BET), la répartition poreuse et le volume poreux (méthode BJH).

II.2. 2.a. Principe

1- Mesure de la surface spécifique

Le principe de cette méthode consiste à adsorber une monocouche d'azote à la surface du solide. La température d'adsorption est la température de l'azote liquide, soit -196°C . La mesure se fait donc aux faibles valeurs de pression relative ($P/P_0 < 0,2$). La surface spécifique est déterminée à partir de la partie linéaire de la courbe BET (Brunauer Emmett Teller).

$$\frac{1}{W \cdot \left(\frac{P}{P_0} - 1\right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \dots \dots \dots \text{(II.2)}$$

Avec :

W : masse adsorbée

W_m : masse adsorbée d'une monocouche

P : pression de l'adsorbat

P_0 : pression d'équilibre liquide-vapeur de l'adsorbat à la température de l'isotherme

C : constante BET, liée à l'énergie d'adsorption de la première couche

2- Mesure de la répartition en taille des pores

La répartition poreuse est obtenue par traitement BJH (Barrett, Joyner, Halenda) de la branche d'adsorption ou de désorption de l'isotherme. A partir de l'équation de Kelvin, et en supposant des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, il est possible de relier le volume adsorbé pour une pression P à un rayon de pore avec l'équation suivante:

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = - \frac{f \cdot V_m \cdot \gamma}{(r_p - t) \cdot R \cdot T} \dots \dots \dots \text{(II.3)}$$

Avec:

f : facteur propre à la forme des pores ($f = 2$ pour un pore cylindrique)

V_m : volume molaire de l'azote liquide ($V_m = 34,67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

γ : tension superficielle de l'azote liquide ($\gamma = 8,88 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$)

r_p : rayon du ménisque

t : épaisseur de la monocouche adsorbée

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue en K

3- Conditions d'analyse

Les mesures de physisorption d'azote sont effectuées avec de l'azote liquide à $T = -196^\circ\text{C}$ sur un appareil Micromeritics ASAP 2420. Avant la mesure, les échantillons sont préalablement dégazés à 250°C pendant une nuit afin d'assurer sur surface propre exempte de molécules physisorbées.

II.3. Spectroscopie UV

La spectroscopie UV est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont déterminé la relation qui existe entre I_0 et I et ils ont pu établir une relation où l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-kLc} \dots\dots\dots (II.4)$$

Avec I_0 intensité de lumière incidente, I intensité après passage à travers la solution, L est la distance traversée par la lumière, C concentration des espèces absorbantes et « k » une constante caractéristique de l'échantillon. On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon CL = -\ln(I / I_0) \dots\dots\dots (II.5)$$

A : absorbance ou densité optique (sans dimension).

L : épaisseur de la cellule de mesure en cm.

C : concentration de la substance à l'équilibre (mol/l).

ϵ : coefficient d'adsorption molaire (1/cm.mol).

I_0 : l'intensité du faisceau de référence.

I : l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif [39]

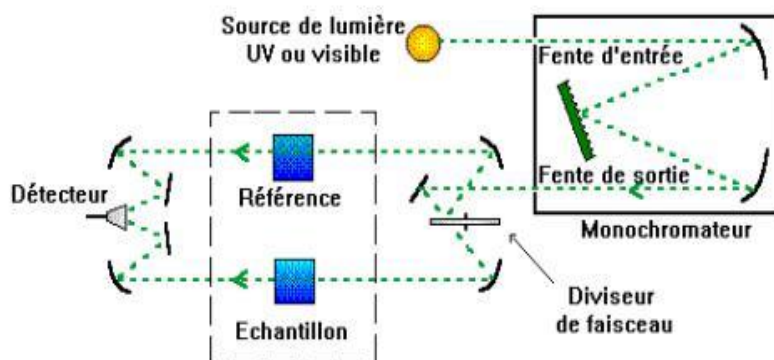


Figure II. 5 : Schéma d'un spectrophotomètre [39]

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre SpectroScan 50 UV-Vis à la longueur d'onde 663 nm, en utilisant des cuves en quartz de 1cm de trajet optique contenant la solution à traiter.



Figure II. 6 : Le spectrophotomètre UTILISÉ

II.3.1 Courbe d'étalonnage

Préparation des solutions aqueuses :

Une série de solutions BM de concentrations entre (1-12 mg/L) est préparé. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV. La mesure de l'absorbance de plusieurs étalons du BM est réalisée pour vérifier la loi de Beer-Lambert. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage (II.7) représentant la densité optique, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C.

Figure II. 7 : Spectre d'absorbance du bleu de méthylène

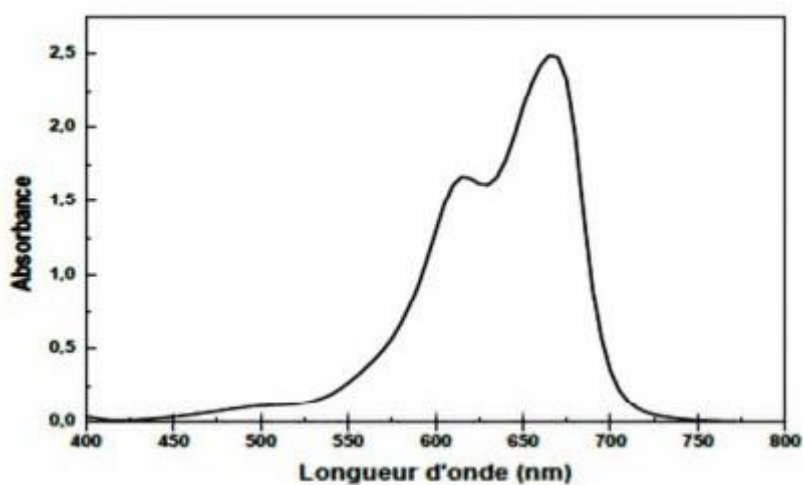


Figure II. 8 : Spectre d'absorbance du bleu de méthylène

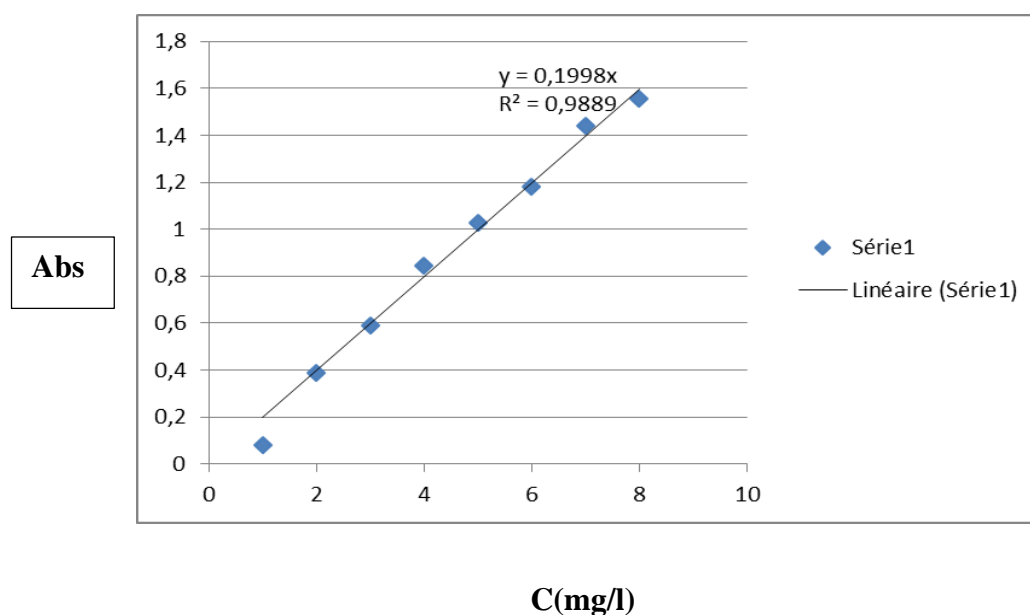


Figure II. 8 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

II.4. Procédures expérimentales utilisé pour l'absorption du BM:

Une solution de 50 ml de polluant organique BM de concentration [2.5 ,5 ,10 et15] ppm avec un pH=11 introduite dans une fiole pendant 3h en présence de 0.03 g des solides adsorbants synthétisés.

* La solution est maintenue sous agitation à 100 tour/min dans un agitateur

*chaque 15 min on prélève une quantité de 1 ,5ml de solution qui sont ensuite centrifugé.

* Enfin les solutions obtenues sont analysées par spectrophotométrie UV/Visible à la longueur d'onde de 663nm dans le but de mesurer l'absorbance et déterminer le taux d'adsorption de Bleu de méthylène.

II.5 pH de Point de Zero Charge (pHp_{zc}) :

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement de pH de la solution ainsi que le pH_{pzc} de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH_{pzc}. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau et leur représentation graphique est sur la figure ci-dessous.

Tableau II. 2 : Point de charge zéro des deux adsorbants.

Adsorbant	pHp _{zc}
SiO ₂	9
Al ₂ O ₃	7.3

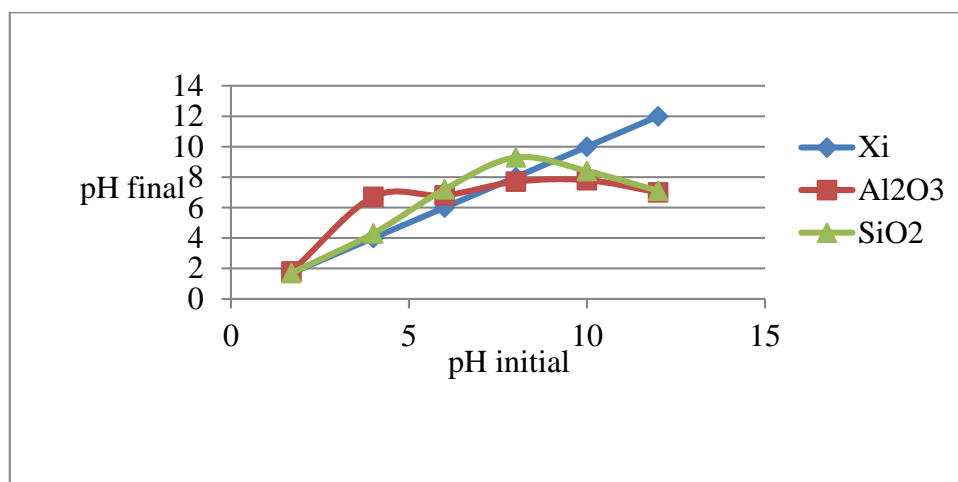


Figure II. 9 : Détermination des points de charge nulle pour les deux adsorbants.

Sur la figure II.9., nous avons tracé l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout d'adsorbant correspond au pH_{PZC} de notre solution.

Le pH_{PZC} est de 7,3 et 9 pour la silice et alumine respectivement

À $pH > pH_{PZC}$ le solide est chargé négativement donc il est basique, l'adsorption est favorisée beaucoup plus pour les substances organiques chargées positivement parce que la surface est chargée négativement. À $pH < pH_{PZC}$ le solide est chargé positivement, l'adsorption est favorisée beaucoup plus sur les substances chargées négativement.

II.6. Calcul des rendements de l'adsorption du BM E(%) :

$$\text{Rendement} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

C_0 = concentration initiale en BM

C_e = concentration à l'équilibre en BM

II.7. Calcul de Q_e

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \text{ (mg/g)}$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre.

V : Volume de la solution

m : masse de l'adsorbant

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus par l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse sur des matériaux mésoporeux (Al_2O_3 et SBA-15).

Avant de vous présenter les résultats obtenus lors de ce procédé, nous avons déterminé quelques caractéristiques physicochimiques des différents matériaux utilisés comme adsorbants.

III.1. Caractérisation physicochimique des catalyseurs

L'ensemble des systèmes synthétisés ont été caractérisés par plusieurs techniques conventionnelles à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), adsorption-désorption de l'azote.

III.1. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.1. figure montre les diffractogrammes des différents solides SBA15, Al_2O_3 , Ni- Al_2O_3 , Ni-SBA-15.

La DRX du support SBA-15, a montré la présence d'un pic large caractéristique de la silice amorphe SiO_2 qui apparaît à 22.3° (JCPD n° 00-039-1425).

Cependant, dans le cas de la silice mésoporeuse modifiée par le nickel Ni-SBA15, des pics caractéristiques de la phase NiO (JCPD n° 03-065-2901) situés à $2\theta = 37.31^\circ$, 43.36° , 62.69° , 75.15° , 79.28° ont été également observé. Ces derniers pics sont également enregistrés sur les diffractogrammes du solide Ni- Al_2O_3 , d'autres pics ont été aussi observés à $2\theta = 19.7^\circ$, 31.9° , 37.5° , 45.5° , 51.7° , 60.5° et 66.5° , qui sont attribués à la phase spinelle NiAl_2O_4 (98-015-7690 ICSD). Ces pics se chevauchent avec ceux de la phase Al_2O_3 .

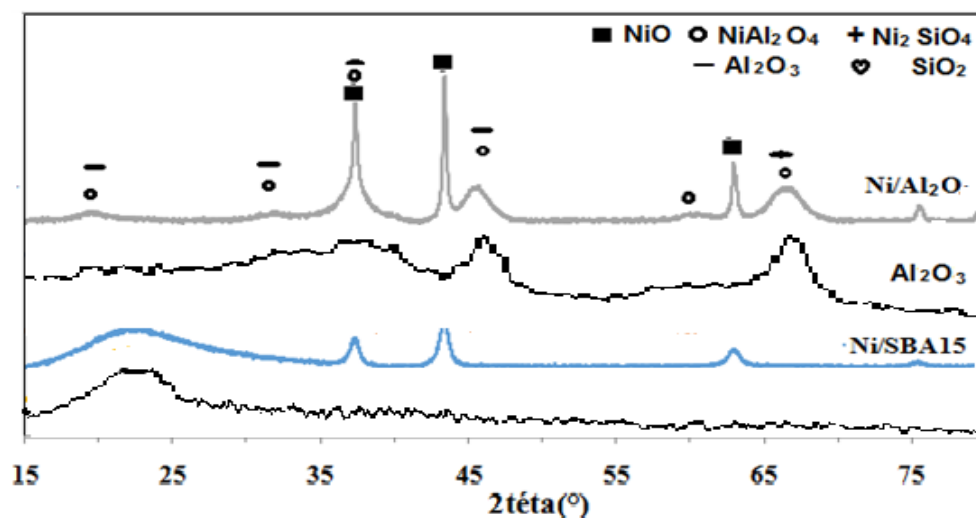


Figure III. 1 : Diffractogrammes des rayons X des solides mésoporeux

III.1.2. Etude des propriétés texturales par la technique d'adsorption-désorption d'azote

Les analyses par physisorption de N₂ ont été réalisées afin de décrire les propriétés texturales des solides mésoporeux modifiés et non modifiés des résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau III.1**.

Par ailleurs, les **figures III.2.A** quant à elles, montreront les isothermes d'adsorption-désorption correspondante obtenue pour les solides utilisés : Al₂O₃, SBA15 Ni-Al₂O₃, Ni-SBA-15.

Les propriétés texturales de nos solides sont présentées dans le **Tableau III.1**.

Tableau III. 1 : Surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des solides

Catalyseur	Surface spécifique Sp (m ² /g)	Volume poreux Vp (cm ³ /g)	Diamètre des pores Dp (nm)
SBA15 (48)	549	1.17	7.3
Ni-SBA (48)	383	0.9	6.4
SBA15 (36)	305	1.42	9
Ni-SBA(36)	255	0.7	8.6
Al ₂ O ₃	224	0.4	6
Ni-Al ₂ O ₃	131	0.25	8

D'après le tableau ci-dessus on remarque que les surfaces spécifiques sont très élevées pour les solides contenant SBA-15 et sont plus faible pour ceux contenant Al₂O₃. Pour les solides SBA-15, on remarque que les surfaces spécifiques augmentent considérablement avec le temps de vieillissement. Après modification par le nickel dans les mésopores, une réduction significative du volume des pores et diminution significative de la surface spécifique et de volume moyen des pores de nos solides est probablement due au blocage partiel des pores par le nickel et à la destruction des petits mésopores [40-41]. La diminution visible de la surface spécifique et le volume des pores dans le cas des solides Ni-Al₂O₃ sont moins significatifs dans le cas de Ni-SBA-15. De plus, comparé au support mésoporeux SBA-15, la taille moyenne des pores a légèrement diminuée.

La **Figure III.2** montre les isothermes d'adsorption–désorption obtenues pour les solides synthétisés. Une hystérésis bien définie avec une boucle caractéristique des isothermes de type IV selon la classification UICPA [41-42] a été obtenue pour l'ensemble des solides synthétisés. Cela indique que ces derniers sont mésoporeux. L'isotherme correspondant à Al_2O_3 est de type intermédiaire caractérisé par une légère augmentation du volume.

Par ailleurs, le $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ obtenu après imprégnation du support ne présente pas d'isotherme de type intermédiaire indiquant un seul type de pore.

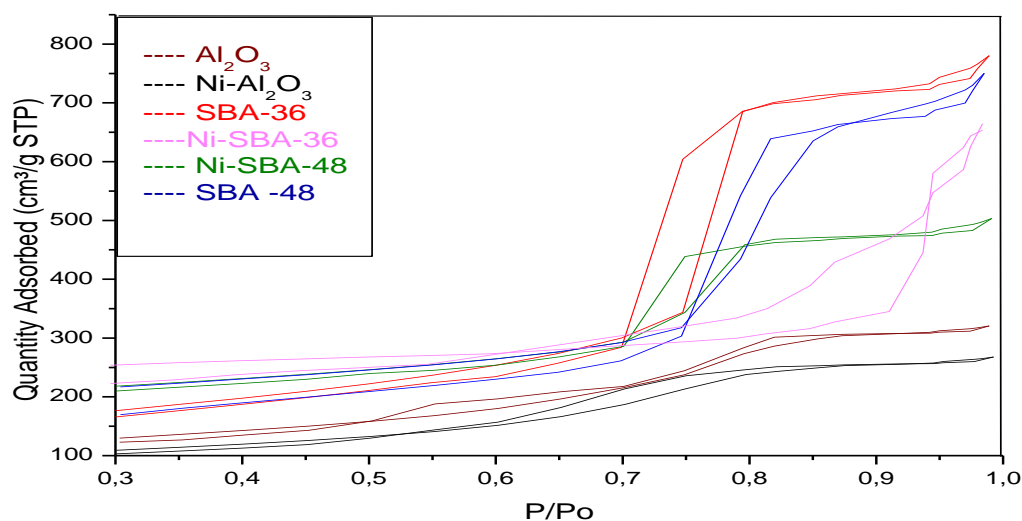


Figure III. 2 : Les isothermes d'adsorption–désorption obtenues pour les solides: $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/SBA15 , SBA15 et Al_2O_3

III.2. Adsorption du BM :

III.2.1. Adsorption du BM sur l'alumine Al_2O_3 et la silice SiO_2 industrielles :

III.2.1.1. Effet de paramètres d'adsorption sur le taux d'extraction de BM :

Cette partie consiste en l'étude préliminaire afin d'optimiser les paramètres d'adsorption. Dans la partie suivante nous présentons les résultats de l'élimination du bleu de méthylène par les différents matériaux mésoporeux synthétisés.

Les expériences sont réalisées en réacteur fermé, à la température ambiante et sous agitation constante pendant un temps fixe. Une masse m (g) de matériau est mise en suspension par agitation dans un volume ($V=50\text{ml}$) d'une solution de colorant textile Bleu de méthylène à la

concentration C_i (mg/l). Après le temps fixé d'agitation, la suspension est centrifugée et le centrifugat est analysé par spectrophotométrie visible.

III.2.1.2. Effet de la concentration de BM :

L'effet de la concentration de BM sur l'adsorption par SiO_2 industrielle a été étudié en variant la concentration initial de 2.5 à 15 ppm, en présence de 0.01 g /50 ml d'adsorbant dans la solution avec un temps de contact de 3h et une vitesse d'agitation 100 tours/min à une température ambiante de laboratoire et $\text{PH}=11$, les résultats sont présentés sur la figure(III.3)

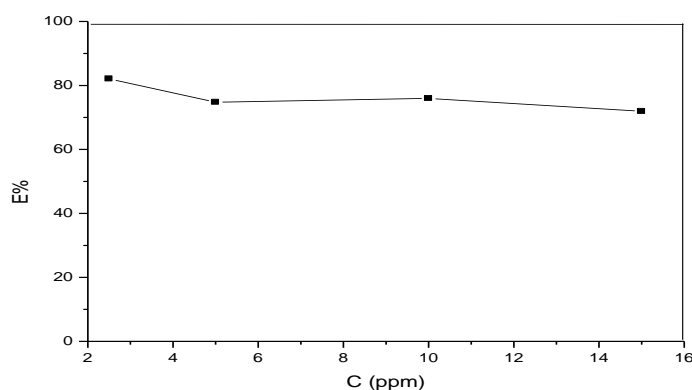


Figure III. 3 : Effet de la concentration de BM sur le taux d'adsorption sur SiO_2 industrielle
 $C=2.5, 5, 10$ et 15ppm ; $\text{PH}=11$; $m=0.01\text{g}$

La figure (III.3) montre que le rendement d'adsorption du colorant est de 83% pour une concentration de 2.5 ppm puis il diminue jusqu'à 73% pour une concentration de 15 ppm.

Ce résultat montre que plus la concentration augmente, le rendement diminue et commence à se stabiliser. Le meilleur résultat est obtenu pour une concentration de 2.5 ppm, ce pourcentage sera retenu pour le reste de notre travail.

III.2.1.3. Effet du pH pour SiO_2 :

Le pH est l'un des paramètres influençant l'adsorption. L'étude a été effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 11 pour une masse de 0.01 g de la silice industrielle et de concentration 2.5 ppm de BM. Pendant 3h d'agitation à une vitesse de 100 tr/min. Le pH est ajusté par des solutions de NaOH et HCl à 0.1M. Les résultats obtenus par cette étude sont illustrés sur la figure III.4

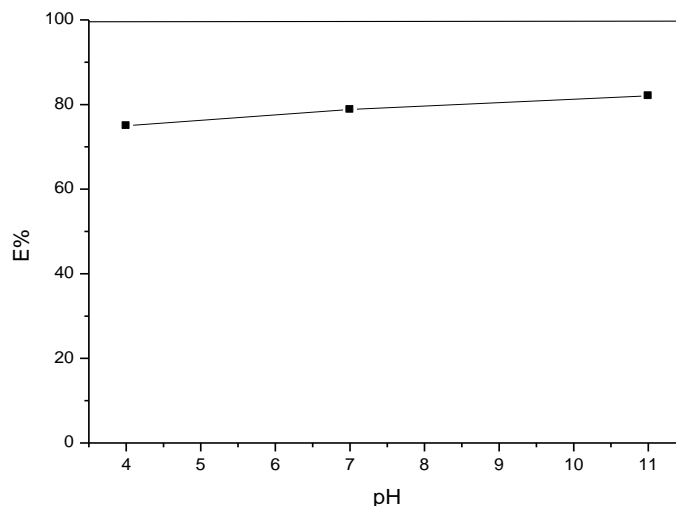


Figure III. 4 : Effet du pH sur le taux d'extraction du BM ; pH= 4, 7 et 11 ; m=0.01g ;
C=2.5ppm.

La figure III.4 montre que la quantité de BM adsorbée augmente avec l'augmentation de pH. La vitesse de d'adsorption atteint 80% À pH= 11. Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour les adsorbants utilisés.

La charge de surface d'un adsorbant, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu.

À un pH=11 supérieur à pH_{ZPC} ($pH_{ZPC}=7.3$), la charge à la surface d'adsorbant est négative, ce qui provoque une plus forte attraction électrostatique de colorant cationique, conduisant à une augmentation de l'adsorption de bleu de méthylène [43] Une baisse a été observée à pH = 4 et, qui peut être expliqué par le fait qu'à des valeurs de pH faibles, il y a une répulsion électrostatique entre les cations et la surface de biosorbant chargés positivement. Lorsque le pH augmente, le cation BM peut remplacer les ions à la surface de biosorbant, conduisant à une augmentation de l'adsorption par le mécanisme d'échange d'ions [43].

Le pH de la solution pH = 11 sera retenue pour le reste de notre étude.

III.2.1.4. Effet de la masse de SiO₂ :

Dans le processus d'adsorption la détermination de la masse optimale est un paramètre important, car il peut affecter le rendement d'adsorption.

Une série d'expériences a été réalisée en faisant varier la quantité de solide SiO_2 ($m=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05\text{g}$) à $\text{pH}=11$ et concentration 2.5ppm . Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.5.

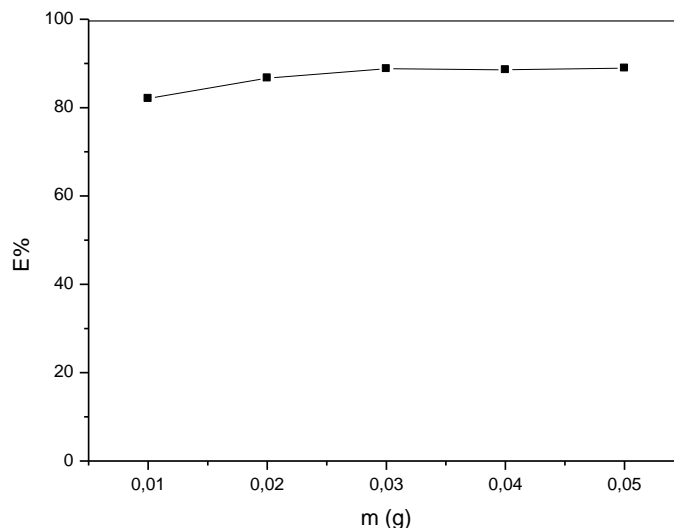


Figure III. 5 : Effet de la masse de SiO_2 sur le taux d'extraction de BM

$m=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05\text{g}$, $\text{pH}=11$; $C=2.5\text{ppm}$

La figure (III.5) représente l'effet de la masse de SiO_2 sur le rendement d'adsorption de BM. Les résultats obtenus montrent que le rendement d'adsorption de BM augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant pour atteindre 83% d'élimination pour la masse de 0.03g d'adsorbant puis tend à se stabiliser à des masses supérieures. Ce résultat pourrait être attribué à l'augmentation de la surface de contact et donc à une plus grande disponibilité des sites de contact.

La masse de 0.03g d'adsorbant sera retenue pour le reste de notre étude.

III.2.1.5. Adsorption du BM sur l'alumine industrielle $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

Après optimisation des paramètres d'adsorption nous avons opté pour les paramètres suivants pour la suite de notre étude : $C=2.5\text{ppm}$; $\text{pH}=11$ et $m=0.03\text{g}$.

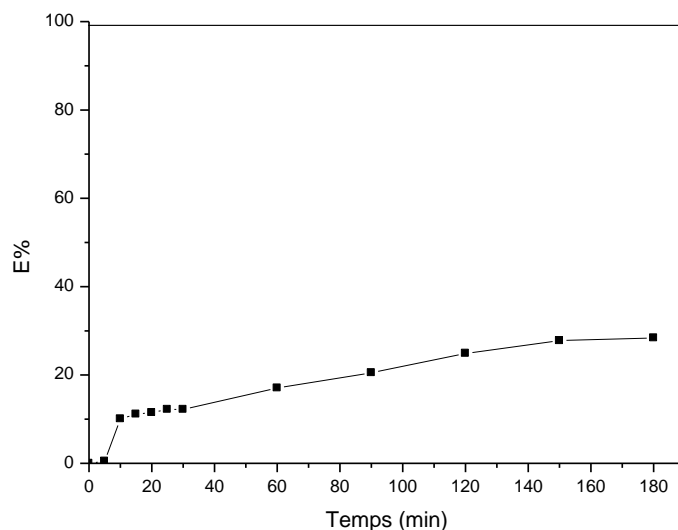


Figure III. 6 : Adsorption du BM sur l'alumine industrielle γ -Al₂O₃ : C=2.5ppm ; m=0.03g et pH=11

La figure III.6 montre les résultats obtenus par l'étude de l'adsorption du BM sur l'alumine montre un taux d'extraction de BM faible comparé à celui obtenu par le SiO₂. Ce résultat peut être attribué à la grande surface spécifique de SiO₂ (plus de sites actifs) comparée à celle de Al₂O₃. Les résultats obtenus par cette étude sur l'adsorption du BM sur SiO₂ et Al₂O₃ industrielles seront comparés à l'adsorption du BM sur la silice et l'alumine mésoporeuses (SBA15 et Al₂O₃) respectivement.

III.2.2 Etude de l'adsorption du BM sur les solides mésoporeux :

III.2.2.1 Etude de l'adsorption du BM sur la silice SBA-15 et l'alumine Al₂O₃ mésoporeuses :

La porosité d'un matériau est un paramètre important pour optimiser l'adsorption des molécules. Une bonne distribution des pores avec une porosité contrôlée peut contribuer à l'amélioration de taux d'extraction des molécules polluante, pour cela nous avons synthétisé des matériaux mésoporeux à base de silice SBA-15 et d'alumine Al₂O₃. Une étude comparative entre les solides synthétisés et les solides industriels à été réalisé afin de voir l'effet de la porosité sur la capacité d'adsorption de nos matériaux. L'étude a été effectuée pour une valeur de pH=11, une masse de 0.03 g de solide et de concentration 2.5 ppm de BM avec 3h d'agitation à une vitesse de 100 tr/min. Les résultats obtenus par cette étude sont illustrés sur la figure III.7

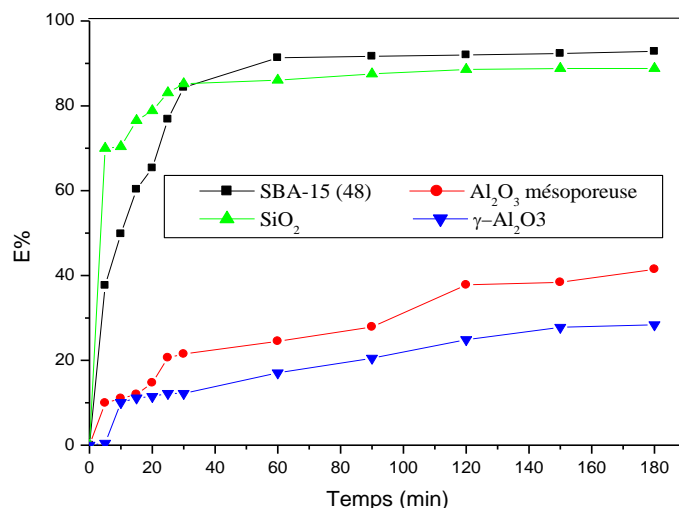


Figure III. 7 : Etude de l'adsorption du BM sur la silice SBA-15 et l'alumine Al₂O₃ mésoporeuses : m=0.03g ; pH=11 et C=2.5ppm

Les courbes représentées sur la **figure (III.7)**, nous montrent que la cinétique d'adsorption du colorant sur la silice et l'alumine mésoporeuses est relativement rapide. Le maximum d'adsorption est atteint au bout de 60 minutes de contact, avec une quantité d'adsorption de l'ordre de 93% pour le matériau SBA-15. Après ce temps, la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbé.

D'après la figure (III.7), on constate que le rendement d'adsorption est plus grand pour le solide SBA15(48) de 93 % puis le SiO₂ de 88 %. Par contre, un rendement d'adsorption relativement faible est obtenu pour le Al₂O₃ mésoporeuse (E=40 %) et γAl₂O₃ (E=29 %). Le meilleur résultat est obtenu pour le solide SBA-15. Ce résultat peut être attribué à la grande surface spécifique de SBA-15 et à la taille et la distribution des pores.

III.2.2.2 Etude l'effet la modification de la silice SBA-15 et l'alumine Al₂O₃ mésoporeuses par un ajout cationique (le nickel) sur l'adsorption du BM :

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de l'ajout de nickel sur l'adsorption par modification de la silice SBA-15 et l'alumine mésoporeuse par l'ajout de nickel. On fixe le pH=11, la masse de 0.03g de solide et de 2.5 ppm de concentration en agitant pendant 3h à une vitesse de 100 tr/min. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.8.

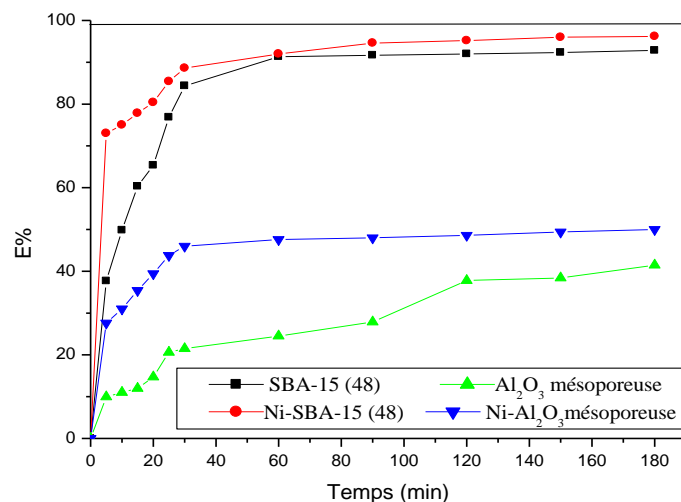


Figure III. 8 : Etude l'effet de la modification de la silice SBA-15 et l'alumine Al_2O_3 mésoporeuses par un ajout cationique (le nickel) sur l'adsorption du BM : $m=0.03g$; $C=2.5ppm$; $pH=11$.

Les résultats obtenus représentés dans la figure III.8. Montrent qu'après l'ajout de nickel le rendement d'adsorption augmente pour passer de 93% pour SBA15 (48) à 98% pour Ni-SBA15(48), et de 38% pour Al_2O_3 mésoporeuse à 59% pour Ni- Al_2O_3 mésoporeuse. Le métal Ni influe sur la capacité d'adsorption du colorant.

En effet la modification des supports mésoporeux par le Ni de transitions permet d'améliorer ses caractéristiques physico-chimiques.

III.2.2.3 Etude de l'effet du temps de vieillissement de la silice mésoporeuses SBA-15 et Ni-SBA-15 sur l'adsorption du BM :

Le temps de vieillissement joue un rôle important sur les propriétés texturale et structurale du solide SBA-15 et par conséquent, il influence sur l'adsorption du BM.

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de vieillissement du support pour le SBA-15 et Ni-SBA-15 (le temps de vieillissement est de 36h (SBA (36)) et 48 h (SBA (48)) pour un $pH=11$, une masse de 0.03g, une concentration de 2.5 ppm avec un temps d'agitation de 3h et une vitesse de 100 tr/min. Les résultats sont représentés dans la figure (III.9) ci-dessous.

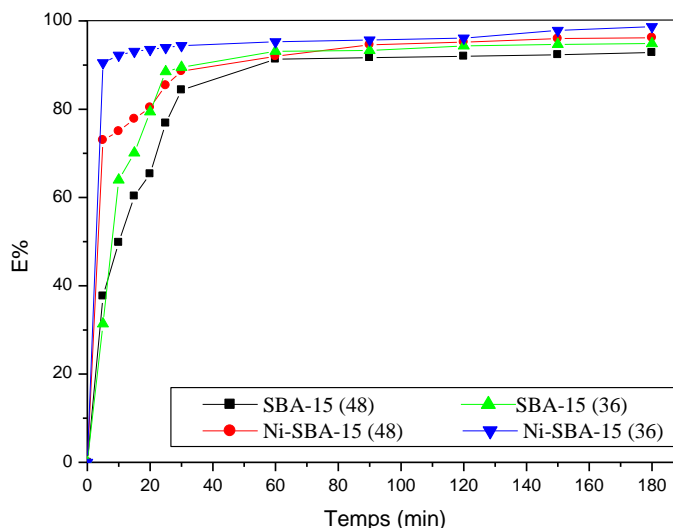


Figure III. 9 : Etude de l'effet du temps de vieillissement de la silice mésoporeuses SBA-15 sur l'adsorption du BM : $m=0.03g$; $pH=11$ et $C=2.5ppm$; temps de vieillissement=36h (SBA (36)) et 48h (SBA 48))

D'après la figure (III.9) il est clair que le rendement d'adsorption de BM est plus grand pour les solides adsorbants avec un temps de vieillissement de 36h. Le rendement passe de 92.83% pour SBA15(48) et 96.2% pour Ni-SBA15(48) jusqu'à 94.854% pour SBA15(36) et 98.707 % pour Ni-SBA15(36).

Le rendement élevé obtenu pour un temps de vieillissement de 36h est probablement dû à la taille des particules qui est plus grande et une meilleure distribution des pores. La taille des pores diminue avec l'augmentation du temps de vieillissement. L'augmentation de la taille des particules permet aux molécules du colorant une meilleure accessibilité aux pores.

III.2.2.3.1 Effet du pH sur NI-SBA (36) :

Le pH des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbé. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbant et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Dans notre étude, nous avons étudié l'adsorption du BM sur le solide mésoporeux Ni-SBA-15(36) à des valeurs de pH différentes pour la même concentrations de 2.5 ppm et une

masse de 0.03g de l'adsorbant avec agitation pendant 3h à une vitesse de 100 tr/ min. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure III.10.

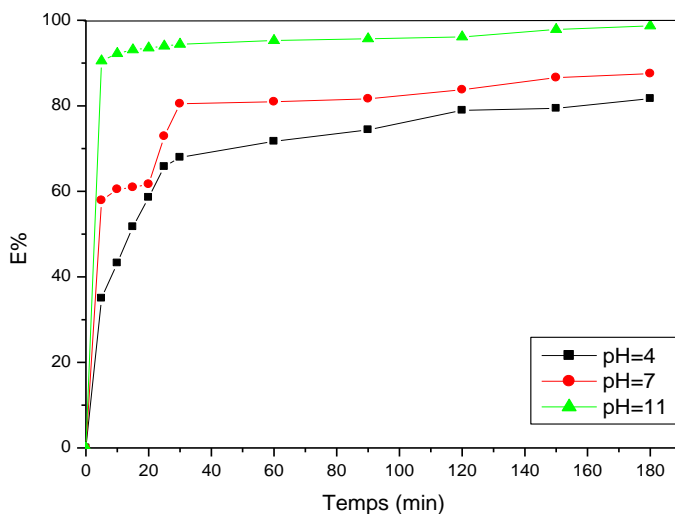


Figure III. 10 : Effet du pH sur Ni-SBA (36) : m=0.03g ; pH=4, 7 et11 et C=2.5ppm

Les résultats présentés sur la figure (III.10) montre que la quantités adsorbée augmente avec l'augmentation du pH de la solution utilisée. Le taux d'adsorption de BM passe de 98.70% pour pH=11 à 87.529% et 81.693% pour pH=7 et pH=4 respectivement. Lorsque le pH est grand (milieu basique), les résultats peuvent être expliqués par la surface qui est chargé négativement (présence des OH^-) ce qui favorise la force électrostatique entre les actions de BM et la surface du solide. Par contre, quand le pH diminue (milieu acide), la surface est chargée positivement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les actions de BM et la surface de l'adsorbant.

III.2.2.3.2 Effet de la masse de NI-SBA (36)

La masse de l'adsorbant est un facteur très important influençant l'adsorption du colorant.

Dans cette étude, nous fixons le pH de la solution pH =11 à une concentration de 2.5 ppm de BM pendant 3h d'agitation et une vitesse de 100 tr/min en faisant varier la masse de solide. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.11

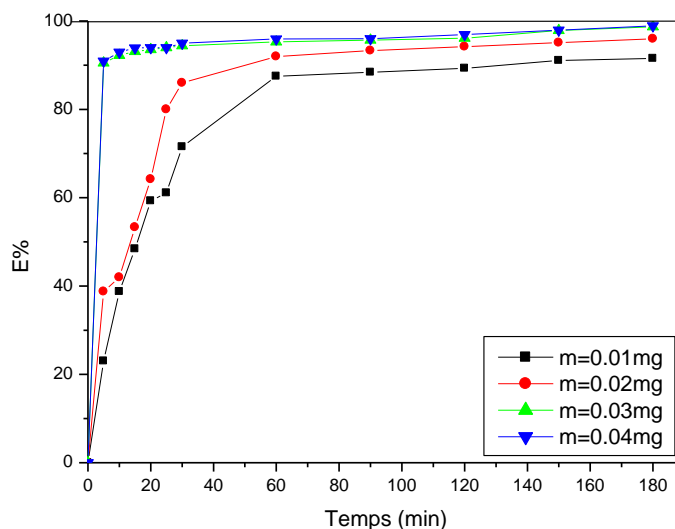


Figure III. 11 : Effet de la masse de Ni-SBA (36) : $m=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ g ; $\text{pH}=11$ et $C=2.5\text{ppm}$

La figure III 11. Montre que le rendement d'adsorption du colorant augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à l'élimination presque totale de la solution de colorant ($E=98.907\%$). Ce résultat pourrait être attribué à l'augmentation de la surface de contact et donc à une grande disponibilité des sites de contact.

III.2.2.3.3 Effet de la température :

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons suivie l'impact de la température sur l'adsorption du BM sur Ni-SBA (36).

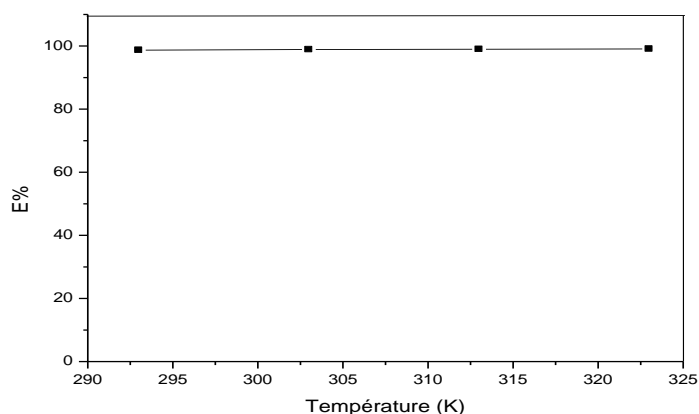


Figure III. 12 : Effet de la température pour Ni-SBA (36) : $m=0.03\text{g}$; $\text{pH}=11$ et $C=2.5\text{ppm}$ et $T=293,303,313$ et 323 K

La figure (III.13) représente la variation de la quantité maximale adsorbée du BM par nos solides, Selon cette figure, observe que la quantité adsorbée du BM augmente légèrement avec la température ce qui reflète la nature endothermique de l'adsorption.

On observe que la température a un effet positif sur l'adsorption du colorant BM. Une augmentation de température améliore la capacité d'adsorption du colorant par le Ni-SBA (36) ce qui indique une nature endothermique d'adsorption. L'effet de la température sur l'adsorption des colorants cationiques a été étudié dans de nombreux travaux dont la plupart ont noté une influence positive de la température sur la capacité d'adsorption de la silice [44,45]. Puisque l'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes des particules adsorbantes en diminuant la viscosité de la solution. La capacité d'adsorption du BM a été améliorée.

III.3 Isothermes d'adsorption

Dans le but de compléter l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la silice mésoporeuse SBA15 (36), nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à température ambiante. D'une manière générale, les isothermes d'adsorption traitent la distribution des molécules de l'adsorbat entre la solution et la surface du matériau adsorbant. Ce partage obéit à des relations précises qui représentent la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'équilibre.

Type d'isotherme d'adsorption

Afin de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité du colorant adsorbé à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre.

L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur la figure (III.14)

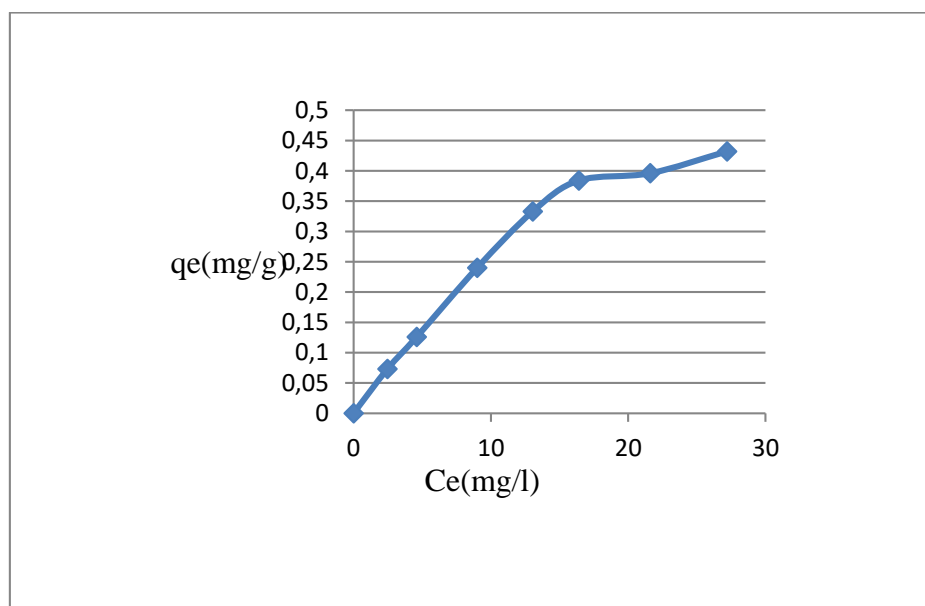


Figure III. 13 : Isotherme d'adsorption Ni-SBA15 (Ph=11 ;m=0.03g ;c=2.5ppm ;v=50ml)

D'après ce graphe nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec l'augmentation la concentration initiale de Ni-SBA15. C'est un isotherme de type I de la classification de Langmuir.

III.4 Modélisation des isothermes d'adsorption :

Cette partie traite la modélisation des résultats d'adsorption en système batch du BM sur Ni-SBA15(36). Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

III.4.1 Modèle de Langmuir :

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire ($C_e/q_e = f(C_e)$) est représentée sur les figures III.15

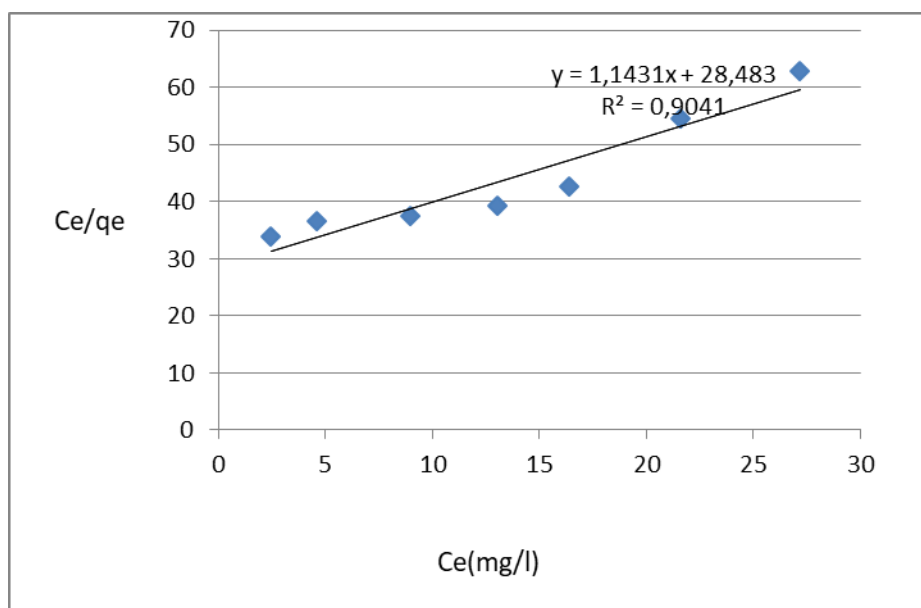


Figure III. 14 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir .

Le tracé de l'équation de Langmuir $Ce/qe = f(Ce)$ a montré une bonne corrélation avec l'isotherme de Langmuir. Les différentes valeurs des constantes et des coefficients de corrélations de l'isotherme d'adsorption sont regroupées dans le tableau (III.2).

Ces résultats accréditent l'hypothèse d'une adsorption sur des sites éloignés les uns des autres par des distances permettant à cette adsorption de suivre le modèle d'indépendance des sites d'adsorption de Langmuir.

La pente	R^2
1.1431	0.9041

Tableau III.2 : Constantes et coefficient de corrélations de l'isotherme de Langmuir.

III.4.2 Modèle de Freundlich :

La modélisation de la cinétique d'imprégnation par le modèle de Freundlich est représentée sur la figure (III.15) ($\ln(qe) = f(\ln(Ce))$).

D'après cette figure, ce modèle est applicable puisqu'elle nous donne une bonne linéarité ($R^2 = 0.955$). La pente (n) de cette droite est de l'ordre de 0.8271, elle est inférieure à 1. Ce qui nous a permis de conclure que l'adsorption du BM sur Ni-SBA15 est favorable.

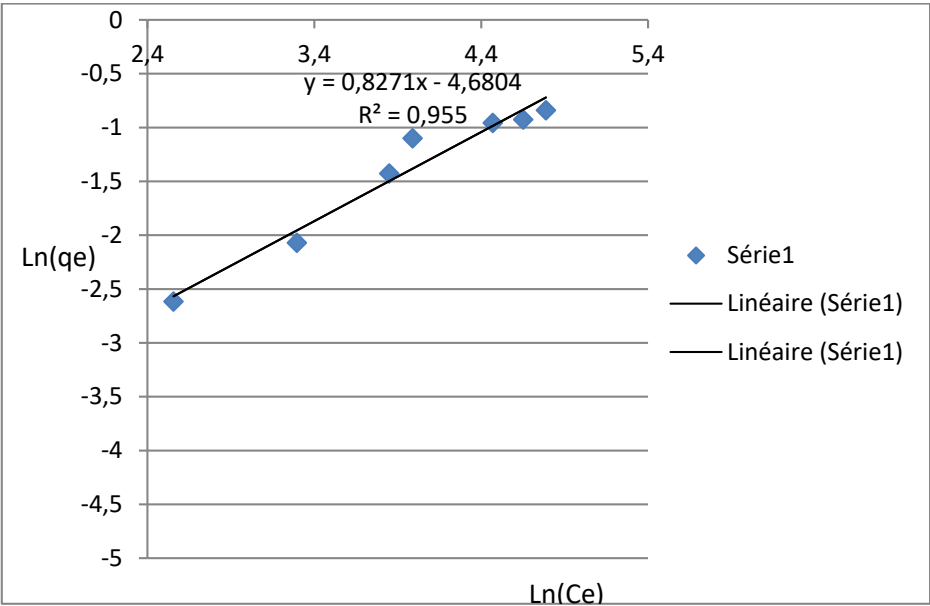


Figure III. 15 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'étude de phénomène d'adsorption du BM sur la silice et l'alumine synthétisés pour formés des solides mésoporeux. La formation de ces matériaux a été confirmée par les différentes caractérisations physico-chimiques, à savoir : DRX et BET.

➤ Après avoir fait une étude préliminaire sur la silice et alumine industrielle en variant la température, la masse et le pH, les paramètres suivants ont été fixés pour continuer la suite de notre étude : pH=11, m= 0.03g et c=2.5ppm.

➤ L'étude comparative sur l'adsorption du BM sur SiO₂ et Al₂O₃ avec la silice et l'alumine mésoporeuses (SBA15 (48) et Al₂O₃) respectivement a montré que le maximum d'adsorption est atteint au bout de 60 minutes de contact. Le meilleur taux d'adsorption est obtenu pour SBA-15(48) avec une quantité d'adsorption de l'ordre de 93%.

➤ L'ajout de nickel aux matériaux mésoporeux augmente le rendement d'adsorption de BM pour passer de 93% pour SBA15 (48) à 98% pour Ni-SBA15(48), et de 38% pour Al₂O₃ mésoporeuse à 59% pour Ni-Al₂O₃ mésoporeuse. En effet, la modification des supports mésoporeux par le Ni permet d'améliorer ses caractéristiques physico-chimiques.

➤ L'étude de l'effet du temps de vieillissement montre que ce dernier joue un rôle très important. Le rendement d'adsorption de BM est plus grand pour les solides adsorbants avec un temps de vieillissement de 36h et atteint 98.7% de taux de dégradation pour Ni-SBA15(36). Ce résultat est attribué à la taille des particules qui est plus grande et une meilleure distribution des pores de ce matériau adsorbant.

➤ La quantité de BM adsorbée augmente avec l'augmentation du pH de la solution utilisée. Le taux de dégradation de BM passe de 98.70% pour pH=11 à 87.53% et 81.69% pour pH=7 et pH=4 respectivement. Les résultats peuvent être expliqués par la charge négative à la surface (à pH > p_H_{pzc}) qui favorise la force électrostatique entre les cations de BM et la surface du solide.

➤ Le rendement d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Ce résultat est attribué à l'augmentation de la surface de contact et donc à une grande disponibilité des sites de contact.

➤ Une augmentation de température améliore la capacité d'adsorption du colorant par le Ni-SBA (36) ce qui indique une nature endothermique d'adsorption. L'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules vers les pores internes des particules adsorbantes.

Références bibliographiques

[1] : Z. Tousova, et all, European demonstration program on the effect-based and chemical identification and monitoring of organic pollutants in European surface waters, Science of The Total Environment, 601-602 (2017) 1849-1868.

[2] : SEKKIOU HOUSSEYN Thème :Synthèse de matériaux mesoporeux dopes au cuivre et effet de leur greffage par le TMCS sur l'activité dans l'hydroxylation du Phenol.

[3] :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.

[4] :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.

[5] :M.J. Temkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, Acta Physiochim. URSS 12 (1940), P217–222.

[6] :C. L. Coz , Progrès en Dermato-Allergologie,Strasbourg2010, Groupe d'études et de recherche en dermato-allergologie,75006 Paris, P336.

[7] :J. Lederer. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewearts, Malone S.A. Edition (1986).

[8] :A.Meyer, J.Deiana, A.Bernard, Cours de microbiologie générale, collection biosciences et technologie ,2ème édition, 2004.

[9] : N.Hygis, Hygiène hospitalière, Presse universitaires de Lyon, 1998.

[10] : D.Surdin, d'Encyclopædia Universalis, © 2012, France.

[11] : Brevet APG-RCC : PCT / FR 99 / 00748 du 31 mars 1999.

[12] :<http://www.ecotintes.com/fr/content/quels-sont-les-colorants-azoiques>, May 12th 2012.

[13] : J.P.Lepoittevin, C.Le Coz, Progrès en Dermato-allergologie, chimie des colorants vestimentaire, ©John Libbey Lyon 1999, P132-133.

[14] :J.J. Donzé, Colorants textiles,© Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physicochimiques, Éditeur Encyclopædia universalis France ,K 350 – 2, K 350 – 6, 10 janv1988.

[15] : M .Maes, Les résidus industriels, Edition emeted, Paris ,1992.

[16] :C.H. Meystre, Contribution a l'étude des naphtols AS, Thèse présentée a l'école polytechnique Federale Zurich pour l'obtention du Crade de docteur des sciences techniques , Paris Jouve & C»e, Éditeur 15 Rue racine 1936.

[17] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu_de_m%C3%A9thyl%C3%A8ne, le22 janvier 2012 à 06:00.

[18]: M. Lecomte, Bleu Azur, Cercle des Mycologues du Luxembourg belge asbl (M.L.B, rue des Peupliers), 10, B-6840 NEUFCHATEAU.

[19] : Volkan Eskizeybek, Fahriye Sarı, Handan Gulce, Ahmet Gulce, Ahmet Avci, 2012. Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations, Applied Catalysis B: Environmental 119– 120 (2012) 197–206.

[20] : <http://www.aquabase.org/articles/html.php3/bleumethylene=612.html>, Par massv83, le Samedi 15 Janvier 2005 (mis à jour le Mercredi 14 Février 2007 13:34).

[21] : B.Bestani a, N.Benderdouche a, B.Benstaali b , M .Belhakem a, Addou a,"Metylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant ", Bioresource Technologie ,2008, 99:8441-8444.

[22] : Bahia MEROUFEL T H È S E pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine Spécialité : Sciences du Bois et des Fibres Présentée par Bahia MEROUFEL Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Caltropis procera et Noyaux de dattes

[23] : AGNANE DAOUADI et FOUNAS Procédés Thème : Elimination du bleu de méthylène en phase aqueuse sur des solides de type aluminosilicates poreux (zéolithes et argile).

[24] : ZEMOURI. K et ZOUGAGH. D, Etude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les coquilles de noix de coco, Mémoire master, Université Abderrahmane MIRA de Bejaia. (2019).

[25] :M. Ugurlu, « Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite », Microporous and Mesoporous Materials (2008).

[26] :N. BOUGDAH, ETUDE DE L'ADSORPTION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES SUR LA BENTONITE, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55, Skikda, 17-18-39,(2007).

[27] : BOUALLA.Net BENZIANE.A, Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran, Article.

[28] : W.J.Weber.B.M Vanvliet,In.Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase,Ed.I.H.Suffet,M.J.Mc cuive1

[29] :HADDOUM ZAHIRA MAUCHE OUASSILA Mémoire pour l'obtention du diplôme de Magister option Génie Chimique Thème : Adsorption de phénol sur les mésoporeux LaNiO₃/SBA15.

[30] :H. Y. Erbil, Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, Blackwell Publishing, 2006, p: 294-295.

[31]: Tsair-Fuh Lin, Jun-Kun Wu, Adsorption of Arsenite and Arsenate within Activated Alumina Grains: Equilibrium and Kinetics [archive], Water Research, vol. 35(8), p. 2049–2057.

[32]: Amy B. Pangborn, Michael A. Giardello, Robert H. Grubbs, Robert K. Rosen et Francis J. Timmers, Safe and Convenient Procedure for Solvent Purification [archive], Organometallics, 1996, vol. 15(5), p. 1518-1520.

[33] : BOUYAHIA Fatiha mémoire Pour l'obtention du diplôme de Magister en chimie Thème : Synthèse et modification d'un matériau mésoporeux type MCM-48 ; Application à l'adsorption d'un polluant organique

[34] : Lauwerys R. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3e édition, Masson, Paris. (1990).

[35] :D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D.

Stucky, Science 279 (1998) 548.

[36] : P.D. Yang, D.Y. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Chem. Mater, 11 (1999) 2813.

[37] : V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, Micro. Meso. Mater, 125 (2009) 170

[38] : J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann, Chem. Mater, 19 (2006) 4151.

[39] : Q. Yuan, A.X. Yin, C. Luo, L.D. Sun, Y.W. Zhang, W.T. Duan, H.C. Liu, C.H. Yan,

J.Am. Chem. Soc , 130 (2008) 3465

[40] : Mena Nacira Mémoire de fin d'études En vue de l'obtention du diplôme de Master II En Génie des procédés Option : Génie Chimique Thème :Dégradation photocatalytique des molécules Organiques sur des photocatalyseurs a base des pérovskites.

[41]:QingxiangMa ,Yunxing Han, Qinhong Wei, ShengeneMakpal, Xinhua Gao, Jianli Zhang,Tian-sheng Zhao,Journal of CO₂ Utilization 35 (2020) 288–297

[42] :Fu Y, Wu Y, Cai W, Yue B, He H Sci China 58(2015)148-155

[43]:Morris SM, Fulvio PF, Jaroniec J Am Chem Soc130 M (2008)15210-15216

[44] :A. Seco, P. Marzal and C. Gabaldon, Study of the Adsorption of Cd and Zn onto an Activated Carbon: Influence on pH, Cation Concentration, and Adsorbent Concentration, *J Separation Scie and Techn*, 34 (1999) 1577-1593.

[45]:Almeida CAP, Debacher NA, Downs AJ, Cottet L, Mello CAD: Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 2009;332:46-53.

[46]:Gürses A, Doğar ç, Yalçın M, Açıkyıldız M, Bayrak R, Karaca S: The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials* 2006;131:217-228.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de phénomène d'adsorption du BM sur la silice et l'alumine synthétisés pour formés des solides mésoporeux. La formation de ces matériaux a été confirmée par les différentes caractérisations physico-chimiques, à savoir : DRX et BET.

Le meilleur taux d'adsorption est obtenu pour le solide SBA-15 comparé à SiO₂. L'ajout de nickel aux matériaux mésoporeux augmente le rendement d'adsorption de BM. L'effet du temps de vieillissement joue un rôle très important.

Les paramètres suivants : PH, la masse et la concentration ont une influence importante pour augmenter le rendement d'élimination de BM.

Mots Clés : BM, adsorption, mésoporeux

Abstract

The objective of this work is the study of BM adsorption phenomenon on silica and synthesized alumina for trained mesoporous solids. The formation of these materials has been confirmed by the different physico-chemical characterizations, namely: DRX and BET.

The best adsorption rate is obtained for the SBA-15 solid compared to SiO₂. The addition of nickel to mesoporous materials increases the adsorption yield of BM. The effect of aging time plays a very important role.

The following parameters: pH, mass and concentration have an important influence to increase BM removal efficiency.

Key words : BM, adsorption, mesoporous